

公告本

附件 2a :第 87109258 號專利申請案中文說明書修正頁

民國 90 年 1 月修正

申請日期	87 年 6 月 10 日
案 號	87109258
類 別	C08K 5/37

1.30. A4
C4

498096.

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	包含包覆型硫醇之穩定劑組成物及包含該穩定劑組成物之聚合物組成物
	英 文	Stabilizer composition comprising a blocked mercaptan and polymer composition comprising said stabilizer composition
二、發明 創作人	姓 名	(1) 陶德·杜佛 Duvall, Tod C. (2) 保羅·艾登 Adams, Paul Brian (3) 珍尼·諾里斯 Norris, Gene Kelly
	國 籍	(1) 美國 (2) 美國 (3) 美國 (1) 美國俄亥俄州西伽斯特西懷特賀圓環七六九二號 7692 Whitehall Circle, West Chester, OH 45069, U.S.A.
	住、居所	(2) 美國俄亥俄州印第安泉皮那特橋大道 2959 號 2959 Pleasant Ridge Drive, Indian Springs, OH 45011, USA (3) 美國俄亥俄州辛辛那提第六街 11930 號 11930 Sixth Avenue, Cincinnati, OH 45249, USA
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 馬頓國際有限公司 Morton International, Inc.
	國 籍	(1) 美國 (1) 美國伊利諾州·芝加哥·北河岸廣場 100 號 100 North Riverside Plaza, Chicago, Illinois 60606-1596, U.S.A.
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 傑洛·凱·懷特 White, Gerald K.

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

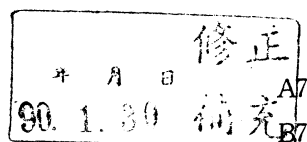
國 (地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
美國	1997 年 7 月 9 日	08/890,613	☒ 有主張優先權
美國	1998 年 3 月 26 日	09/048,492	☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製



五、發明說明(1)

發明範圍

本發明係關於一種通常容易受熱引起劣化之熱穩定化含鹵素聚合物組成物，其中包括含鹵素之聚合物及在高溫下加工時存在於組成物之潛硫醇的分解產物，該產物在該加工時形成且包括釋出硫醇，此自由態硫醇可增強金屬基質熱穩定劑例如羧酸有機錫與硫醇鹽在聚合物組成物之活性，其尤其是關於經由選自包括 2 - S - (羥基烷硫基)四氫吡喃及其羧酸酯並混合非常少量金屬基質之熱穩定劑或某些路易士酸，使氯乙烯聚合物組成物及用其製造的物品具有抗熱穩定性，該潛硫醇以下也分別稱為 2 - S - (四氫吡喃基)硫烷醇及羧酸 2 - S - (四氫吡喃基)硫烷酯。

本發明也關於例如用此熱穩定化氯乙烯聚合物組成物製備之硬管、軟膜及窗框製品。

發明背景

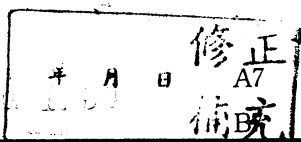
已經熟知在聚合物的加工過程及形成的聚合物產品暴露在某些環境後，多種有機聚合物的物理性質劣化且發生顏色改變，含鹵素聚合物通常容易經由自發性氧化而受熱引發劣化，此種聚合物之主要實例為乙烯基及亞乙烯基聚合物其中鹵素直接連結至碳原子，聚(氯乙烯)、氯乙烯及醋酸乙烯酯之共聚物、及聚(亞乙烯基氯)、自黏性透明食物包裝之主要樹脂為最熟悉的聚合物，其需要穩定化以便在製成管子、窗框、外牆板、瓶子、包裝膜等的過程中不會改變，當此種聚合物在高溫下加工時，在最初 5 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



五、發明說明(2)

10分鐘及加工的後續階段經常發生不想要的顏色變化，當需要透明產品時最不希望有霧化且有時伴隨顏色變化產生，在此類聚合物中添加熱穩定劑為此聚合物廣泛用途之絕對必要，在發展愈來愈有效的熱穩定劑之大量工作中，主要可分成兩大類：有機錫化合物及混合的金屬混合物，有機錫基質的熱穩定劑最有效且廣泛地供硬質PVC使用，烷基錫硫醇鹽與自由態硫醇之協同增效性混合物為硬質PVC在擠壓過程中的最有效熱穩定劑，但是因為硫醇協同增效劑部份的數個缺點及無法在軟質PVC使用，使其無法全面性地滿意，多種硫醇即使在室溫下也釋出討厭的味道，且此味道在PVC的加工溫度下更加劣化，硫醇的氧化穩定性通常非常不良，自由態硫醇之氧化會降低協同增效性，具有增強協同增效性之組合在軟質PVC工業尤其歡迎，而且，因為從部份聚合物製成的物品之最終用途，許多聚合性組成物需要同時存在生物殺蟲劑及熱穩定劑，但是有機錫硫醇鹽／硫醇組合在此組成物中的用途，經常因為自由態硫醇有減活化生物殺蟲劑例如OBPA（10，10'-二氧雙吩噁嗪）之傾向而受挫。

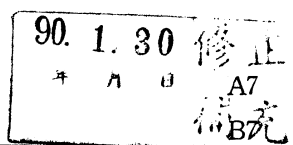
長久以來威信鋅鹽作為含鹵素聚合物的熱穩定劑之滿意度低於有機錫基質的穩定劑，而且實際上造成稱為鋅焚（zinc burn）之毀壞性分解，在美國專利3,660,331中，Ludwig說明四氫吡喃的某些硫醚類與硫酯類對乙烯基鹵化物樹脂的穩定作用，但是仍然需要較佳的熱穩定劑組成物，本發明之硫醚／低量金屬穩定

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

劑組合物可滿足此需求。

發明概述

頃經發現當 2 - S - (四氫吡喃基) 硫烷醇及其羧酸酯與非常少量的金屬基質穩定劑或路易士酸混合使用時，在含鹵素聚合物組成物中作為熱穩定劑之活性，意外地高於以硫含量基準之預測，鋅鹽在其作為含鹵素聚合物之熱穩定劑功能中，特別適於作為潛硫醇之協同增效劑，路易士酸之氯化鋅特別可作為此協同增效劑。

因此本發明之目的是提供一種具有硫醇協同增效性及改良的氧化穩定性之熱穩定劑組成物。

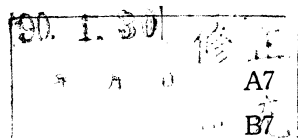
本發明之另一目的是提供一種含鹵素聚合物組成物，其係經由 2 - S - (四氫吡喃基) 硫烷醇或其羧酸酯並結合協同增效量的金屬基質穩定劑或路易士酸而具有熱穩定性。

本發明之另一目的是提供一種 P V C 組成物及物品，其係經由 2 - S - (四氫吡喃基) 硫烷醇或其羧酸酯並結合協同增效量的金屬基質穩定劑或路易士酸而具有熱穩定性。

本發明之相關目的是用本發明之熱穩定劑組成物穩定硬質及軟質 P V C 樹脂組成物。

本發明之另一目的是提供一種含潛硫醇之熱穩定劑組成物，其實質上沒有典型伴隨硫醇之討厭味道。

本發明之另一目的是提供一種軟質 P V C 組成物及物品，其係經由羧酸 2 - S - (四氫吡喃基) 硫烷酯並結合



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

協同增效量的鋅鹽而具有熱穩定性。

從下列敘述將更加明顯的本發明這些及其他目的，可經由將 2 - S - (四氫吡喃基) 硫烷醇或其羧酸酯及協同增效量的金屬基質穩定劑或路易士酸或該金屬基質熱穩定劑與路易士酸之混合物添加至含鹵素聚合物組成物並在潛硫醇分解釋出自由態硫醇之溫度下加工組成物而達成，"潛硫醇" 及 "包覆型硫醇" 之稱呼在本文中交互使用。

包覆的硫醇分解後之其他產物咸信包括包覆部份之碳陽離子，其係由其中電子缺乏被數個基團分攤之分子結構穩定化，共振穩定作用及相鄰基團穩定作用為使碳陽離子穩定化之兩個主要可能的機制，碳陽離子在熱加工含鹵素化合物之早期階段中作為形成穩定化合物之中間物，雖然此機制及所得的碳陽離子咸信為釋出活性自由態硫醇之原動力，本發明不是限制在前述嘗試解釋該發明之作用，熟諳此藝者將可能在包覆型硫醇之下列結構中見到共振穩定作用及相鄰基團穩定作用，其他機制可在這些結構代表之其他包覆型硫醇中作用，在含此包覆型硫醇的聚合物組成物加工時，經由熱及／或化學分解而釋出活性自由態硫醇，對於本發明之目的，"包覆型硫醇" 及 "潛硫醇" 之稱呼在本文中交互使用，表示組成物在釋出自由態硫醇之高溫下，硫醚在組成物的加工過程中分解，釋出自由態硫醇。

發明之詳細說明

本文所稱的 P V C 組成物係指包括含鹵素乙烯基及亞



五、發明說明(5)

乙烯基聚合物其中鹵素直接連結至碳原子，實質上如果沒有能完全定義，但是也相當接近而沒有明顯的差異。

在本文中，單價基團只有一個可與另一個基團結合之價數，而二價基團可結合兩個其他基團，烷基代表單價直鏈或支鏈烴基並含例如 2 至 20 個碳原子，烷撐基代表單二價、三價及四價直鏈或支鏈烴基並含例如 2 至 20 個碳原子，氧烷撐基代表 2 至 4 個基團形成的鏈之聚亞烴醚分子二價基團其中亞烴基部份含 2 或 3 個碳原子。

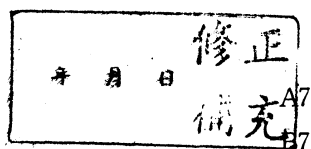
而且在本文中，醯氧基烷基源自烷基醇之羧酸酯；因此下列式 1 中的 R¹ 基，在巰基丙醇之硬脂酸酯為硬脂醯氧基丙基；同樣地，為該醇之其中一個妥爾酸酯之巰基丙醇的油酸酯之 R¹ 基為油醯氧基丙基，相反地，3-巰基丙酸月桂酯之 R¹ 基為十二烷酯基丙基。

本發明之穩定劑組成物主要包括從約 87.5% 至約 98.5%，較宜從約 93.5% 至約 97.5% 重量之 2-S-（四氫吡喃基）硫烷醇或其羧酸酯，以穩定劑組成物之總重量為基準，其他部份包括基屬基質的穩定劑或路易士酸，與先前技藝已知的穩定劑組成物比較，其特別適於使硬質及軟質 PVC 樹脂對熱及紫外線之劣化效應具有優越的穩定性，其製備可根據製造均勻混合物之任何習知方法將各成份摻混，例如在容器中用搖動或攪拌法，同樣地，本發明之穩定劑組成物可經由混合穩定劑組成物之成份與聚合物組成份而摻混含鹵素聚合物，例如在適當的磨碾機或混合機內或根據可提供使安定劑在聚合物組成物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製



五、發明說明(6)

內均勻分佈之任何其他已知方法。

本文中所稱的含鹵素有機聚合物係指含鹵素乙烯基及亞乙烯基聚合物或樹脂，其中鹵素直接連結至碳原子，此聚合物較宜為乙烯基鹵聚合物，更宜為氯乙烯聚合物，通常，氯乙烯聚合物是從含氯乙烯單體本身或含較宜至少約 70 重量%以氯乙烯總單體重量為基準之單體混合物製成。

可根據本發明穩定化之含鹵素聚合物包括含 1 4 至 7 5 % 例如 2 7 重量%氯之氯化聚乙烯、氯化天然或合成橡膠、鹽酸橡膠、氯化聚苯乙烯、氯化聚氯乙烯、聚溴乙烯、聚氟乙烯及氯乙烯聚合物，該氯乙烯聚合物是從含氯乙烯單體本身或含較宜至少約 7 0 重量%以氯乙烯總單體重量為基準之單體混合物製成，共聚物之實例包括彼等從氯乙烯及約 1 至約 3 0 % 可共聚化之乙烯型不飽和物質例如醋酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、偏氯乙烯、富馬酸二乙酯、馬來酸二乙酯、其他富馬酸及馬來酸烷酯、丙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸 2 - 乙基己酯、丙烯酸丁酯及其他丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯及其他甲基丙烯酸烷酯、 α - 氯丙烯酸甲酯、苯乙烯、三氯乙烯、乙烯基醚類例如乙烯基乙基醚、乙烯基氯乙基醚及乙烯基苯基醚、乙烯基酮類例如乙烯基甲基酮及乙烯基苯基酮、1 - 氯 - 2 - 氯乙烯、丙烯腈、氯丙烯腈、二醋酸烯丙酯及二醋酸氯烯丙酯製成者，典型的共聚物包括氯乙烯 - 醋酸乙烯酯 (9 6 : 4 以 V Y N W 商業化販賣) 、氯乙烯 - 醋酸乙烯酯 (8 7 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

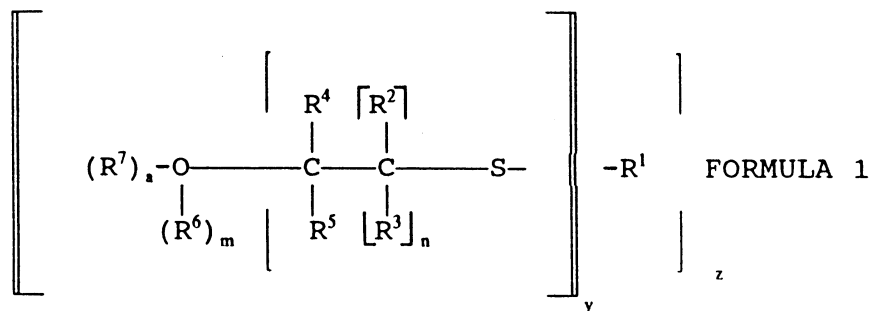
五、發明說明(7)

1 3)、氯乙烯－醋酸乙烯酯－馬來酸酐 (8 6 : 1 3 : 1)、氯乙烯－偏氯乙烯 (9 5 : 5)、氯乙烯－富馬酸二乙酯 (9 5 : 5)、及氯乙烯－丙烯酸 2－乙基己酯 (8 0 : 2 0)。

本發明之軟質 P V C 組成物在每 1 0 0 組份氯乙烯聚合物中含約 1 0 至約 1 0 0 組份習知的塑化劑，其中含 8 至 1 2 個碳原子之 1 至 3 個烷基之羧酸烷酯可作為此塑化劑之代表，該烷基可為正辛基、2－乙基己基、壬基、癸基、或十二烷基，合適的酯類包括酞酸酯、苯偏三酸酯、苯甲酸酯、己二酸酯、戊二酸酯、及癸二酸酯。此塑化劑也可為季戊四醇或其酯類，聚合型的塑化劑也合適。

此發明之其中一個優點是經由一個包覆基遮蓋硫醇之討厭味道，所以如此製造之潛硫醇可加入 P V C 組成物等，使得在一般加工例如擠壓過程中，加熱處理組成物時，操作者很少或沒有感覺到以分解產物釋出的自由態硫醇。

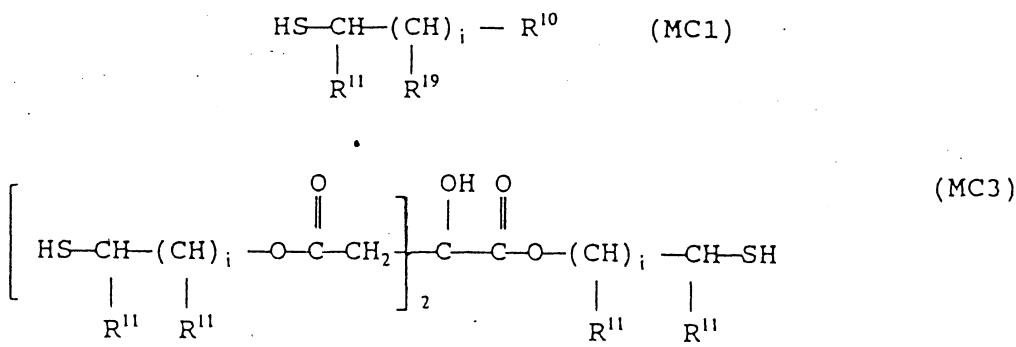
包覆型化合物較宜為彼等其可提供穩定化碳陽離子之分子結構，其中電子缺乏被數個基團分攤，共振穩定作用及相鄰基團穩定作用為使碳陽離子穩定化之兩個主要可能的機制，適合供本發明目的之包覆型硫醇可用式 1 代表：



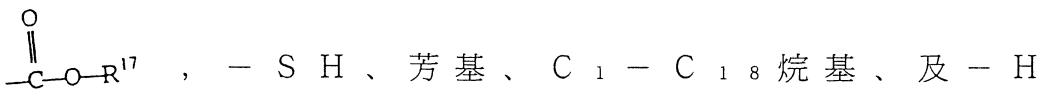
五、發明說明(8)

其中 a 為 1，m 為 0，n 為 0 或 1；y 與 z = 1；R¹ 為 羥烷基、羥基（聚烷氧基）烷基、醯氧基烷基、羥基烷 氧基烷氧基羰基烷基、烷氧基烷氧基羰基烷基、多烷氧基 烷氧基羰基烷基、苄醯氧基（聚烷氧基）烷基、或烷撐雙 （醯氧基烷基）其中烷基部份含 2 至 20 個碳原子，且醯 氧基部份含 2 至 22 個碳原子；R²、R³、R⁴ 及 R⁵ 為 氫 ； R³ 或 R⁵ 其中一個與 R⁷ 及 O 連接而形成雜環基。

可在本發明中使用的硫醇為習知的巰基烷醇類及其羧 酸酯，彼等包括但不限於下列化合物：



其中至少一個 R¹⁰ 及 R¹⁹ 為 OH 或 -O(C=O)
R¹⁷ 但可獨立地選自



R¹¹ 為 -H、芳基或 C₁-C₁₈ 烷基；
R¹⁷ 為 -H 或 烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基、
環烷基、環烯基；
其中 i = 0 或 包括 1 至 6 的整數。

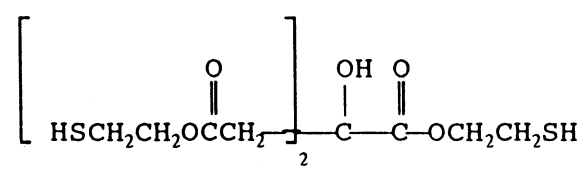
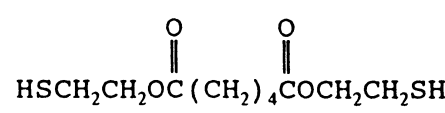
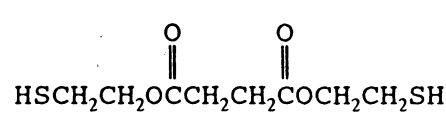
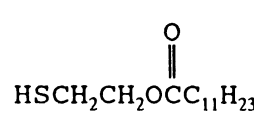
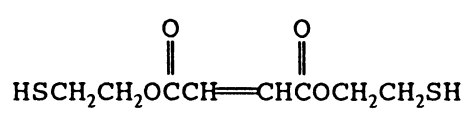
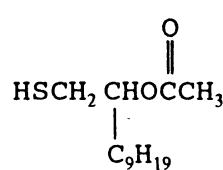
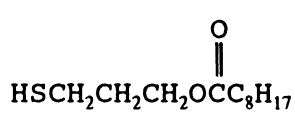
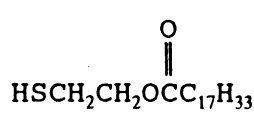
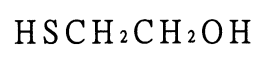
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

在製備本發明潛硫醇時，較宜作為中間物之含硫醇的有機化合物為根據式(MC1)之彼等化合物其中R¹¹為-H，R¹⁹為-H，R¹⁰為-O(C=O)R¹⁷且i=1；及根據式(MC1)之彼等化合物其中R¹¹為-H且i=1。

上式說明之含硫醇化合物實例包括但不限於下列化合物：



一般而言，製造可在本發明中使用的潛硫醇之步驟包括將自由態硫醇之巯基加入例如3，4-二氫吡喃及2-甲氧基-3，4-二氫吡喃的極化不飽和化合物之雙鍵，

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (10)

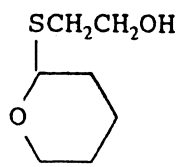
說明如下：

在氮氣壓下，在硫醇、酸性觸媒、及視需要選用的少量抑制自由基反應的抗氧化劑之攪拌混合物中，逐滴加入純質或在溶液中的極化不飽和化合物，使溫度保持在10-70℃，然後將混合物或溶液在35-70℃下加熱1至6小時，用氣相層析儀及SH之碘滴定監測轉化產物，用鹼清洗去除酸性觸媒，所得的產物用硫酸鎂乾燥並過濾，在減壓及<50℃下將選用的溶劑去除而得到潛硫醇，可以使用固相觸媒且隨後過濾反應混合物，並再生供後續合成使用，在此方法下，可以省略清洗步驟。

當2-S-四氫吡喃基硫烷醇經由該步驟製備時，也可得到下式（各相對應於式1）之副產物：

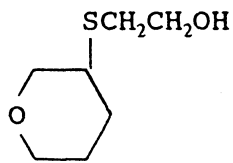
式

2 .



$a = 1$, $m = 0$, $n = 0$, $y = 1$, $z = 1$; X 為氧 ,
 R^5 及 R^7 結合形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$
; R^4 為氫 , 且 R^1 為經乙基。

3 .



$a = 1$, $m = 0$, $n = 1$, $y = 1$, $z = 1$; X 為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

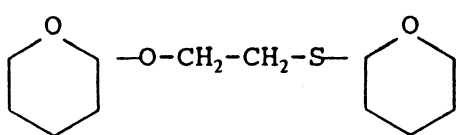
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (11)

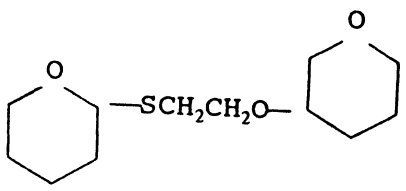
氧， R^3 及 R^7 結合形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ；
 R^2 、 R^4 及 R^5 為氫，且 R^1 為羥乙基。

4 .



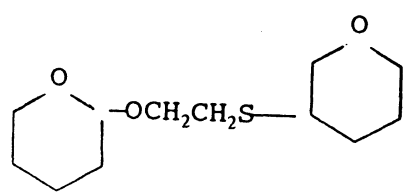
$a = 1$ ， $m = 0$ ， $n = 0$ ， $y = 1$ ， $z = 1$ ；X 為氧，
 R^5 及 R^7 結合形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ；
 R^4 為氫，且 R^1 為 2-乙氧基四氫吡喃基。

5 .



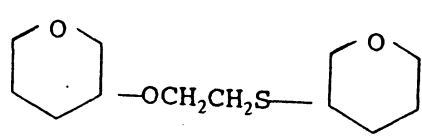
$a = 1$ ， $m = 0$ ， $n = 0$ ， $y = 1$ ， $z = 1$ ；X 為氧，
 R^5 及 R^7 結合形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ；
 R^4 為氫，且 R^1 為 3-乙氧基四氫吡喃基。

6 .



$a = 1$ ， $m = 0$ ， $n = 1$ ， $y = 1$ ， $z = 1$ ；X 為氧，
 R^3 及 R^7 結合形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ； R^2 、
 R^4 及 R^5 為氫，且 R^1 為 2-乙氧基四氫吡喃基。

7 .



$a = 1$ ， $m = 0$ ， $n = 1$ ， $y = 1$ ， $z = 1$ ；X 為氧，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

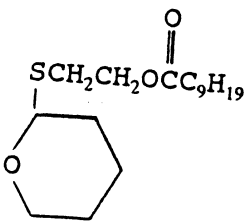
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (12)

R^3 及 R^7 結合形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$; R^2 、
 R^4 及 R^5 為氫，且 R^1 為 3-乙氧基四氫吡喃基。

合適的 2-S-(四氫吡喃基)硫烷醇類實例非限定地包括 2-S-(四氫吡喃基)硫乙醇、2-S-(四氫吡喃基)硫丙醇及 2-S-(四氫吡喃基)硫丁醇，適合供本發明目的之羧酸酯類實例為癸酸 2-S-(四氫吡喃基)硫乙酯，其也可稱為 2-S-(2-癸酰氧基乙硫基)四氫吡喃，根據下列步驟使癸酸巯基乙酯與 3,4-二氫吡喃反應而製備，並具有相對應於式 1 之下式



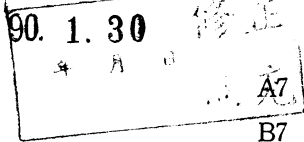
其中 $a = 1$, $m = 0$, $n = 0$, $y = 1$, $z = 1$; X
為氧， R^5 及 R^7 結合形成 $-CH_2-CH_2-CH_2-$
 CH_2- ; R^4 為氫，且 R^1 為癸酰氧基乙基。

特別適於穩定軟質 PVC 組成物之如此敘述的化合物之同系物包括羧酸 2-S-(四氫吡喃基)硫烷酯其中乙基部份被丙基、丁基、己基及此序列至多且包括十二烷基之其他基團取代，且該化合物之癸酸基被其他脂肪酸基（飽和或不飽和）或至多且包括 22 個碳原子之樹脂酸基取代，該酸之實例為己酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、花生酸、二十二烷酸及油酸與亞油酸例如妥爾油酸及松香酸與海鬆酸，因此羧酸巯基烷酯部份之實例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

為月桂酸巰基乙酯、油酸巰基乙酯、己酸巰基乙酯、辛酸巰基乙酯、肉豆蔻酸巰基乙酯、棕櫚酸巰基乙酯、硬脂酸巰基乙酯，及各上述之巰基丙酯、巰基丁酯、及巰基辛酯同系物，該酯類是經由習知的方法製備，使巰基烷醇之羥基與所需的羧酸在酸性觸媒存在下反應並去除形成的水。

2 - S - (四氫吡喃基) 硫烷醇及其羧酸酯在本發明中的使用量係足以使含鹵素有機聚合物具有所需的耐熱劣化性，熟諳此藝者可以輕易地了解，穩定劑組成物之確實用量決定於數個因素，包括但不限於特定使用的含鹵素有機聚合物、聚合物之處理溫度、存在其他穩定化合物之可能性，一般而言，含鹵素有機聚合物的處理溫度愈嚴苛及所需的耐劣化性愈久，則穩定劑組成物的需求量愈多，通常，每 100 重量組份 P V C 樹脂含少至約 0.20 重量組份的潛硫醇就有效用，雖然潛硫醇之用量沒有嚴格的上限，每 100 重量組份 P V C 樹脂較宜使用約 3.0 組份或更少的量。

在軟質 P V C 組成物中，當根據本發明活化使穩定化的 P V C 樹脂有改良的顏色保持性及動態熱穩定性時，羧酸 2 - S - (四氫吡喃基) 巰基烷酯比從烷基硫醇例如十二烷硫醇衍生的四氫吡喃基包覆型硫醇更有效，較高的活化性可能是含酯潛硫醇與塑化 P V C 有較佳相容性之結果。

對於本發明目的定義之金屬基質穩定劑係指金屬鹽穩定劑、有機金屬穩定劑，對於本發明之目的，金屬鹽定義

五、發明說明(14)

為包括氧化物、氫氧化物、硫化物、硫酸鹽、氯化物、溴化物、氟化物、碘化物、磷酸鹽、酚鹽、過氯酸鹽、羧酸鹽及碳酸鹽，金屬鹽穩定劑之實例為氫氯酸、硫酸、酚類、芳族羧酸類、脂肪酸類、環氧化脂肪酸類、草酸、醋酸、及碳酸之鋅、鋇、鋇、鈣、錫、鎂、鈷、鎳、鈦、銻、及鋁鹽，一般合適的鹽類實例為硬脂酸鈣、2-乙基己酸鈣、辛酸鈣、油酸鈣、蓖麻酸鈣、肉豆蔻酸鈣、棕櫚酸鈣、月桂酸鈣、月桂酸鋇、硬脂酸鋇、二(壬基酚酸)鋇、硬脂酸鎂、辛酸鋅、2-乙基己酸鋅、硬脂酸鋅、月桂酸鋅、氧化鋅、氯化鋅、氫氧化鋅、硫化鋅、硫酸鋅、溴化鋅、及 I 族與 II 族金屬皂類及硬脂酸錫、硬脂酸鋁及 hydrotalcite，金屬基質穩定劑之協同增效用量為從約 0.01 至低於 0.5%，較宜為 0.02 - 0.4% 且更宜為 0.03 - 0.1 重量% 之含鹵素樹脂，鋅鹽與其他金屬鹽類比較特別較佳，因為其不但提供熱加工後樹脂之動態穩定性，而且有優越的顏色保持性質，尤其是在非常低的濃度例如從 0.03 至 0.1%。

路易士酸的實例為三氟化硼、氯化鋁、氯化鋅及甲基三氯化錫，因此，可在本發明中使用的金屬鹽及路易士酸之間有部份重疊，供本發明目的之路易士酸的協同增效用量為從約 0.005 至低於 0.5%，較宜從約 0.01 且更宜從約 0.03 至約 0.1 重量% 之含鹵素樹脂，路易士酸及金屬基質穩定劑可以結合使用。

習知的有機金屬穩定劑包括有機錫碳酸鹽類及硫醇鹽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

90 1. 30

A7
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

類，這些物質包括參十二烷基硫醇丁基錫、二月桂酸二丁基錫、二(十二烷基)硫醇二丁基錫、參二丁基錫二醇二酐、例如在 Hechenbleikner et al. (美國專利 3,078,290) 陳述之羧基縮硫醛的二氫碳錫鹽，包括在 Salyer (美國專利 2,985,617) 陳述之任何氯乙烯樹脂穩定劑。

羧酸巰基烷酯與硫乙醇酸烷酯之有機錫硫醇鹽的單硫化物及／或多硫化物也適於在本發明組成物中作為金屬基質穩定劑，在加工過程中加熱至 350°F (177°C) 時，供改良含鹵素聚合物之耐劣化性，此硫化物之製造可經由將化學計量的羧酸之巰基烷酯或巰基羧酸烷酯與下式之氯化有機錫：



其中 R' 為含 1 至 18 個碳原子之烷基，Hal 為原子量從 35 至 127 之鹵素且較宜為氯，z 為從 1 至 3 的任何數字；

在水及氫氧化銨中加熱至約 30°C (86°F)，緩慢加入鹼金屬單一或多硫化物，並將反應混合物再加熱至約 45°C，然後從該混合物中分離產物。

製造硫化物的另一個方法是將單烷基一或二烷基錫硫化物與有機錫硫醇鹽混合，並進行穩定劑技藝中熟知的其他步驟。

羧酸之巰基烷酯的硫化物咸信包括雙〔(單有機錫)一雙(羧酸硫烷酯)〕單硫化物及多硫化物、雙〔(二有

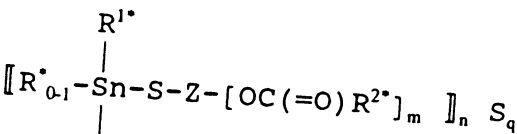
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (16)

機錫)－單(羧酸硫烷酯)〕單硫化物及多硫化物、及該單－與多硫化物平衡反應時產生的產物，包括參(羧酸硫烷酯)單烷基錫、雙(羧酸硫烷酯)二烷基錫、及寡聚性單－與二有機錫單－及多硫化物，巯基羧酸之烷酯的硫化物同樣咸信包括雙〔(單有機錫)－雙(巯基羧酸烷酯)〕單硫化物及多硫化物、雙〔(二有機錫)－單(巯基羧酸烷酯)〕單硫化物及多硫化物、及該單－與多硫化物平衡反應時產生的產物，包括參(巯基羧酸烷酯)單烷基錫、雙(巯基羧酸烷酯)二烷基錫、及寡聚性單－與二有機錫單－及多硫化物，彼等熟諳一般化學的人知道，平衡產物本身包括起始物質及兩者反應間的任何產物，化學及專利文獻中包含許多實例說明不同種類的有機錫化合物可與另一種在某些情形下反應，產生含一或多個錫原子之化合物，在混合前其中至少一部分錫原子鍵結至不同組合之基團。

多硫化物包括含從 2 至 10 或更多個硫原子化合物連結在一起之混合物，單硫化物與含 2 至 4 個硫原子之多硫化物之混合物較佳。

可在本發明中使用的硫化物可用下式代表：



其中 R^{*} 為烴基或 -S-Z-[OC(=O)R⁹]

R^{1*} 為烴基；Z 為含至少兩個碳原子之亞烷基或經亞烷基

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (17)

； R^{2*} 為氫、烴基、烴烴基、或 $R^{3*}C(=O)OR^{4*}$ ，其中 R^{3*} 為 $(CH_2)_p$ 、亞苯基、 $-CH=CH-$ ，且 R^{4*} 為烴基； m 為從 1 至 3 的整數， n 為從 1 至 2 的整數， p 為 0 或從 1 至 8 的整數， q 為從 1 至 10 的整數，且 Z 之價數為 $m+1$ 。

在本發明 P V C 組成物中也可含習知的非金屬型穩定劑及抗氧化劑，據此，可包括 0.01 - 0.75% 以樹脂重量為基準之含硫化合物，例如硫二丙酸二月桂酯、3,3'-硫二丙酸二硬脂酯、3,3'-硫二丙酸二環己酯、3,3'-硫二丙酸二油酯、3,3'-硫二丙酸二癸酯、3,3'-硫二丙酸二苄酯、3,3'-硫二丙酸二乙酯、3-甲基巰基丙酸之月桂酯、3-丁基巰基丙酸之月桂酯、3-月桂基巰基丙酸之月桂酯、及 3-辛基巰基丙酸之苯酯。

除了本發明之穩定劑以外，本發明 P V C 組成物可含上述關於軟質 P V C 之塑化劑、及習知的添加劑例如色料、填充劑、吹泡劑、染料、紫外線吸收劑、抗氧化劑、稠化劑、殺生物劑等。

抗氧化劑之添加量為 0.01 - 10%，較宜為 0.1 - 5% 之 P V C 樹脂重量，酚型抗氧化劑特別適宜且實例為 2,6-二第三丁基對甲酚、丁基化烴基茴香醚、梲酸丙酯、4,4'-硫雙(6-第三丁基間甲酚)、4,4'-環亞己基二酚、2,5-二第三戊基氫醌、4,4'-亞丁基雙(6-第三丁基間甲酚)、氫醌單苄基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

醚、2，2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基酚)、2，6-丁基-4-癸氧基酚、2-第三丁基-4-十二烷氧基酚、2-第三丁基-4-十八烷氧基酚、4，4'-亞甲基雙(2，6-二第三丁基酚)、對胺基酚、N-月桂氧基對胺基酚、4，4'-硫雙(3-甲基-6-第三丁基酚)、雙〔鄰-(1，1，3，3-四甲基丁基)酚〕硫化物、4-乙醯基-β-二羥基苯酸、A-階段對第三丁基酚甲醛樹脂、4-十二烷氧基-2-羥基二苯甲酮、3-羥基-4-(苯基羰基)棕櫚酸苯酯、3-羥基-4-(苯基羰基)苯氧基醋酸之正十二烷酯、及第三丁基酚。

也可使用從0.01-5重量%之環氧化物，以本發明PVC組成物中氯乙烯聚合物之重量為基準，此環氧化物之實例包括環氧化大豆油、環氧化豬油、環氧化橄欖油、環氧化亞麻子油、環氧化蓖麻油、環氧化化生油、環氧化玉米油、環氧化桐油、環氧化棉花子油、表氯醇/A型雙酚樹脂、苯氧基-環氧丙烷、丁氧基環氧丙烷、環氧化油酸新戊烯酯、環氧硬脂酸甘油酯、環氧化α-烯烴類、環氧化大豆酸甘油酯、二環戊二烯化二氧、環氧化甲苯酸丁酯、苯乙烯化氧、二戊烯化二氧、縮水甘油、乙烯基環己烯化二氧、間苯二酚之縮水甘油醚、氫醌之縮水甘油醚、1，5-二羥基萘之縮水甘油醚、環氧化亞麻子油脂肪酸、烯丙基縮水甘油基醚、丁基縮水甘油基醚、環己烷化氧、4-(2，3-環氧丙氧基)乙醯苯、米基化氧環氧

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (19)

化物、2-乙基-3-丙基縮水甘油鹽胺、甘油之縮水甘油醚、季戊四醇及山梨糖醇、及3,4-環氧環己烷-1,1-二甲醇雙9,10-環氧硬脂酸酯。

同樣也可使用有機亞磷酸鹽，用量為0.01至10%且較宜為0.1-5重量%之氯乙鹽聚合物，有機亞磷酸鹽含一或多個且至多三個任何組合之芳基、烷基、芳烷基及烷芳基，所稱的“三烷芳基”包括含各種組合的烷基、芳基、烷芳基及芳烷基之亞磷酸烷基、芳基、烷芳基及芳烷基酯，實例為亞磷酸三苯酯、亞磷酸三甲苯酯、亞磷酸三(二甲苯基)酯、亞磷酸三丁酯、亞磷酸三辛酯、亞磷酸三(十二烷)酯、亞磷酸辛基二苯酯、亞磷酸二辛基苯酯、亞磷酸三(辛基苯基)酯、亞磷酸三(壬基苯基)酯、亞磷酸三苄酯、亞磷酸丁基二甲苯酯、亞磷酸辛基二(辛基苯基)酯、亞磷酸三(2-乙基己基)酯、亞磷酸三甲苯酯、亞磷酸三(2-環己基苯基)酯、亞磷酸三- α -萘酯、亞磷酸三(苯基苯基)酯及亞磷酸三(2-苯基乙基)酯。

氯乙烯樹脂同樣也可含0.01-10重量%多元醇穩定劑之氯乙烯聚合物，據此可含甘油、山梨糖醇、季戊四醇及甘露糖醇。

也可含0.1-10重量%之含氮穩定劑，例如二氰基二鹽胺、蜜胺、脲、甲胍胺、二甲基乙內鹽脲、胍、硫脲、2-苯基吡啶、胺基巴豆酸酯、N-取代的馬來鹽亞胺等，氯乙烯樹脂中甚至可含習知的潤滑劑，例如低分子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

量的聚乙烯，也就是聚乙烯蠟、脂肪酸鹽胺例如月桂鹽胺、及硬脂鹽胺，雙鹽胺例如癸烷撐雙鹽胺及脂肪酸酯類例如硬脂酸丁酯、硬脂酸甘油酯、亞麻子油、棕櫚油、油酸癸酯、玉米油、棉花子油、氫化棉花子油等。

下列實例進一步說明本發明潛硫醇、本發明穩定劑組成物之製備，及該包覆型硫醇與穩定劑組成物之優點。

實例 1

使用 $^1\text{H} - \text{NMR}$ 光譜決定 $2 - \text{S} -$ (癸鹽氧基乙硫基) 四氫吡喃或 $2 - \text{S} -$ (四氫吡喃基) 硫乙基癸酸酯之分子結構，其製備是經由將 42.0 克 (0.50 莫耳) 3, 4 - 二氫吡喃添加至 112.2 克 (0.50 當量) 巯基乙基癸酸酯 (14.7% SH) 歷時 45 分鐘同時保持在氮氣壓及溫度低於 35℃，然後加熱至 50℃ 並在此溫度下保持 1.5 小時，將溶液冷卻後，用兩份 200 毫升之 10% 碳酸氫鈉水溶液清洗，隨後用 200 毫升水清洗，有機層經由 MgSO_4 乾燥，得到淡黃色液體，用 0.100 當量濃度在異丙醇中的碘溶液滴定測出 SH 含量低於 0.5%， $^1\text{H} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , δ) 光譜為：
2.3 (2H, t, $-\text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$)，
2.8 (2H, m, $-\text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$)，4.2 (2H, m, $-\text{S} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{O} -$)，4.9 (1H, m, $-\text{O} - \text{CH}_2 - (\text{S} - \text{CH}_2 -) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$)，
使用 Hunter 光度計在 1 分鐘間隔下測量含 0.13

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (21)

p h r 本發明潛硫醇之 P V C 組成物相對於白色瓦標準品之總顏色變化 (d E) , 在 1 分鐘為 4 . 2 , 在 5 分鐘為 8 . 4 。

實例 2

2 - S - (四氫吡喃基) 硫乙基妥爾酸酯之製備是經由在氮氣壓及 2 5 - 3 5 ° C 的溫度下將 1 7 2 . 4 5 克 (2 . 0 5 當量) 3 , 4 - 二氫 (2 H) 吡喃逐滴添加至含 0 . 9 3 克甲基磺酸 (7 0 % 活性) 之 7 6 0 . 0 0 克 (2 . 0 0 當量) 2 - 巰基乙基妥爾酸酯 (碘量滴定出 8 . 7 0 % S H) , 歷時 4 5 分鐘 , 然後在 3 5 - 4 0 ° C 下加熱 2 小時 , 將溶液冷卻後 , 加入 3 克 Norite 碳黑並真空過濾產物 , 得到 9 3 2 克黃色液體 , 用 0 . 1 0 0 當量濃度在異丙醇中的碘溶液滴定測出 S H 含量低於 0 . 4 % , ¹ H - N M R (C D C l ₃ , δ) 光譜為 : 2 . 3 (2 H , t , - C (= O) - C H₂ - C H ₂ -) , 2 . 8 (2 H , m , - S - C H₂ - C H ₂) , 4 . 3 (2 H , m , - (- C C (= O) - O - C H₂ -) , 4 . 9 (1 H , m , - O - C H (- S - C H ₂ -) - C H ₂ - C H ₂ -) , 產物 (1 % 於乙醚中) 的 G C 顯示在 2 6 . 3 分鐘滯留時間有一個主要的產物峰 (5 0 - 3 0 0 ° C ; 1 0 ° C / 分鐘 ; 分流注射器 / F I D) 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (22)

實例 3-11

含下列成份之一般軟質 PVC 組成物

成份	量
PVC 樹脂 (k=70)	100.0 組份
酞酸二辛酯	40.0 phr
環氧化大豆油	5.0 "
硬脂酸	0.2 "
2-S-(四氫吡喃基)硫乙基妥爾	2.0 "
酸酯	
等金屬量之金屬碳酸鹽	見表 I

在 3 5 0 °F 之標準水平雙輥研磨機 (輥速 3 0 R / 4 0 R) 中加工，在 5 分鐘間隔至最大 6 0 分鐘拿取小片，用 Hunter Labs Colorimeter (L , a , b) 測量小片之顏色性質並選擇黃色指標作為測量比較，結果見圖 2 。用 Brabender Plasti-Corder P L - 2 0 0 0 在 2 0 0 °C / 8 0 r p m 下，用 6 號輥葉及電子頭測量組成物之動態熱安定性 (D T S) ，在表 I I I 所列的 D T S 是在加工時的轉力矩曲線快速上升前每分鐘觀察之記錄。

根據表中數據顯示，全部的組成物都有良好的動態熱安定性，但是含碳酸鋅者同時有良好的動態熱安定性及極佳的顏色保持性。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

訂

五、發明說明 (23)

表 I

實例	金屬碳酸鹽	量 (phr)
對照組	無	---
3	硬脂酸鎳	0.10
4	硬脂酸鋅	0.09
5	辛酸鋅	0.05
6	硬脂酸錫 (II)	0.05
7	硬脂酸鋇	0.05
8	硬脂酸鈣	0.06
9	硬脂酸鉛 (II)	0.03
10	硬脂酸鋁	0.30
1	硬脂酸鈣	0.14

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (24)

表 I I

PVC 顏色保持性(黃色指標)分鐘													
分鐘\	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	
實例													
對照組	47.1	77.2	89.1	101.0	94.3	99.7	105.4	99.9	98.1	93.9	94.2	89.8	
3	54.3	80.5	93.5	103	107.7	112.1	107.8	111.6	119.9	111.8	103.5	119.8	
4	9.0	12.3	11.8	13.4	16.6	17.2	21.0	24.6	30.8	39.8	48.1	53.2	
5	9.7	11.7	13.9	14.5	15.6	16.8	20.6	22.9	23.8	31.1	35.8	40.5	
6	50.5	89.2	96.9	94.9	106.9	106.6	107.9	105.0	98.7	105.4	102.0	107.1	
7	51.0	86.6	108.5	116.6	115.6	118.8	135.0	134.6	135.4	138.4	126.1	133.5	
8	16.0	41.7	47.9	51.2	52.2	54.8	56.6	60.9	65.7	70.9	72.1	83.2	
9	25.4	56.8	78.2	82.6	88.6	95.6	103.9	96.7	96.1	101.2	99.9	107.1	
10	51.3	73.5	81.4	87.2	93.0	98.8	101.3	106.0	111.4	116.1	116.6	119.2	
11	51.9	80.8	93.2	109.5	118.4	126.7	126.7	143.0	137.6	141.3	142.3	139.6	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

表 I I I

動態熱穩定性	
實 例	時 間 / 分 鐘
對 照 組	4 3 . 9
3	4 3 . 8
4	4 0 . 4
5	4 5 . 0
6	5 1 . 4
7	5 3 . 5
8	4 8 . 2
9	5 0 . 5
1 0	4 5 . 9
1 1	6 1 . 6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)

實例 1 2 - 1 5

在此實例中，列出巯基烷酯與塑化氯乙烯樹脂之相容性及其穩定效應。

含下列成份之一般軟質 P V C 組成物

<u>成份</u>	<u>量</u>
PVC 樹脂 (k=70)	100.0 組份
酞酸二辛酯	40.0 phr
環氧化大豆油	5.0 "
硬脂酸	0.2 "
辛酸鋅 (18%鋅)	0.05 "
2-S-(四氫吡喃基)	見表 IV
硫乙基碳酸酯	

在 3 5 0 °F 之標準水平雙輥研磨機 (輥速 3 0 R / 4 0 R) 中加工，在 5 分鐘間隔至最大 6 0 分鐘拿取小片，用 Hunter Labs Colorimeter (L ， a ， b) 測量小片之顏色性質並選擇黃色指標作為測量比較，結果見圖 V 。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (27)

表 I V

實 例	碳 酸 酯	硫 %	量 (phr)
12	己 酸 酯	12.4	1.6
13	癸 酸 酯	10.4	1.9
14	妥 爾 酸 酯	7.6	2.6
15	油 酸 酯	7.6	2.6
對 照 組	無 (醇)	19.8	1.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

表V

PVC 顏色保持性(黃色指標)分鐘												
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
12	10.5	11.1	11.8	13.5	14.7	20.5	25.5	31.0	38.1	49.8	60.5	69.5
13	10.5	11.0	10.9	13.4	14.1	16.4	20.6	24.0	30.7	32.1	44.8	57.1
14	11.2	12.4	14.1	14.9	16.5	17.9	19.0	21.8	23.9	24.5	29.5	32.1
15	10.0	11.6	12.7	13.3	14.7	14.9	16.2	19.1	22.5	25.6	33.6	40.7
對照組	10.4	11.9	13.0	14.3	16.6	20.4	23.8	27.3	34.5	38.2	48.0	62.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (29)

實例 1 6 - 1 7 及實例比較 1

實例 1 2 - 1 5 之一般性軟質 P V C 組成物如表 V I 所示改良，且所得的組成物在 3 5 0 °F 之標準水平雙輥研磨機（輥速 3 0 R / 4 0 R ）中加工，在 5 分鐘間隔至最大 6 0 分鐘拿取小片，用 Hunter Labs Colorimeter （ L ， a ， b ）測量小片之顏色性質並選擇黃色指標作為測量比較，結果見圖 V I I ，並在 Brabender Plasti-Corder P L - 2 0 0 0 用電子混合頭（ 6 型輥 ）在 2 0 0 °C / 8 0 r p m 下加工，測量其動態熱穩定性（ D T S ），如表 V I I I 所示之此 D T S 是在加工時的轉力矩曲線快速上升前每分鐘觀察之記錄。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (30)

表 V I

穩定劑系統評估			
參考 phr	穩定劑	ppm 金屬	使用量
對照組 1	2-S-(四氫吡喃基)硫乙基妥爾酸酯	無	2.05
對照組 2	辛酸鋅(18%鋅)	2,506	2.05
16	2-S-(四氫吡喃基)硫乙基妥爾酸酯	---	2.00
	辛酸鋅(18%鋅)	61	<u>0.05</u>
			2.05
17	Mark 859	706	1.00
	2-S-(四氫吡喃基)硫乙基妥爾酸酯	---	1.05
實例比較 17	Mark 859	1,448	2.05

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (31)

表V I I

經由雙輥@350 °F加工時， PVC 顏色保持性(黃色指標)												
分鐘												
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
C1	42.0	68.8	88.9	93.7	99.0	95.1	99.0	91.3	96.8	96.9	101.4	104.4
C2	12.2	15.4	22.6	焚	---	---	---	---	---	---	---	---
16	10.5	11.4	12.0	12.8	14.7	16.4	17.5	19.3	21.1	22.2	27.8	34.3
17	11.3	13.5	15.8	18.3	20.1	20.2	20.9	22.1	20.5	19.4	22.1	28.8
CE	10.6	11.6	11.3	11.9	13.3	15.3	18.5	23.1	30.2	35.5	49.7	49.7

C1=對照組 1 ； C2=對照組 2 ； CE=實例比較 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (32)

表VIII

Brabender @200 °C 之 PVC 動態熱穩定性	
對照組 1	52.3 分鐘
對照組 2	3.7 分鐘
16	38.5 分鐘
17	52.3 分鐘
實例比較 1	39.3 分鐘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (33)

實例 1 8

此實例說明路易士酸例如氯化鋅在協同增效潛硫醇之用途。

含下列成份之一般軟質 P V C 組成物

<u>成份</u>	<u>量</u>
PVC 樹脂 (k=70)	100.0 組份
酞酸二辛酯	40.0 phr
環氧化大豆油	5.0 "
硬脂酸	0.2 "

如表 I V 所示改良，且所得的組成物在在 3 5 0 °F 之標準水平雙輥研磨機（輥速 3 0 R / 4 0 R）中加工，在 5 分鐘間隔至最大 60 分鐘拿取小片，用 Hunter Labs Colorimeter（L，a，b）測量小片之顏色性質並選擇黃色指標作為測量比較，結果見圖 X。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (34)

表 I X

穩定劑系統評估		
參考	穩定劑	使用量 phr
對照組 1	2-S-(四氫吡喃基)硫乙基妥 爾酸酯	2.02
對照組 2	氯化鋅(無水)	0.02
18	2-S-(四氫吡喃基)硫乙基妥	2.00
	爾酸酯氯化鋅(無水)	0.02

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

A7
B7

五、發明說明 (35)

表X

經由雙輥@350 °F加工時， PVC 顏色保持性(黃色指標)												
分鐘/ 實例	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
C1	48.5	90.6	106.8	115.9	121.2	132.2	127.3	122.6	113.9	110.5	98.8	84.2
C2	18.3	26.7	46.1	68.8	45.2	焚	---	---	---	---	---	---
18	14.9	16.1	18.1	19.8	20.8	22.4	23.6	26.5	26.0	26.3	28.2	28.9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (36)

實例 1 9 - 2 0 及實例比較 2

上述實例顯示在 2 - S - (四氫吡喃基) 硫乙基羧酸酯中非常少量的金屬基質穩定劑對軟質 P V C 組成物之驚人效應，下列實例顯示更佳相容性之 2 - S - (四氫吡喃基) 硫烷醇與此少量的金屬基質穩定劑之結合在硬質 P V C 之效應。

含下列成份之一般軟質 P V C 組成物

<u>成份</u>	<u>量</u>
PVC 樹脂 (k=65)	100.0 組份
碳酸鈣	5.00 phr
二氧化鈦	1.0 "
硬脂酸鈣	0.6 "
石蠟	1.2 "
氧化聚乙烯	0.15 "

如表 X I 所示改良，且所得的組成物在在 3 9 0 °F 之標準水平雙輥研磨機 (輥速 3 0 R / 4 0 R) 中加工，在 1 分鐘間隔至最大 1 2 分鐘拿取小片，用 Hunter Labs Colorimeter (L , a , b) 測量小片之顏色性質並選擇黃色指標作為測量比較，結果見圖 X I I ，如上所述但在 1 9 0 °C 測量 D T S ，結果見圖 X I I I 。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (37)

表X I

穩定劑系統評估		
參考	穩定劑	使用量 phr
實例比較 2	ADVASTAB TM-694 穩定劑 *	0.40
19	2-S-(四氫喃基)硫乙醇 ** 辛酸鋅 (18%鋅)	2.50 0.05
20	2-S-(四氫喃基)硫乙基妥爾酸 酯 辛酸鋅 (18%鋅)二苯甲醯基甲 烷	2.00 0.05 0.05

* ADVASTAB 為 Morton International, Inc. 之註冊商標。

** 包括少量的式 2-6 化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

A7
B7

五、發明說明 (38)

表 X I I

經由雙輥@390 °F加工時，PVC 顏色保持性(黃色指標)												
分鐘/ 實例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CE2	3.0	3.9	4.5	5.1	5.8	7.2	9.3	11.5	14.2	16.8	18.6	21.5
19	4.8	7.4	7.9	7.6	7.3	7.7	7.8	9.8	12.8	16.5	20.5	24.4
20	4.3	5.9	9.0	11.9	14.0	15.9	17.1	17.4	16.4	18.3	21.9	26.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (39)

表 X I I I

Brabender @190 °C 之 PVC 動態熱穩定性	
分鐘	
實例比較 2	6.3
19	18.0
20	6.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (40)

實例 2 1 - 2 2 及實例比較 3 - 4

此實例說明路易士酸及金屬基質穩定劑與根據本發明之潛硫醇當單獨使用及結合使用之情形。

含下列成份之一般軟質 P V C 組成物

<u>成份</u>	<u>量</u>
PVC 樹脂 (k=65)	100.0 組份
碳酸鈣	5.00 phr
二氧化鈦	1.0 "
硬脂酸鈣	0.6 "
石蠟	1.2 "
氧化聚乙烯	0.15 "

如表 X I V 所示改良，且所得的組成物在在 3 9 0 °F 之標準水平雙輥研磨機（輥速 3 0 R / 4 0 R ）中加工，在 1 分鐘間隔至最大 1 1 分鐘拿取小片，用 Hunter Labs Colorimeter （ L ， a ， b ）測量小片之顏色性質並選擇黃色指標作為測量比較，結果見圖 X V 。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (41)

表X I V

穩定劑系統評估		
參考	穩定劑	使用量 phr
實例比較 3	ADVASTAB TM-599T*	0.25
實例比較 4	ADVASTAB TM-599T*	0.235
	三氯甲基錫	0.015
19	2-S-(四氫吡喃基)硫乙醇**	0.05
	ADVASTAB TM-599T*	0.235
	三氯甲基錫	0.015
20	2-S-(四氫吡喃基)硫乙醇**	0.05
	ADVASTAB TM-599T*	0.25

* ADVASTAB 為 Morton International, Inc.之註冊商標。

** 包括少量的式 2 - 6 化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (42)

表 X V

經由雙輥 @ 390 °F 加工時， PVC 顏色保持性 (黃色指標)											
分鐘 / 實 例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CE3	6.7	8.2	9.1	10.2	12.0	14.5	18.2	22.3	25.2	26.0	29.4
CE4	4.6	5.6	6.8	8.8	12.2	16.0	19.8	23.4	24.6	27.3	29.5
21	4.0	4.1	4.6	5.7	7.2	11.4	14.0	17.9	20.8	23.3	26.4
22	5.1	6.2	6.3	7.0	8.2	11.4	15.1	19.1	21.0	24.0	26.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (43)

實例 2 3

製備中間物

將 736.16 克 (8 莫耳) 硫乙醇酸、
848.96 克 (8 莫耳) 二乙二醇及 1.3 克對甲苯磺
酸之混合物在 400 Torr 之壓力下，在配備機械攪拌
器、溫度計、真空取出冷凝器的反應器內加熱至 80℃，
保持迴流溫度 1 小時，然後將壓力降低至 120 Torr
歷時 2.5 小時以去除酯化反應形成之水，將溫度上升至
120℃ 並使壓力進一步降低至 20 Torr 歷時 0.5
小時，去除水之總重為 140.92 克，產物之酸值為
12 且 SH 量為 16.75% 重量，產量為
1421.12 克，此產物為硫乙醇酸之二乙二醇單一及
二酯類之混合物（也就是巯基醋酸羥基乙氧基乙酯及二巯
基醋酸乙氧基乙酯）並吻合。

製備加合物

在 1421 克 (7.89 當量) 如此製造之中間物中
加入 6.38 克 AMBERLYST 15 離子交換樹脂，然後在
氮氣壓及 40-50℃ 的溫度下逐滴加入 708.21 克
(8.42 當量) 3,4-二氫 (2H) 吡喃 (DHP)
歷時 135 分鐘，在 40-50℃ 持續加熱 2.25 小時
後，% SH 為 5.36，在 0.5 小時內另外再加入
300.21 克 (約 3.5 莫耳) 之 DHP，使反應混合
物保持在約 55℃ 歷時 0.5 小時以降低 % SH 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (44)

3 . 3 2 , 在氮氣壓下放置過夜 (約 1 4 小時) 後 , 產物之 % S H 為 2 . 6 8 % 。

此產物為含 2 - S - (四氫吡喃基) 羥基乙氧基乙基硫乙醇酸酯及雙 [2 - S - (四氫吡喃基) 乙氧基乙基] 硫乙醇酸酯之混合物。

實例 2 4

製備中間物

將 9 8 . 2 3 克 (1 . 0 7 莫耳) 硫乙醇酸、
1 6 0 . 0 6 克 (1 . 0 7 莫耳) 三乙二醇及 0 . 2 克對
甲苯磺酸之混合物在 2 5 0 T o r r 之壓力下 , 在配備
機械攪拌器、溫度計、真空取出冷凝器的反應器內加熱至
1 0 0 ° C , 保持迴流溫度 2 5 分鐘 , 然後將壓力降低至
1 0 T o r r 歷時 1 . 5 小時以去除酯化反應形成之水 ,
此產物含硫乙醇酸之三乙二醇單酯 (約 5 7 % 總重量) 及
三乙二醇二酯 (約 2 0 %) 並吻合。

製備加合物

製備含 2 - S - (四氫吡喃基) 羥基乙氧基乙氧基乙
基硫乙醇酸酯及雙 [2 - S - (四氫吡喃基) 乙氧基乙氧
基乙基] 二硫乙醇酸酯之混合物是經由將 1 0 0 克 (
0 . 4 2 當量 S H) 如此製造之硫乙醇酸的三乙二醇單酯
及二酯與 0 . 2 克 AMBERLYST 1 5 離子交換樹脂冷卻至
0 ° C 並逐滴加入 3 9 . 1 8 克 (0 . 4 6 2 當量) D H P

五、發明說明 (45)

歷時 30 分鐘，使混合物保持在 0 °C 歷時 1 小時後，逐漸加熱至室溫（約 22 °C）並在此溫度保持 2 小時，產物之產量為 139.2 克且 SH 量為 3.5 %。

實例 25

製備中間物

將 92.0 克（1 莫耳）硫乙醇酸、212.21 克（2 莫耳）二乙二醇及 0.24 克對甲苯磺酸之混合物在 200 Torr 之壓力下，在配備機械攪拌器、溫度計、真空取出冷凝器的反應器內加熱至 100 °C，使溫度保持 0.5 小時後，將壓力降低至 10 Torr 歷時 1.9 小時並保持 70 分鐘以去除酯化反應形成之水，將溫度上升至 110 °C 並將壓力進一步下降至低於 1 Torr 歷時並保持 3 小時，硫乙醇酸之二乙二醇單酯構成 85.9 % 且二酯構成 14.1 % 之產物重量，產物之 SH 量為 19.49 重量 % 並吻合。

製備加合物

將 70 克（0.412 當量）如此製造之中間物與 0.15 克 AMBERLYST 15 離子交換樹脂之混合物冷卻至低於 0.5 °C，然後逐滴加入 36.52 克（0.434 當量）DHP 歷時約 7 分鐘，經 3 小時後溫熱至室溫（約 22 °C）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (46)

實例 2 6 - 2 8 及實例比較 3 & 4

含下列成份之一般軟質 P V C 組成物

<u>成份</u>	<u>量</u>
PVC 樹脂 (k=65)	100.0 組份
碳酸鈣	5.00 phr
二氧化鈦	1.0 "
硬脂酸鈣	0.6 *"
石蠟	1.2 "
氧化聚乙烯	0.15 "

* 在實例比較 4 與實例 28 爲
0.45

如表 X V I 所示改良，且所得的組成物在在 3 9 0 °F 之標準水平雙輥研磨機（輥速 3 0 R / 4 0 R ）中加工，在 1 分鐘間隔至最大 1 2 分鐘拿取小片，用 Hunter Labs Colorimeter （ L ， a ， b ）測量小片之顏色性質並選擇 d E 作為測量比較，結果見圖 X V I I ，如上所述但在 1 9 0 °C 測量 D T S ，結果見圖 X V I I I 。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (47)

表 X V I

穩定劑系統評估		
參考	穩定劑	使用量 phr
實例比較 3	ADVASTAB TM-599 穩定劑	0.45*
實例比較 4	ADVASTAB LS-203 潤滑 & 穩定劑**	2.40
26	實例 22 之產物	0.70
	辛酸鋅 (18%鋅)	0.13
27	實例 23 之產物	0.70
	辛酸鋅 (18%鋅)	0.13
28	實例 24 之產物	0.70
	辛酸鋅 (18%鋅)	0.13

* 高於 P V C 管之正常量

** T M - 5 9 9 加潤滑劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (48)

表 X V I I

經由雙輥@390 °F加工時, PVC 顏色保持性(dE)												
分鐘/ 實例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CE3	15.8	15.8	16.1	15.8	16.0	15.9	16.8	17.2	17.9	18.5	20.0	21.2
26	16.7	16.2	15.7	16.1	15.8	16.9	17.5	18.6	21.4	27.0	36.2	43.2
27	16.0	15.4	15.5	15.4	16.1	16.5	18.3	24.4	28.6	40.8	46.8	48.8
CE4	11.5	11.7	12.3	13.0	12.1	13.2	14.5	14.7	15.4	16.7	18.8	19.9
28	12.3	11.5	12.1	12.7	12.2	14.3	15.7	20.5	28.9	35.9	41.5	42.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (49)

表 X V I I I

Brabender @190 °C 之 PVC 動態熱穩定性	
分鐘	
實例比較 3	9.6
26	9.9
27	8.6
實例比較 4	13.9
28	9.9

發生在不同組合之羧酸鋅或氯化鋅與本發明潛硫醇以製造穩定劑，供本發明軟質 P V C 組成物某些應用之鋅對硫的較佳比例列在表 X I X：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (50)

表 X I X

應 用	填 充 劑 %	Zn:S 比 例	穩 定 劑 中 的 Zn %
透 明 壓 延 與 擠 壓	0.0	0.06:1	0.4
低 填 充 透 明 壓 延 與 擠 壓 ； W+C	≤ 10	0.12:1	0.9
膜 塑 填 充 壓 延 與 擠 壓 ； 雨 蓬	10-25	0.18:1	1.3
膜 塑 填 充 壓 延 與 擠 壓	10-25	0.24:1	1.7
高 填 充 壓 延 與 擠 壓	25.0	0.32:1	2.2
填 充 塑 溶 膠	N/A	0.60:1	3.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (51)

列在本發明之製造物品，例如包裝膜、水管、及窗框，係從本發明穩定化的組成物經由將聚合物製成有形狀的物品之任何已知慣用技術製成。

雖然本發明的少數特定具體實施例經相當詳細地敘述，這些具體實施例可以進行變化及修改而沒有偏離本案揭示及申請專利之精神與範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

修正
90. 1. 30 充

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：包含包覆型硫醇之穩定劑組成物及包含該穩定劑組成物之聚合物組成物)

軟質及硬質的氯乙烯聚合組成物都有含潛硫醇之熱穩定劑，幾乎不會有通常伴隨著硫醇之刺激味且在加工時受到包括自由態硫醇之潛（也就是包覆型）硫醇分解產物保護，如此釋出之自由態硫醇可增強金屬基質熱穩定劑例如羧酸鋅及羧酸有機錫與硫醇鹽在聚合物組成物之活性，其他分解產物咸信包括包覆部份之碳陽離子，其係由其中電子缺乏被數個基團分攤之分子結構穩定化，此潛硫醇係選自包括 2 - S - （四氫吡喃基）硫烷醇及其羧酸酯。

英文發明摘要(發明之名稱：)

STABILIZER COMPOSITION COMPRISING A BLOCKED MERCAPTAN AND
POLYMER COMPOSITION COMPRISING SAID STABILIZER COMPOSITION

Both flexible and rigid vinyl chloride polymer compositions comprising a latent mercaptan-containing heat stabilizer are substantially free from the offensive odor typically associated with mercaptans and are protected during processing by the degradation products of the latent (i.e., blocked) mercaptan which include a free mercaptan. The free mercaptan thus released enhances the activity of metallic-based heat stabilizers such as zinc carboxylates and organotin carboxylates and mercaptides in the polymer composition. Other products of the degradation are believed to include carbocations of the blocking moiety which are stabilized by a molecular structure in which the electron deficiency is shared by several groups. The latent mercaptan is selected from the group consisting of a 2-S-(tetrahydropyranyl)-thioalkanol and a carboxylic acid ester thereof.

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

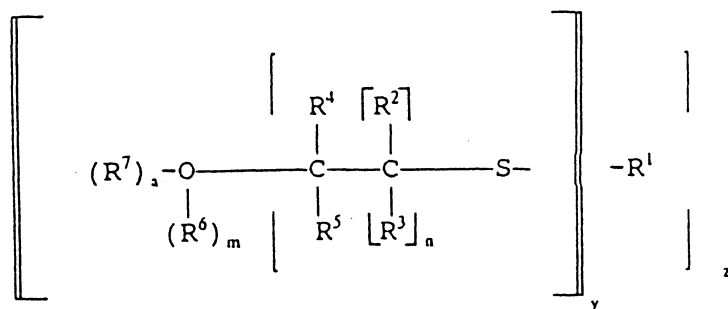
裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種通常容易受熱引發分解之含鹵素聚合物組成物，其包含含鹵素聚合物及組成物在高溫下加工時存在包覆型硫醇之分解產物，該產物包括自由態硫醇；該包覆型硫醇具有下列結構：



其中 a 為 1，m 為 0，n 為 0；y 與 z = 1；R¹ 為羥烷基、醯氧基烷基、羥基烷氧基烷氧基羰基烷基、烷氧基烷氧基羰基烷基、或多烷氧基烷氧基羰基烷基，其中烷基部份含 2 至 12 個碳原子，且醯氧基部份含 6 至 22 個碳原子；R⁴ 為氫；R⁵ 與 R⁷ 連接而形成 -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-；及

0.005 至 0.5% 協同增效劑，其係選自包括金屬基質熱穩定劑、路易士酸、及其混合物，以聚合物之重量為基準，其中

包覆型硫醇的含量為每 100 重量份聚合物中有 0.20 至 3.0 重量份。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中協同增效劑之含量為 0.01 至 0.4%。

3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中金屬基質熱穩定劑為羧酸鋅。

六、申請專利範圍

4 . 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中烷基部份為乙基。

5 . 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中協同增效劑為氯化鋅。

6 . 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其另一特徵是含鹵素聚合物組成物為軟質 P V C 且 R^1 為醯氧基烷基。

7 . 如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中協同增效劑為路易士酸且含量為 0 . 0 0 5 至 0 . 5 % 之 P V C 重量。

8 . 如申請專利範圍第 7 項之組成物，其中含量為約 0 . 0 0 5 至 0 . 1 % 。

9 . 如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中烷基部份為乙基。

1 0 . 如申請專利範圍第 7 項之組成物，其中路易士酸為氯化鋅。

1 1 . 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中烷基部份為乙基。

1 2 . 如申請專利範圍第 1 0 項之組成物，其中烷基部份為乙基。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含鹵素樹脂為氯乙烯聚合物。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中含鹵素聚合物組成物為硬質 P V C 且 R^1 為羥烷基。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 4 項之組成物，其中協同

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

增效劑為金屬基質穩定劑且該金屬基質穩定劑含量為
0 . 0 1 至 0 . 5 % 之 P V C 重量。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 4 項之組成物，其中協同
增效劑為路易士酸且含量為 0 . 0 0 5 至 0 . 5 % 之
P V C 重量。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 6 項之組成物，其中含量
為 0 . 0 0 5 至 0 . 1 % 。

1 8 . 如申請專利範圍第 1 4 項之組成物，其中烷基
部份為乙基。

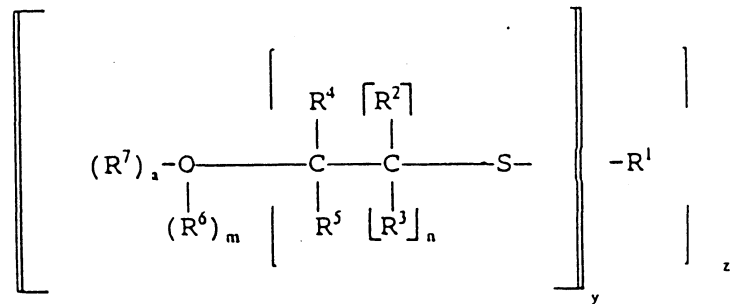
1 9 . 如申請專利範圍第 1 4 項之組成物，其中金屬
基質穩定劑為羧酸鋅。

2 0 . 如申請專利範圍第 1 6 項之組成物，其中路易
士酸為氯化鋅。

2 1 . 如申請專利範圍第 1 9 項之組成物，其中烷基
部份為乙基。

2 2 . 如申請專利範圍第 2 0 項之組成物，其中烷基
部份為乙基。

2 3 . 一種穩定劑組成物，其中含 8 7 . 5 % 至
9 8 . 5 重量 % 具有下列結構之包覆型硫醇：



六、申請專利範圍

其中 a 為 1，m 為 0，n 為 0；y 與 z = 1；R¹ 為羥烷基、醯氧基烷基、羥基烷氧基烷氧基羰基烷基、烷氧基烷氧基羰基烷基、或多烷氧基烷氧基羰基烷基，其中烷基部份含 2 至 12 個碳原子，且醯氧基部份含 6 至 22 個碳原子；R⁴ 為氫；R⁵ 與 R⁷ 連接而形成

—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—；及

其餘部份包括協同增效劑，其係選自包括金屬基質穩定劑、路易士酸、及其混合物。

24. 如申請專利範圍第 23 項之組成物，其中金屬基質熱穩定劑為有機金屬化合物。

25. 如申請專利範圍第 23 項之組成物，其中金屬基質熱穩定劑為羧酸鋅。

26. 如申請專利範圍第 23 項之組成物，其中烷基部份為乙基。

27. 如申請專利範圍第 23 項之組成物，其中協同增效劑為路易士酸。

28. 如申請專利範圍第 27 項之組成物，其中路易士酸為氯化鋅。

29. 如申請專利範圍第 28 項之組成物，其中烷基部份為乙基。

30. 如申請專利範圍第 25 項之組成物，其中烷基部份為乙基。

31. 如申請專利範圍第 23 項之穩定劑組成物，其中包覆型硫醇構成 93.5% 至 97.5% 之總重量。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂