

公告本

申請日期	88 年 3 月 20 日
案 號	88104432
類 別	C08K 5/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

561173

發 明 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	寡聚性安定劑混合物
	英 文	Oligomeric stabilizer mixture
二、發明 創作人	姓 名	(1) 湯瑪斯·史塔費特 Stahrfeldt, Thomas (2) 艾蘭德·李奇布 Lichtblau, Alexander (3) 吉爾哈德·法勒 Pfahler, Gerhard
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國 (1) 德國紐薩伯·羅瓦德街五九號 Lohwaldstraße 59, 86356 Neusaß, Germany
	住、居所	(2) 德國奧斯伯布藍德路一十六號 Branderstrasse 16, 86154 Augsburg, Germany (3) 德國伊晨諾溫德斯街五號 Wendelsteinstraße 5, 82223 Eichenau, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 克萊瑞特公司 Clariant GmbH
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國法蘭克福緬因區布朗寧路五十號 Bruningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 楚德爾·柯赫斯 Kachholz, Traudel 保羅·谷勒 Guthlein, Paul

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

申請日期	88 年 3 月 20 日
案 號	88104432
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

新 型

一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人創作	姓 名	(4) 卡爾·佳 Gaa, Karl
	國 籍	(4) 德國 (4) 德國伯特貝克·威廉-洛路九號 Wilhelm-Lohe-Weg 9, 89349 Burtenbach, Germany
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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

德國 1998年3月20日 198 12 224.1 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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種新穎的安定劑混合物，其可顯著地減低金屬－化合物－加速老化及有機物質之老化，特別為有機聚合物。

已有廣泛不同的方法將有機物質，特別是塑膠，與金屬、金屬離子及含金屬之化合物接觸。此型式之接觸特別於使用金屬催化劑製備此塑膠時的殘餘物實例中無法避免。亦有許多方法，有機聚合物在它們加工期間與金屬表面接觸。此外，不同的含金屬化合物故意與塑膠混合以達成特定的效應：這些實施例有含金屬安定劑、顏料及充填劑。此外，有機聚合物時常於末端塗佈時直接與金屬接觸，如實例有電纜保護層、導管及電子組成。

如全部的有機化合物，塑膠亦會自然老化。此方法，其與官能特性受損相關及總是以有機物質之分解結束，可利用加速劑加速及使用安定劑變慢。金屬及含金屬化合物通常熟知為老化加速劑及此型式的老化製程（cf. R. Gachter, H. Muller, Taschenbuch der Kunststoff - 添加劑 [塑膠添加劑手冊]，Carl Hanser Verlag Munich, Vienna; 3rd edn. 1989; Chapter 2, pp. 109 ff）。

從三氯化磷（1）及 2，2' - 二甲基 - 4，4' - 二羥基 - 5，5' - 二 - 第三 - 丁基二苯基硫醚（2）於含其它化學品混合物中製得的濃縮產物之使用描述在 DE - A -

1 1 5 3 8 9 4。但是於產物本身並沒有暗示有安定作用。於此文件中使用的濃縮產物僅與從壬基酚及丙酮及與二月桂基硫二丙酸酯（比較的實驗案號 5）製得的濃縮產物結合。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

五、發明說明 (2)

D E - A - 1 1 5 3 8 9 4 描述混合物的安定作用，描述於銅 - 污染的聚丙烯上抵抗熱及氧的損害作用。

從 (1) 及 (2) 單獨製得的濃縮產物效用及其使用為有機物質的安定劑直到公告 D E - A - 3 0 2 9 1 7 6 才有描述。於此描述的化合物為三維交聯的聚合物而不溶於全部的有機溶劑，同時具有磷成分為 4 . 9 % (D E - A - 3 0 2 9 1 7 6 ， 第 2 頁 ， 1 7 行 ； 第 5 頁 ， 實施例 3) 。此文件描述出高分子量、不溶的濃縮產物、含聚合程度從 5 0 至 5 0 0 的聚合物 (第 3 頁 ， 4 5 行) 之安定作用。描述了可穩定抵抗氧及熱的損害作用。一起使用於此使用的起始物質 (1) 及 (2) 以在 1 5 分鐘內僅於 5 0 ° C ， 於存在小量的二甲基甲醯胺之二甲苯中製備濃縮產物，在攪拌 (5 0 ° C) 1 小時之後加熱至 1 3 5 ° C 同時在此溫度濃縮 1 小時以除去氯化氫。

從前先技藝熟知的濃縮產物不溶於有機溶劑同時未具有令人滿意的安定作用。因此目標為提供一種具有較佳溶解度及更有效的產物。

驚人地，已發現合適的進行反應可從化合物 (1) 及 (2) 製備一種於有機溶劑中具有優良溶解度及可溶於聚合物的安定劑混合物，同時具有優良的安定作用。

本發明因此係關於一種可由 P C 1 3 與 2 , 2 ' - 二甲基 - 4 , 4 ' - 二羥基 - 5 , 5 ' - 二 - 第三 - 丁基二苯基硫醚部分濃縮獲得的安定劑混合物，其中磷成分以重量計從 2 至 4 % 及未反應的 2 , 2 ' - 二甲基 - 4 , 4 ' - 二羥基 - 5 ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (5)

3 0 2 9 1 7 6 的化合物對照，一比例的 2, 2' - 二甲基 - 4, 4' - 二羥基 - 5, 5' - 二 - 第三 - 丁基二苯基硫醚，除了純的濃縮產物之外同時於有機溶劑具有非常好的溶解度，及 P 成分以重量計從 2.0 至 4.0 %。

本發明亦關於一種製備新穎的安定劑混合物之方法。

驚人地，形成有著優良合適安定有機聚合物質能力之安定劑混合物，若於合適的大氣壓下充入起始的 2, 2' - 二甲基 - 4, 4' - 二羥基 - 5, 5' - 二 - 第三 - 丁基二苯基硫醚 (2)，較佳地於惰性氣體中，及於有機溶劑中，較佳地於芳香族溶劑中，特別於甲苯或鄰 - 二甲苯中，在溫度從 20 °C 至 150 °C 下，較佳地從 100 °C 至 140 °C，特別是從 115 °C 至 130 °C，與三氯化磷 (1) 反應，其中 (1) : (2) 的莫耳比率從 1 : 2.1 至 1 : 4.3，及慢慢及一致地在 0.5 至 8 小時內加入三氯化磷 (1)，較佳地在 3 至 5 小時內，反應混合物在相同溫度下攪拌 3 至 20 小時，較佳地 8 至 14 小時，產物將從揮發性構成釋放超過 2 至 10 小時，較佳地 4 至 8 小時，在溫度上至 190 °C 而壓力可減低至 30 毫巴。

描述的程序提供一種具有成分以重量計從 0.5 至 50 % 的安定劑混合物，較佳地以重量計從 5 至 30 %，特別地以重量計從 8 至 35 %，的 2, 2' - 二甲基 - 4, 4' - 二羥基 - 5, 5' - 二 - 第三 - 丁基二苯基硫醚，及其，與描述於 DE - A - 3 0 2 9 1 7 6 的高度聚合、交聯及不溶之化合物比較，於有機溶劑中，諸如鄰 - 二甲苯，具有優良的溶解

五、發明說明（⁶）

度及具有磷成分以重量計從 2.0 至 4.0%，較佳地以重量計從 2.3 至 3.5%，及具有優良的合適能力可為有機聚合物質的安定劑。

亦驚人的（c f . 實施例 1 及 2，實驗部分），甚至在 1：3 的莫耳比率（PC 1₃ 與 2, 2'-二甲基-4, 4'-二羥基-5, 5'-二-第三-丁基二苯基硫醚），不形成於圖 2 中顯示的分離分子。相對地，1：3 的莫耳比率，例如，直接、節省成本及沒有昂貴的後序操作提供了新穎的混合物。依進行的反應而定，2, 2'-二甲基-4, 4'-二羥基-5, 5'-二-第三-丁基二苯基硫醚於新穎的混合物中之成分可，例如，以重量計從 0.5 至 50%（c f . 實施例 1 及 2，實驗部分）。無疑地，考慮到可獲得的剩餘在產物混合物的 2, 2'-二甲基-4, 4'-二羥基-5, 5'-二-第三-丁基二苯基硫醚成分，從二種起始物質（1）：（2）的莫耳比率至另一個。可經由反應的進行調整剩餘的成分至想要的廣泛範圍。於全部實例中，此提供於有機溶劑中具有好溶解度的產物混合物及 P 成分以重量計從 2.0 至 4.0%。

新的安定劑混合物為一種易碎的樹脂它們的軟化範圍從 70 至 140°C，典型地從 105 至 135°C。其可加至有機物質以先前地穩定，在聚合反應期間或之後及以固體或熔融形式，或溶解在溶劑中或其它當母體的混合物。當以固體使用時新穎的安定劑混合物特別合適於細微的分開形式。特別合適的母體混合物包括濃度以重量計從 1 至 80% 之新穎的安定劑混合物，但是較佳地以重量計從 5 至 30%，剩餘的母體混

五、發明說明 (7)

合物為一種可與欲穩定的聚合物相容之聚合物。以溶解形式併入特別合適，其中溶液可包括濃度，例如，以重量計從 5 至 80 % 之新穎的安定劑混合物。溶液或母體混合物可額外地包括其它安定劑或活化物質，諸如 UV 吸收劑、基於立體障礙的胺類之光安定劑、抑制劑、抗氧化劑、顏料、酸清除劑或充填劑。較佳地以存在欲穩定的聚合物濃度以重量計從 0.001 至 5 % 之方法使用新穎的安定劑混合物，較佳地以重量計從 0.02 至 2 %，基於有機物質，非單獨即與其它添加劑結合。有機物質的實施例有塑膠、塗料、塗佈物及油的前驅物，但是特別是塑膠、塗料、塗佈物及油它們本身。

新穎的安定劑混合物特別合適用來安定薄膜、纖維、膠布、多纖維絲、織品、擠壓成形物、吹出鑄模物、注入鑄模物、熱形成物、粉末塗佈物、印刷墨水、調色墨水、相片物質、顏料、木頭染色、皮革、建築物塗料、鋼鐵製品的保護塗料、潤滑油、機器油、瀝青或柏油，特別於應用在穩定的有機物質與金屬或與金屬化合物或包括金屬的化合物接觸，例如為催化劑殘餘物形式。

新穎的安定劑混合物亦可有利地與其它安定劑結合著使用。這些實施例有與 UV 吸收劑、與基於立體阻礙之胺類光安定劑、與抑制劑、與抗氧化劑、與顏料、與酸清除劑或與充填劑結合。由這些新穎的結合物產生的混合物具有特性曲線圖較佳於各別組成的那些，例如於新穎的穩定之有機物質的老化製程中抗化作用之協同效應。

本發明亦關於一種可穩定抵抗光、氧及熱作用的有機物質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (8)

，特別是塑膠、塗料、塗佈物或油，其包括上述所提及的新穎之安定劑混合物濃度。

此型式的物質實施例描述於德國專利申請案

1 9 7 1 9 9 4 4 . 5 於 4 4 至 5 0 頁，明確地於此併入參考。

新穎的安定劑混合物或由合適的與安定劑混合物結合而穩定的有機物質亦可，若必要時，包含其它添加劑，例如抗氧化劑、光安定劑、其它金屬去活化劑、抗靜電劑、火焰阻燃劑、潤滑劑、成核試劑、酸清除劑（鹼性共安定劑）、顏料或充填劑。可加入的抗氧化劑及光安定劑之實施例，除了新穎的化合物或結合外，有基於立體障礙的胺類化合物或基於立體障礙的酚類或含硫或磷的共安定劑。此型式的化合物實施例描述在德國專利申請 1 9 7 1 9 9 4 4 . 5 第 5 1 - 6 5 頁在 1 - 1 5 點之下，明確地於此併入參考。

實驗部分

實施例 1：利用部分濃縮三氯化磷（1）與 2，2' - 二甲基 - 4，4' - 二羥基 - 5，5' - 二 - 第三 - 丁基二苯基硫醚（2）製備新穎的安定劑混合物 A

在 2 0 ° C 下起始充入 6 4 . 4 克（1 8 0 毫莫耳）的化合物（2）入 4 5 毫升的鄰 - 二甲苯中。在氣體覆蓋（氮）下，於 0 . 5 小時內加入 8 . 7 克（6 3 毫莫耳）的化合物（1），於此反應混合物的溫度增加至 6 0 ° C。在 1 2 0 ° C 下攪拌混合物 6 小時，加熱至 1 6 0 ° C 及從揮發性構成中在壓力減低

五、發明說明 (9)

至 1 5 0 毫巴下進一步釋放 6 小時，拌隨著攪拌。此熔化物，冷卻至約 2 0 °C，使用液態氮碎裂為小塊。此產物具有軟化範圍從 1 0 7 至 1 0 9 °C，磷成分以重量計為 2 . 6 %，2，2' - 二甲基 - 4，4' - 二羥基 - 5，5' - 二 - 第三 - 丁基二苯基硫醚 (2) 的成分以重量計為 5 0 % 及揮發物比例為 2 3 . 5 % (揮發物之測定如下：起始重量 5 0 0 毫克；於 1 2 0 K / h 下加熱；大氣壓：每分鐘 1 升的氮；平底鍋：P t；表面：3 平方公分；加熱至 3 0 0 °C 及保持在此溫度 3 0 分鐘；揮發物為在 3 0 分鐘 / 3 0 0 °C 之後遺失的重量) 。

實施例 2：利用部分濃縮三氯化磷 (1) 與 2，2' - 二甲基 - 4，4' - 二羥基 - 5，5' - 二 - 第三 - 丁基二苯基硫醚 (2) 製備新穎的安定劑混合物 B

在氣體覆蓋 (氮) 下將於 4 5 毫升的鄰 - 二甲苯中之 6 4 . 4 克 (1 8 0 毫莫耳) 的化合物 (2) 加熱至 1 2 0 °C。慢慢及一致地加入 8 . 7 克 (6 3 毫莫耳) 的化合物 (1)，拌隨著密集的攪拌，超過 3 小時。於 1 2 0 °C 下攪拌混合物 6 小時及於 1 8 5 °C 及壓力減低至 1 5 0 毫巴下進一步釋放揮發性構成 6 小時，拌隨著攪拌。在 6 小時之後熔化物冷卻至約 2 0 °C 及利用液態氮碎裂成小塊。產物具有軟化範圍從 1 1 8 - 1 2 0 °C，磷成分以重量計為 3 . 0 %，2，2' - 二甲基 - 4，4' - 二羥基 - 5，5' - 二 - 第三 - 丁基二苯基硫醚 (2) 成分以重量計為 2 5 % 及揮發物比例為 1 6 . 9 % (揮發物測定如下：起始重量 5 0 0 毫克；於 1 2 0 K / h

五、發明說明 (10)

下加熱；大氣壓：每分鐘 1 升的氮；平底鍋：P t；表面：3 平方公分；加熱至 3 0 0 °C 及保持在此溫度 3 0 分鐘；揮發物為在 3 0 分鐘 / 3 0 0 °C 之後遺失的重量）。

實施例 3 至 1 2：於聚丙烯中之新穎的部分濃縮安定劑混合物與銅接觸的安定作用。

1 0 0 分的聚丙烯粉末與 0 . 2 分的硬脂酸鈣及與於表 1 提供的量之安定劑，於具短 - 壓縮 - 區域螺旋槳長度 4 5 0 毫米及 L / D 比率為 2 0 的擠壓器中小球化，通過 3 個為 2 0 0 °C、2 3 0 °C 及 2 3 0 °C 的加熱區域，然後 1 毫米厚度的薄片從丸粒通過 4 個 2 1 0 °C、2 2 0 °C、2 3 0 °C 及 2 4 0 °C 的加熱區域注入鑄造，其螺旋槳直徑為 3 6 毫米及 L / D 比率為 2 5。具即時還原表面的銅箔放置在這二個薄片之間及壓在實驗室，於 1 9 0 °C 加熱 2 分鐘、接觸時間 2 分鐘及在 1 0 百萬牛頓 / 平方公尺的壓力下 2 分鐘壓在二個聚酯薄膜之間至全部厚度為 1 毫米。即時還原的銅表面可利用加熱此銅薄片至紅熱及於甲醇中淬火而獲得。產生的測試樣品貯存在溫度 - 控制的循環空氣烤箱中，在描述的溫度下直到經由變色或裂解而可看見老化，或當樣品遭受 1 8 0 ° 折彎時斷裂。於循環空氣烤箱中於加速老化下高的脆化值說明具好的穩定度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (11)

表 1 : 於與銅片接觸下聚丙烯的長期熱阻抗, 以天計:

實驗案號	安定劑	濃度[phr]	140°C[d]下的脆化時間
3	從壬酚及丙酮+2,2'-二甲基-4,4'-二羥基-5,5'-二-第三-丁基二苯基硫醚與 PCl_3 ¹⁾ 的反應產物製造的濃縮產物	0.5 + 0.5	2 ¹⁾
4	從 2,2'-二甲基-4,4'-二羥基-5,5'-二-第三-丁基二苯基硫醚與 PCl_3 (根據實施例 2) 製造的部分濃縮產物	0.5	8
5	從壬酚及丙酮製造的濃縮產物+月桂基硫二丙酸酯/從 2,2'-二甲基-4,4'-二羥基-5,5'-二-第三-丁基二苯基硫醚與 PCl_3 製造的反應產物	0.5 + 0.5 + 0.5	7 ¹⁾
6	乙二醇雙[3,3-雙(4'-羥基-3'-第三-丁基苯基)丁酸酯]	0.2	5
7	乙二醇雙[3,3-雙(4'-羥基-3'-第三-丁基苯基)丁酸酯]+從 2,2'-二甲基-4,4'-二羥基-5,5'-二-第三-丁基二苯基硫醚與 PCl_3 (根據實施例 2) 製造的部分濃縮產物	0.2 + 0.5	31
8	二硬脂基硫二丙酸酯	0.6	5
9	從 2,2'-二甲基-4,4'-二羥基-5,5'-二-第三-丁基二苯基硫醚與 PCl_3 (根據實施例 2) 製造的部分濃縮產物+二硬脂基硫二丙酸酯	0.5 + 0.6	43
10	乙二醇雙[3,3-雙(4'-羥基-3'-第三-丁基苯基)丁酸酯]+二硬脂基硫二丙酸酯	0.2 + 0.6	31
11	雙乙二醇酯 3,3-雙(4'-羥基-3'-第三-丁基苯基)丁酸+二硬脂基硫二丙酸酯+從 2,2'-二甲基-4,4'-二羥基-5,5'-二-第三-丁基二苯基硫醚與 PCl_3 (根據實施例 2) 製造的部分濃縮產物	0.2 + 0.6 + 0.5	87
12	無	-	1

1) DE - A - 1 1 5 3 8 9 4, 於與銅粉接觸中的脆化時間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (12)

知可改變它們的氧化態一個單位之特別的金屬離子，通常為含部分填滿 d - 軌域的金屬，於聚合物中可作用為老化催化劑，特別於聚烯烴中。埋入銅箔模擬了此影響。如與表 1 的結果比較，顯示出新穎的部分濃縮安定劑混合物發揮抵抗金屬離子損害效應的優良保護作用。

已發現如於實施例 4 中新穎的部分濃縮安定劑混合物之優良的安定特性優於如於實施例 3 或實施例 5 D E - A - 1 1 5 3 8 9 4 中交聯的反應產物，其更亦包含抗氧化安定效應的酚。由新穎的部分濃縮安定劑混合物安定之聚合物因此提供一種較長的工作生命而無進一步的添加劑。

此外，從新穎的部分濃縮安定劑混合物及酚抗氧化劑及，若必要時，硫共安定劑製得的協同安定劑混合物，顯示出比各別產物它們本身還好的作用。例如，當使用傳統的硫 - 共安定劑或酚抗氧化劑時，脆化時間比當使用 2, 2' - 二甲基 - 4, 4' - 二羥基 - 5, 5' - 二 - 第三 - 丁基二苯基硫醚與 P C 1 3 的部分濃縮產物時短及全部於數天的區域。比較上，若使用這些組成的混合物，工作生命的增加遠大於預期的添加量。實施例 6 / 7、8 / 9 及 10 / 11 對闡明協同效應。對於添加效應預期的脆化時間應該為 13 天 (8 + 5)，但是事實上以 31 天才達成。

實施例 13 至 15：在加工條件下安定聚烯烴。

100 分的聚丙稀粉末與 0.1 分的硬酯酸鈣及與於表 2 中提供的安定劑量，於含短 - 壓縮 - 區域螺旋槳長度 450 毫米及 L / D 比為 20 的擠壓器中小球化，通過 3 個 200 °C、

五、發明說明 (13)

230 °C 及 230 °C 的加熱區域。然後測量配方的熔化率。測試在加工條件下的老化穩定性，重覆小球化製程 5 次及在第三及第五個小球化步驟之後測量熔化率。熔化率的增加展現聚合物經過加工的老化。想要的為一致的低值。

結果提供在表 2。

表 2 在重覆聚丙稀小球化之後的熔化率

實驗 案號	安定劑	濃度 [phr]	小球化步驟		
			1st	3rd	5th
13	無		10.6	13.4	16.4
14	乙二醇雙(3,3-雙(4'-羥基-3'-第三-丁基苯基)丁酸酯) + 二硬脂基二硫醚	0.2 + 0.3	3.6	4.1	4.8
15	從 2,2'-二甲基-4,4'-二羥基-5,5'-二-第三-丁基二苯基硫醚與 PCl ₃ (根據實施例 2)製得的部分濃縮產物	0.5	3.1	3.2	4.2

表 2 的結果顯示如於實施例 2 中之新穎的部分濃縮產物於實施例 15 中顯示出優良的加工穩定特性，甚至在五個加工步驟之後聚合物的原始特性實際上未改變。實施例 14 為與熟知的安定劑結合之比較。

實施例 16 至 20：沒有與銅接觸下新穎的部分濃縮安定劑混合物於聚丙稀中之安定作用。

100 分的聚丙稀粉末與 0.1 分的硬酯酸鈣及與提供於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

表 1 中的安定劑量，於含短 - 壓縮 - 區域螺旋槳長度 4 5 0 毫米及 L / D 比率為 2 0 的擠壓器中小球化，經過 3 個 2 0 0 °C、2 3 0 °C 及 2 3 0 °C 的加熱區域，然後 1 毫米厚度的薄片從此丸粒經過 4 個 2 1 0 °C、2 2 0 °C、2 3 0 °C 及 2 4 0 °C 的加熱區域，以螺旋槳直徑 3 6 毫米及 L / D 比率為 2 5 注入鑄造。

產生的測試樣品貯存在溫度 - 控制的循環空氣烤箱中，於描述的溫度下直到經由變色或斷裂而可看見老化，或當此樣品遭受 1 8 0 ° 彎曲而斷裂時。於循環空氣烤箱中於加速老化下高的脆化值說明了好的穩定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

表 3 : 聚丙烯的長期熱阻抗, 以天計:

實驗 案號	安定劑	濃度 [phr]	變脆化時 間 在 1400C[d]
16	從 2,2'-二甲基-4,4'-二羥基-5,5'-二-第三-丁基二苯基硫醚與 PCl_3 (根據實施例 2)製造的部分濃縮產物	0.5	33
17	乙二醇雙 [3,3-雙 (4'-羥基-3'-第三-丁基苯基)丁酸酯]+ 二硬脂基硫二丙酸酯	0.2 + 0.3	204
18	雙乙二醇酯 3,3-雙 (4'-羥基-3'-第三-丁基苯基)丁酸+二硬脂基硫二丙酸酯+ 從 2,2'-二甲基-4,4'-二羥基-5,5'-二-第三-丁基二苯基硫醚與 PCl_3 (根據實施例 2)製造的部分濃縮產物	0.2 0.3 0.5	208
19	無	0.0	8
20	從 2,2'-二甲基-4,4'-二羥基-5,5'-二-第三-丁基二苯基硫醚與 PCl_3 (根據實施例 2)製造的部分濃縮產物+二硬脂基二硫醚	0.5 0.15	186

如於實施例 1 6 中新穎的部分濃縮安定劑混合物之安定特性與於實施例 1 9 中未安定的聚合物比較是明顯的。

此外, 從新穎的部分濃縮安定劑混合物及酚抗氧化劑及,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (16)

若必要時，硫共安定劑製得的協同安定劑混合物，比各別產物它們本身顯示出非常好的作用。

實施例 20 顯示出一個硫共安定劑的此實施例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 寡聚性安定劑混合物)

本發明係關於一種由部分濃縮 PCl_3 與 2,2'-二甲基-4,4'-二羥基-5,5'-二-第三-丁基二苯基硫醚製備之安定劑混合物，其中磷成分以重量計從 2 至 4% 及 2,2'-二甲基-4,4'-二羥基-5,5'-二-第三-丁基二苯基硫醚成分以重量計從 0.5 至 50%。

此安定劑混合物於有機溶劑及聚合物中具有非常好的溶解度同時具有非常好的安定作用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱： Oligomeric stabilizer mixture)

The present invention relates to a stabilizer mixture prepared by partially condensing PCl_3 with 2,2'-dimethyl-4,4'-dihydroxy-5,5'-di-tert-butyl diphenyl sulfide, where the phosphorus content is from 2 to 4% by weight and the content of 2,2'-dimethyl-4,4'-dihydroxy-5,5'-di-tert-butyl diphenyl sulfide is from 0.5 to 50% by weight.

The stabilizer mixture has very good solubility in organic solvents and in the polymer and has very good stabilizing action.

訂

六、申請專利範圍

附件二 A：

第 88104432 號專利申請案修正後無畫線之
中文申請專利範圍替換本

民國 92 年 8 月 28 日修正

1. 一種安定劑混合物，可藉部分縮合莫耳比率為 1：
2. 1 至 1：4. 3 之 PC1₃ 與 2, 2'-二甲基-4,
4'-二羥基-5, 5'-二-第三丁基二苯基硫醚而獲得
，其中磷含量以重量計為 2 至 4%，2, 2'-二甲基-4
，4'-二羥基-5, 5'-二-第三丁基二苯基硫醚含量
以重量計為 0. 5 至 50%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之安定劑混合物，其中磷含
量以重量計為 2. 3 至 3. 5%，2, 2'-二甲基-4,
4'-二羥基-5, 5'-二-第三丁基二苯基硫醚含量以
重量計為 8 至 35%。

3. 一種用於製備申請專利範圍第 1 項安定劑混合物之
方法，係使莫耳比例為 1：2. 1 至 1：4. 3 之 PC1₃
及 2, 2'-二甲基-4, 4'-二羥基-5, 5'-二-
第三丁基二苯基硫醚在 20 至 150℃ 之溫度下部份縮合。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該反應係在有
機溶劑中發生。

5. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該反應係在芳
香族有機溶劑中發生。

6. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該反應係在甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

苯或二甲苯中發生。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該反應係在100至140℃之溫度下發生。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該反應係在115至130℃之溫度下發生。

9. 如申請專利範圍第4至6項中任一項之方法，其中起始進料為2, 2'-二甲基-4, 4'-二羥基-5, 5'-二-第三丁基二苯基硫醚（置於該溶劑中），並在0.5至8小時期間慢慢地添加PCl₃。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中在3至5小時期間慢慢地添加PCl₃。

11. 如申請專利範圍第3項之方法，其中令產物於至高190℃之溫度及可降低30毫巴之壓力下去除揮發性成分達2至10小時。

12. 如申請專利範圍第1或2項之安定劑混合物，可用來安定有機物質以抵抗氧、光及熱的損害作用。

13. 如申請專利範圍第12項之安定劑混合物，其中該有機物質為塑膠。

14. 如申請專利範圍第12項之安定劑混合物，其中該有機物質係與金屬或金屬離子接觸。

15. 一種有機物質，包含申請專利範圍第1項之安定劑混合物，此安定劑混合物之濃度以重量計為0.01至5%。

16. 如申請專利範圍第15項之有機物質，其中安定

六、申請專利範圍

劑混合物濃度以重量計為 0.05 至 2%。

17. 如申請專利範圍第 15 項之有機物質，其為聚烯烴。

18. 如申請專利範圍第 17 項之有機物質，其為聚乙烯、聚丙烯或聚乙烯或聚丙烯之共聚物。

19. 如申請專利範圍第 17 項之有機物質，其為交聯的聚烯烴。

20. 如申請專利範圍第 15 項之有機物質，其中亦存在硫—共安定劑、磷酸鹽或酚抗氧化劑。

21. 如申請專利範圍第 17 至 20 項中任一項的有機物質，其為一種母體混合物（masterbatch）。

裝

訂

線