

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92114915

※申請日期：92.6.02

※IPC 分類：(08k⁵/524

壹、發明名稱：(中文/英文)

供液體穩定劑之金屬皂存在下之亞磷酸酯反應

PHOSPHITE REACTIONS IN THE PRESENCE OF METAL SOAPS
FOR LIQUID STABILISERS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商艾克索諾貝爾公司

AKZO NOBEL N. V.

代表人：(中文/英文)

1. P. C. 夏克威克

P. C. SCHALKWIJK

2. P. H. 凡戴爾森

P. H. VAN DEURSEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭亞罕市韋伯路 76 號

VELPERWEG 76 NL-6824 BM ARNHEM THE NETHERLANDS

國籍：(中文/英文)

荷蘭

THE NETHERLANDS

參、發明人：（共 3 人）

姓 名：（中文/英文）

1. 查離思-安東尹 佳拉茲

CHARLES-ANTOINE CARRAZ

2. 蘇珊 派碎希亞 眉爾抗森

SUSAN PATRICIA MALCOMSON

3. 馬寇 湯瑪斯 約翰 米樂

MALCOLM THOMAS JOHN MELLOR

住居所地址：（中文/英文）

1. 英國曼冊斯特市史坦登街史坦登花園 4 號

4 STANTONS GARDEN, STANTON AVENUE, MANCHESTER
M20 2PT, UNITED KINGDOM

2. 英國曼冊斯特市阿姆司坦區費爾奔路 6 號

6 FAIRBURN CLOSE, URMSTON, MANCHESTER M41 8DX,
UNITED KINGDOM

3. 英國蘭開夏郡潑坦市布萊摩路 16 號

16 BLAIMORE DRIVE, BOLTON, LANCASHIRE BL3 4UE,
UNITED KINGDOM

國 籍：（中文/英文）

1. 英國 UNITED KINGDOM

2. 英國 UNITED KINGDOM

3. 英國 UNITED KINGDOM

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 歐洲專利機構；2003 年 04 月 04 日；03076007.8

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲專利機構；2003 年 04 月 04 日；03076007.8

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

技術領域

本發明係關於製備包括一或多種有機亞磷酸酯之乙烯基鹵化物聚合物之液態安定劑之新穎方法，因此製備之液態安定劑，包括該液態安定劑之安定乙烯基鹵化物聚合物，及由其形成之成型物件。

先前技術

如一般已知，氯化乙烯之聚合物及共聚物可藉由模製、擠出及鑄造法製造各種成型物件。依此等方法，需要達180-200°C之高溫，使聚合物變成夠軟之狀態。在此等溫度下，以氯化乙烯為主之聚合物或經歷相當之劣化，造成褪色且降低其機械性質。為使該負面改變或作用為最小，因此可將安定劑加於聚合物飼入物中。一般已知添加鹼性物質如硬脂酸鉛、硬脂酸鈣或氫氧化鈣，可藉由抑制熱分解使該類聚合物安定。經發現特別有效之安定化合物包括脂肪酸之鹼金屬皂。例如，US 4,102,839揭示對氯化乙烯聚合物賦與耐熱性對抗熱劣化安定之安定劑組合物，該組合物包括有機羧酸及對-二酮或對-酮-醛之二價金屬鹽。

使用上述金屬皂安定劑之缺點為因為含過量之羧酸鹽，因此安定劑在其加工過程中及在最終乙烯基塑化產物中，與乙烯基鹵化物聚合物產生較大或較少程度之不相容性。此會造成未結合之羧酸酯在硬化及加工過程中，移行至乙烯基樹脂化合物之表面，會因乙烯基塑料之模糊或褪色變成看得見。再者，造成攜帶設備上不期望之褪色，以及老

於金屬羧酸鹽-溶劑混合物中，獲得所需液態安定劑。

稍事宜之製備方法之實例可見於WO 96/15186中，其係關於包括三有機亞磷酸酯及金屬羧酸鹽之液態安定劑。尤其，本文獻中所述之液態安定劑包括鋇及鋅，一種或多種選自由直鏈及支鏈脂系飽和及不飽和羧酸組成之脂系羧酸酯、一種或多種含8至10個碳原子之芳系羧酸酯、一種或多種三有機亞磷酸酯及一種或多種有機酸亞磷酸酯。最佳之羧酸酯提及者包含油酸酯及辛酸酯之異構物，如2-乙基己酸酯。製造該安定劑最慣用之方式揭示者為在第一步驟中使先前製備之鋇-鋅-羧酸鹽混合物，再周圍條件下為液態之三有機亞磷酸酯及在周圍條件下為液態之有機酸亞磷酸酯預混合。通常，需添加一定量之溶劑或稀釋劑，以避免混合物變的極度黏稠。第二步驟中，添加額外之固態成分如額外之鋇及/或新羧酸鹽，且與特定量之溶劑併用，較好為異癸基醇及無機醇，以提供良好混合。因此獲得之液態安定劑組合物可賦與PVC熱安定性。

最終安定劑組合物中含醇溶劑經發現會具有某些主要之缺點。首先，其會在製備安定劑之過程中及氯化乙烯加工過程中與有機亞磷酸酯反應，產生酚或烷化之酚成分。醇溶劑、酚及烷化酚均會使製造安定劑之過程中以及氯化乙烯聚合物加工過程中及最終成形物件中，存在一定量不必要之揮發物。

發明內容

因為持續的需要具有低揮發性、低酚含量及形成低酚之

產物，因此本發明之目的係提供一種不會將揮發物加於乙烯基鹵化物產物中之液態安定劑組合物。再者，本發明之一目的係提供包括一種或多種有機亞磷酸酯及一種或多種金屬羧酸鹽之具有改善安定性質之液態安定劑。

本發明之目的經了解為經由就地製備製程，製備金屬羧酸鹽-有機亞磷酸酯液態安定劑組合物，意思為一種或多種有機亞磷酸酯成分係在一種或多種金屬羧酸鹽成分存在下合成。需了解本文中所用之有機亞磷酸酯成分意指一般式為 $P(OR)_3$ 之三有機亞磷酸酯、一般式為 $(RO)_2P(O)H$ 之有機酸亞磷酸酯、及一般式為 $RO-[P(OR)-O-R'-O]_n-P(OR)_2$ 之二-及多亞磷酸酯，其中各R係獨立選自由 C_{7-18} 烷基芳系基、直鏈或支鏈 C_{6-14} 脂系基及苯基組成之群組，R'可為任一種慣用之橋接基，且n為1-3,000。依本發明之製程，基本上不會賦與乙烯基鹵化物聚合物安定作用之所有溶劑或稀釋劑均會被移除。依該方式，獲得包括一種或多種有機亞磷酸酯及一種或多種金屬羧酸鹽成分之新穎液態安定劑組合物，其基本上不含溶劑，且對於提昇乙烯基鹵化物聚合物之熱調節損壞抗性有效。另外，其可提供具有改良清晰度之最終產物。

更詳細而言，本發明製備基本上不含溶劑之液態安定劑之方法包括之步驟為：

--使一種或多種羧酸與一或多種金屬源在一種或多種有機亞磷酸酯反應性溶劑存在下反應，其中該金屬源中之金屬係選自由Ca、Ba、Zn、Sr、K及Cd組成之群組；

--將一或多種有機亞磷酸酯添加於所得反應混合物中，且使有機亞磷酸酯反應性溶劑與該有機亞磷酸酯反應，同時蒸餾掉產生之游離脂系及/或芳系醇；及

--視情況在添加一種或多種有機亞磷酸酯於反應混合物中之前、過程中或之後，添加抗氧化物、金屬中間物、共安定劑、PVC可接受之添加劑、有機酸亞磷酸酯、三有機酸亞磷酸酯及二亞磷酸酯或其混合物。

適用於製備本發明液態安定劑組合物之方法中所用之羧酸包含任一種慣用之酸。較好使用直鏈或支鏈C₆₋₂₆脂系酸及/或C₇₋₁₉芳系酸。更好，羧酸系選自由苯甲酸、甲苯酸、第三丁基苯甲酸、C₈₋₁₀脂系酸及C₁₈脂系酸組成之群組。該脂系酸可含至多3個雙鍵。依本發明之方法，可使用一種或多種適用之羧酸。最佳具體例中使用二或多種羧酸之混合物。此等一或多種羧酸係與適用之溶劑或適用溶劑之混合物混合。所得反應混合物中添加一種或多種金屬源。尤其適用於該目的之金屬源包含Ca、Ba、Zn、Sr、K及Cd之任何慣用之鹽，如氫氧化鈣、氧化鈣、氫氧化鋇、氧化鋇、氧化鋅、氫氧化鋁、氫氧化鉀、氧化鎘或氫氧化鎘。較佳具體例中，係使用二或多種金屬源，其較好包括鋇及鋅或鈣及鋅之鹽。當一種或多種金屬源與一種或多種羧酸反應時會產生水，其需自反應混合物移除。水之移除可依任何一般方式達成，但較好以蒸餾或薄膜分離法達成。

本發明之方法適用之溶劑為可使有機亞磷酸酯轉化，形成不同有機亞磷酸酯之羥系溶劑。溶劑係考量在1莫耳%氫

氧化鉀或適用之處沒存在下，若在該溶劑及該有機亞磷酸酯之50/50莫耳混合物中，可與有機亞磷酸酯反應，且在使混合物在140°C下加熱2小時後，至少10%溶劑與有機亞磷酸酯反應。通常，若適用之溶劑需過濾，則使用三苯基亞磷酸鹽作為有機亞磷酸鹽，且使用KOH作為觸媒。重要的是此等溶劑為所謂之低揮發性，其在製程之第一步驟中不會與產生之水一起離開。較好，有機亞磷酸酯反應性溶劑係選自由低揮發性醇及二醇組成之群組。可使用醇之非限制用列舉包含C₆₋₁₄直鏈或支鏈醇、異十二烷醇、十三烷醇、醇之技術混合物、2-乙基己醇、丁基dioxitol、甲基dioxitol、丁基酚、二丁基酚、三丁基酚、及2,4-二枯基酚。可使用之非限制用多元醇包含1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙二醇、雙酚A及雙酚F。較好，有機亞磷酸酯反應性溶劑係選自由2-乙基己醇、異癸醇或三癸醇。最好，使用異癸醇或三癸醇。本發明之方法中，可使用二或多種上述溶劑之混合物。然而，較好使用一種單一溶劑。

可使用之有機磷酸酯成分包括選自由下列組成之群組：

式 $(RO)_3P$ 之三有機亞磷酸酯，其中各R係獨立選自由C₇₋₁₈烷基芳系基、直鏈或支鏈C₆₋₁₄脂系基及苯基組成之群組；

式 $(RO)_2P(O)H$ 之有機酸亞磷酸酯，其中R之意如上述；及

式 $RO-[P(OR)-O-R'-O]_n-P-(OR)_2$ 之二磷酸酯及多磷酸酯，其中R之意如上述，且R'可為任何一般之橋接基，且n為1-3,000，較好為1-1,000，且最好為1-500。

較好，有機亞磷酸酯包括至少一種C₇₋₁₈烷基芳系基，但

製程中所用溶劑量以有機亞磷酸酯之總重為準至少為5 wt%，更好至少為10 wt%，且最好至少為20 wt%。溶劑之最大量以有機亞磷酸酯之總重為準較好為99 wt%。更好溶劑之量至多為97 wt%，且最好至多為95 wt%。

最佳具體例中，25-100 wt%之有機亞磷酸酯反應性溶劑會與添加於該溶劑中之有機亞磷酸酯反應。更好，50-99 wt%，最好75-98 wt%之有機亞磷酸酯反應性溶劑與添加於溶劑中之有機亞磷酸酯反應。因此最終液態安定劑中幾乎所有溶劑均與有機亞磷酸酯結合，且幾乎沒有留下游離溶劑。最佳具體例中，幾乎所有溶劑均與有機亞磷酸酯結合，意指最終液態安定劑中未留下游離溶劑。

較佳具體例中，最終安定劑組合物中未反應溶劑之量(較好為醇或二醇)以最終液態安定劑之總重為準部超過5.0 wt%。更好，溶劑之最大量為2.5 wt%，且最好為1.0 wt%。較好，最終安定劑組合物中所含酚或酚衍生產物之量低於5.0 wt%，更好低於3.0 wt%，且最好低於2.0 wt%。

較好，最終液態安定劑組合物中所含一種或多種有機亞磷酸指之量以最終液態安定劑之總重為準至少為5 wt%。更好，其含量至少為10 wt%，最好至少15 wt%。最終安定劑組合物中之一種或多種有機亞磷酸酯之最大量以最終液態安定劑之總重為準較好為95 wt%。更好含至多90 wt%之有機亞磷酸酯，且最好至多85 wt%。

以本發明方法製備之液態安定劑組合物可額外含有慣用之添加劑，如抗氧化劑、可塑劑、金屬中間物、共安定

劑、三有機亞磷酸酯及二亞磷酸酯、有機酸亞磷酸酯、潤滑劑、共安定劑等。視情況，最終液態安定劑係以苯二酸酯及/或環氧樹脂化合物或其他可為乙烯基鹵化物聚合物接受之稀釋劑，例如其所慣用之可塑劑。

本發明之液態安定劑組合物可與乙烯基鹵化物聚合物摻合，以改善其熱安定性。可用之乙烯基鹵化物聚合物形成至少部分再硬化基 $(-\text{CHX}-\text{CH}_2-)_n$ 且鹵化物成分超過40%之任何聚合物。該式中， n 為聚合物鏈中之單元數，且 X 為鹵化物。較好，聚合物為氯化乙烯聚合物。聚合物以可為氯化乙烯與其他可共聚合單體一適度比例之共聚物。如氯化乙烯與乙酸乙烯酯之共聚物、氯化乙烯與馬來酸或富馬酸或酯類之之共聚物，及氯化乙烯與苯乙烯之共聚物。本發明之安定劑組合物對於主要比例之聚氯乙烯與次要比例之其他合成樹脂如氯化聚乙烯或丙烯腈、丁二烯及苯乙烯之共聚物之混合物有效。

加於氯化乙烯聚合物中以提升熱調節劣化抗性，以及改善透明度之本發明液態安定劑組合物之量相當小。較好，本發明之液態安定劑組合物添加於聚合物中之量以安定聚合物之總重為準至少為0.1 wt%。更好，安定劑之含量至少為0.5 wt%，且最好含量至少為1.0 wt%。欲添加於氯化乙烯聚合物中之液態安定劑量以安定劑聚合物之總重為準，較好不超過15 wt%。更好，液態安定劑之量至多為10 wt%，最好至多5 wt%。

尤以本發明之液態安定劑安定之氯化乙烯基聚合物可形

成具有低量揮發物之成形物件。再者，製備方法對安定劑之性能提供許多出乎意料之外之優點。此等包含增加部分應用中之熱安定性及明顯增加最終聚合物物件之透明度。當安定劑與異氰酸酯為主之接合劑併用時發現可進一部增加效益，但需要改善PVC塑料溶膠與織物基材之接著，亦即塗佈織物之製造如雨衣、輸送帶、防水布。該應用中，安定劑及結合劑係在塗佈製程之前加於糊料PVC塑料溶膠中。異氰酸酯之反應性極高，且對PVC加工劑之已知問題為糊料之黏度會隨著儲存而增加，且會再相對短時間內使糊料不再方便的分佈在織物之上。此在工業中已知為塑料溶膠糊料之“使用期”。以本發明方法製備之安定劑含有低量可與異氰酸酯反應之化學化合物。該結果會使塑料溶膠之“使用期”明顯增加，且改善加工之便利性。

實施方式

本發明以下列非限制用實例說明。

實例1

依下列實驗製備本發明之液態安定劑組合物：

反應槽中加入異癸醇(229.3克)、對-第三丁基苯甲酸(100克)及維爾酸C10(versatic C10 acid)(190.7克)。所得混合物加熱至80℃。逐份添加氧化鋅(30.0克)及氫氧化鋇八水合物(145.6克)，再使反應混合物攪拌30分鐘。接著，在110℃及15 mmHg下及在氮氣中使所得皂脫水。添加三苯基亞磷酸酯(449.9克)，且使所得混合物加熱至140℃，且攪拌3小時。接著，在12 mmHg及溫度至多190℃下緩慢移除先前反

應步驟中形成之酚。使反應混合物冷卻至90℃。當混合物達到該溫度時，添加丁基羥基甲苯(50克)及二苄醯基甲烷(30克)。最後，使用矽藻土過濾產物。

比較例2

依下列實驗，使用現有技術製備與實例1製備之化合物類似組成之產物：

反應槽中加入異癸醇(229.3克)、對-第三丁基苯甲酸(100克)及維爾酸C10(versatic C10 acid) (190.7克)。所得混合物加熱至80℃。逐份添加氧化鋅(30.0克)及氫氧化鋇八水合物(145.6克)，再使反應混合物攪拌30分鐘。接著，在110℃及15 mmHg下及在氮氣中使所得皂脫水。使反應混合物冷卻至90℃。當混合物到達該溫度時，添加二苯基異癸基亞磷酸酯(313.5克)、丁基羥基甲苯(50克)及二苄醯基甲烷(30克)。最後，使用代卡利特矽藻土(dicalite)過濾產物。

實例3及4

以下列提供之調配物測試實例1及2中所述程序製備之樣品化合物。

組合物A

懸浮聚合之PVC樹脂(K-71)	100
二異癸基苯二酸酯	45
環氧化之大豆油	2
實例	2
硬脂酸	0.3

以149.3克取自實例1及2之該混合物分別製備實例3及4。

以手混合該混合物，接著置於表1中所述條件下之油加熱滾動研磨機中。研磨時間後，移出片狀物樣品。自製備之片狀物切割尺寸500×20毫米之試驗片，且置於185℃之試驗烘箱(Mathis Thermotester Type LTE-TSM)中。依據BS2782: Part 5, Method 530A，使用Hunterlab Ultrascan XE測定黃化指數(試驗樣品之YI)。結果列於表2中。藉由切割四片尺寸70×70毫米之試驗樣品，且於150℃、60 psi下壓著2.5分鐘測定渾濁度。使用Hunterlab Ultrascan XE測量壓著版之霧濁度。結果列於表3中。

表1---研磨條件

滾筒直徑	152.4毫米
前滾筒溫度	164℃
後滾筒溫度	163℃
前滾筒速度	40 rpm
磨擦比	1 : 1
夾具厚度	0.9毫米
研磨時間	3分鐘

表 2

實例	烘箱試驗後之黃化指數(分鐘)									
	0	7	14	21	28	35	42	49	56	63
3	0.1	0.7	1.1	1.3	0.9	1.0	1.3	1.4	1.6	2.3
4	0.3	1.0	1.0	1.1	1.0	1.5	2.2	2.7	4.1	5.6

表 3-霧濁

實例	霧濁指數
----	------

3	5.7
4	10.0

揮發性

為測量實例1及2中所述程序製備之樣品之揮發性，將精確重量之化合物置於金屬溶鐵爐中，且於150℃之試驗烘箱((Mathis Thermotester Type LTF-ST)中10分鐘。使化合物於乾燥機中冷卻5分鐘，接著稱重。結果列於表4中。

游離酚

使用HPLC測量實例1及2中所述程序製備之樣品中之酚量。結果列於表4中。

表 4

實例	10分鐘後之%重量損耗	%游離酚
1	2.4	1
2	12.3	3

伍、中文發明摘要：

本發明係關於製備對基本上不含溶劑之聚氯乙烯組合物賦予熱安定性之液態安定劑，包括之步驟為：

--使一種或多種羧酸與一種或多種金屬源，在一或多種有機亞磷酸酯反應性溶劑存在下反應，同時將水汽提掉，其中該金屬源中之金屬係選自由Ca、Ba、Zn、Sr、K及Cd組成之群組；

--添加一或多種選自由三有機亞磷酸酯、有機酸亞磷酸酯、二亞磷酸酯及多亞磷酸酯組成之群組，且使有機亞磷酸酯反應性溶劑與該有機亞磷酸酯反應，同時蒸餾掉酚；及

--視情況，在將一種或多種有機亞磷酸酯添加於反應混合物中之前、過程中或之後，添加一或多種技藝中已知之添加劑。

陸、英文發明摘要：

The present invention pertains to a process for the preparation of a liquid stabiliser for imparting heat stability to polyvinyl chloride compositions which is essentially solvent-free, comprising the steps of

- reacting one or more carboxylic acids with one or more metal sources in the presence of one or more organophosphite ester-reactive solvents while stripping off water, wherein the metal in said metal source is selected from the group consisting of Ca, Ba, Zn, Sr, K, and Cd;

- adding one or more organophosphite esters selected from the group consisting of triorganic phosphites, organic acid phosphites, diphosphites, and polyphosphites,

and reacting the organophosphite ester-reactive solvent with said organophosphite esters, while distilling off phenol; and,

- optionally, adding one or more additives known in the art before, during, or after the addition of the one or more organophosphite esters to the reaction mixture.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ ）圖。

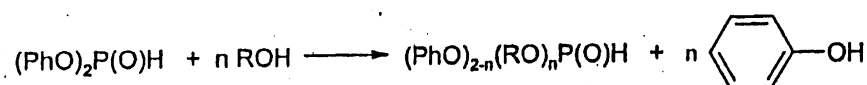
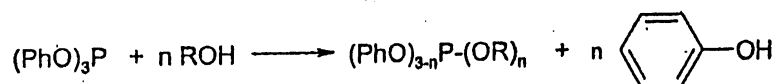
(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

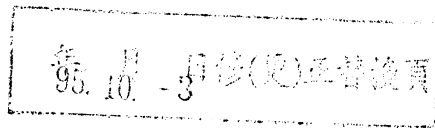
化或暴露於天候下滲出之不期望浮垢。例如由 US 2,564,646 或 US 3,519,584 已知添加三有機亞磷酸酯可協助克服此等缺點。US 2,564,646 顯示針對該目的可使用烷基及芳基三有機亞磷酸酯，但 US 3,519,584 揭示藉由於聚合物中加入特定之不對稱鹼土金屬羧酸鹽-亞磷酸酯，可避免上述之問題。

通常，金屬羧酸鹽-有機亞磷酸酯安定劑組合物係以二步驟製備。第一步驟中，製備金屬羧酸鹽，接著添加一種或多種有機亞磷酸酯成分。金屬羧酸鹽之羧酸成分通常為(C₈₋₂₂)脂系及芳系酸之混合物。其鹽之製備通常需要使用溶劑，以降低鹽之黏度，以利處理且協助自反應混合物移除水。溶劑之選擇相當重要，因為需在金屬羧酸鹽-有機亞磷酸酯安定劑製備過程中維持混合物均勻，且提供最終安定劑良好之長期儲存性質。醇溶劑通常可滿足此等需求，且因此一般均用於製備該類液態安定劑。

液態安定劑之有機亞磷酸酯成分一般係藉由以所需之醇使三有機亞磷酸酯或有機酸亞磷酸酯酯交換反應製備，如技藝中已知。適當的，其可依據下列方程式，藉由在去除酚且在鹼處沒存在下，使三苯基亞磷酸酯或二苯基酸亞磷酸酯酯交換反應形成：



因此獲得之三有機亞磷酸酯及/或有機酸亞磷酸酯係添加



最好有機亞磷酸酯包括至少一苯基。本發明可用之列舉額外有機亞磷酸酯之非限制用實例包含四苯基二丙二醇二亞磷酸酯、二苯基季戊四醇二亞磷酸酯、聚-4,4'-異亞丙基二酚四酚亞磷酸酯及聚(二丙二醇)苯基亞磷酸酯。有機亞磷酸酯較好係選自由二苯基異癸基亞磷酸酯、苯基二異癸基亞磷酸酯、三壬基異癸基亞磷酸酯、丁基dioxityl壬基苯基苯基亞磷酸酯、丁基dioxityl二壬基苯基亞磷酸酯、二butyldioxityl壬基苯基亞磷酸酯、四苯基二丙二醇二亞磷酸酯及二苯基酸亞磷酸酯。最佳具體例中，添加於一或多種金屬羧酸鹽中之有機亞磷酸酯為三苯基亞磷酸酯，因為其可輕易購得且不貴。

當一或多種有機亞磷酸酯與一或多種有機亞磷酸酯反應性溶劑反應(亦即酯交換反應反應)時，會釋出一般式為ROH之化合物，其中之R依其所用之有機亞磷酸酯化合物而定，為C₇₋₁₈烷基芳系基、直鏈或支鏈C₆₋₁₄脂系基或苯基。因此較好，有機亞磷酸酯中之R基之至少之一為C₇₋₁₈烷基芳系基，較好會產生至少一當量之酚衍生之產物。又更好，有機亞磷酸酯中R基之至少之一為苯基，意指最佳具體例中，會釋出至少一當量之酚。移除產生之脂系或芳系醇會發生在較好至少160°C，更好至少170°C，且最好至少180°C之溫度，及較好低於40 mmHg，更好低於25 mmHg且最好低於20 mmHg之真空中。較好，蒸除基本上所有產生之脂系醇、酚及酚衍生之產物之溫度不超過240°C，更好230°C且最好210°C。真空較好不超過4 mmHg，更好不超過6 mmHg，且最

好不超過 8 mmHg。較好安定劑組合物中未與有機亞磷酸酯反應之過量溶劑(若存在)亦於該步驟中移除。

較好，最終組合物中存在之所有有機亞磷酸酯均為用作起始物質之有機亞磷酸酯與羥係溶劑間反應之產物。所得有機亞磷酸酯成分若沒有羥基系溶劑殘留，則在安定劑之製造及儲存過程中將顯示及為小之後續酯交換反應作用，且因此釋出極微量之酚或烷化酚。較好就地在在本發明之製程中形成之有機亞磷酸酯包括二苯基異癸基亞磷酸酯、苯基異癸基亞磷酸酯及三異癸基亞磷酸酯。

視情況，可在液態安定劑組合物中添加抗氧化劑、金屬中間物、共安定劑、PVC可接受之添加劑、有機酸亞磷酸酯、三有機亞磷酸酯或二亞磷酸酯或其混合物。該添加可發生於反應混合物中添加一種或多種有機亞磷酸酯之前、之中或之後。

可經由上述方法製備之本發明液態安定劑組合物在周圍溫度之黏度較好至多 20 Pa.s，更好至多 5 Pa.s，最好至多 2.5 Pa.s，以協助處理。較好，最終安定劑之黏度至少為 10 mPa.s，最好至少 20 mPa.s。

最終液態安定劑組合物中，一種或多種金屬羧酸鹽之含量以最終液態安定劑之總重為準較好至少為 5 wt%。更好，其含量至少為 10 wt%，最好至少為 15 wt%。最終安定劑組合物中之一種或多種金屬羧酸鹽之最大量以最終液態安定劑之總重為準較好為 90 wt%。更好，安定劑組合物中之金屬羧酸鹽含量至多 85 wt%，最好至多 80 wt%。



拾、申請專利範圍：

1. 一種製備適用於賦予聚氯乙烯組合物熱安定性之液態安定劑之方法，該安定劑基本上不含溶劑，包括之步驟為：

(a) 使一種或多種羧酸與一或多種金屬源在一種或多種有機亞磷酸酯反應性溶劑存在下反應同時汽提水，其中該金屬源中之金屬係選自由Ca、Ba、Zn、Sr、K及Cd組成之群組；

(b) 添加一種或多種選自由下列組成之群組之有機亞磷酸酯

--式 $(RO)_3P$ 之三有機亞磷酸酯，其中各R係獨立選自由 C_{7-18} 烷基芳系基、直鏈或支鏈 C_{6-14} 脂系基及苯基組成之群組；

--式 $(RO)_2P(O)H$ 之有機酸亞磷酸酯，其中R之意如上述；及

--式 $RO-[P(OR)-O-R'-O]_n-P(OR)_2$ 之二磷酸酯及多磷酸酯，其中R之意如上述，且R'可為任何一般之橋接基，且n為1-3,000，

且使有機亞磷酸酯反應性溶劑與該有機亞磷酸酯反應，同時蒸餾掉產生之ROH；及

(c) 視情況，在添加一種或多種有機亞磷酸酯於反應混合物中之前、過程中或之後，添加抗氧化物、金屬中間物、共安定劑、PVC可接受之添加劑、有機酸亞磷酸酯、三有機酸亞磷酸酯及二亞磷酸酯或其混合物。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之有機亞磷酸酯係選自由下列組成之群組：四苯基二丙二醇二亞磷酸酯、二苯基季戊四醇二亞磷酸酯、聚-4,4'-異亞丙基二酚四酚亞磷酸酯及聚(二丙二醇)苯基亞磷酸酯、二苯基異癸基亞磷酸酯、苯基二異癸基亞磷酸酯、三壬基異癸基亞磷酸酯、丁基 dioxityl 壬基苯基亞磷酸酯、丁基 dioxityl 二壬基苯基亞磷酸酯、二丁基 dioxityl 壬基苯基亞磷酸酯、四苯基二丙二醇二亞磷酸酯及二苯基酸亞磷酸酯及三苯基亞磷酸酯。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中有機亞磷酸酯反應性溶劑係選自由低揮發性醇及二醇組成之群組。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中有機亞磷酸酯反應性溶劑係選自直鏈或支鏈C₆₋₁₄醇、異癸醇、十三烷醇、醇之技術混合物、2-乙基己醇、丁基 dioxitol, 甲基 dioxitol、丁基酚、二丁基酚、三丁基酚、及2,4-二枯基酚、1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙二醇、雙酚A及雙酚F。
5. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中之羧酸係選自由C₆₋₂₆脂系酸及C₇₋₁₉芳系酸組成之群組。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中之羧酸係選自由苯甲酸、甲苯酸、第三丁基苯甲酸及C₈₋₁₆脂系酸、及C₁₈脂系酸組成之群組。
7. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中所得液態安定劑之黏度在周圍溫度下為20 mPa.s至20 Pa.s間。

8. 一種賦予基本上不含溶劑之聚氯乙烯組合物熱安定性之液態安定劑，該液態安定劑係藉由如申請專利範圍第1至7項中任一項之方法製備。
9. 如申請專利範圍第8項之液態安定劑，其中該安定劑係以苯二酸酯及/或環氧化合物稀釋。
10. 一種具有改善熱安定性及透明度之乙烯基鹵化物聚合物組合物，該組合物包括如申請專利範圍第8或9項之液態安定劑。
11. 如申請專利範圍第10項之乙烯基鹵化物聚合物組合物，其中之乙烯基鹵化物聚合物為聚氯乙烯。
12. 一種由申請專利範圍第10項之乙烯基鹵化物聚合物組合物形成之成形物件。