

申請日期	SP.10.16
案 號	89121550
類 別	208K 5/34, 208L 9/08 (2006.01)

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	用於粗橡膠乳液，合成膠乳及天然橡膠膠乳 穩定劑
	英 文	Stabilisers for emulsion crude rubbers, synthetic latex and natural rubber latex
二、發明 創作人	姓 名	1. 漢斯-魯道夫.梅爾 2. 傑瑞特.諾伯屈 3. 保羅.杜布斯 4. 山姆爾.伊文斯
	國 籍	1. 瑞士 2. 德國 3. 瑞士 4. 英國
三、申請人	住、居所	1. 瑞士, 1700費伯格, 奧洛爾路20號 2. 瑞士, 4312馬革登, 史狄格路25號 3. 瑞士, 6330強恩, 貝格克爾街21號 4. 瑞士, 1723瑪利, 洽保尼瑞斯路17號
	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士 4057巴賽爾城.克律貝街141號
	代 表 人 姓 名	1. 漢斯-培特.威特林 2. 妮可爾 科克

專利代理人
林鑑珠
正章

裝

訂

線

I275617

(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
瑞士 1999.10.18 1899/99
1999.10.18 1900/99

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)

本發明關於一種組成物，包括一對氧化，熱，動力及／或光－導致降解是敏感的乳化粗橡膠，合成膠乳或天然橡膠膠乳，及當作穩定劑之至少一 β －(5－叔－丁基－4－羥基－3－甲基苯基)丙酸酯類型的化合物，及關於其當作色澤－穩定及不褪色穩定劑之應用，用以穩定乳化粗橡膠，合成膠乳或天然橡膠膠乳抵抗氧化、熱、動力及／或光－導致的降解，及關於穩定乳化粗橡膠，合成膠乳或天然橡膠膠乳的方法，在該方法中，至少一 β －(5－叔－丁基－4－羥基－3－甲基苯基)丙酸酯類型的化合物加入於其中。

本發明也關於一種組成物，也包括(除了至少一 β －(5－叔－丁基－4－羥基－3－甲基苯基)丙酸酯類型的穩定劑外)至少一烷基硫代甲基酚類型的穩定劑，及本發明關於該穩定劑組合物的應用，也關於以其穩定乳化粗橡膠，合成膠乳或天然橡膠膠乳的方法，尤其是羧基化膠乳。

這些包含 β －(5－叔－丁基－4－羥基－3－甲基苯基)丙酸酯及烷基硫代甲基酚的穩定劑組合物存在有協乘效果。

用於本發明組成物的穩定劑一般是液態型式，且可產生使用固態穩定劑所不能獲得的穩定乳液。

乳化橡膠是由乳化聚合化反應製得。於水中進行的乳化聚合化反應(在低溫下以氧化還原起始劑起始(冷橡膠

五、發明說明 (2)

) 或在高溫下以有機過氧化物或過硫酸鹽起始 (熱橡膠)
) 可產生膠乳，其可就其膠乳本身的型式使用，或加工成固態橡膠使用。乳化 S B R 的莫耳分子量為從約 2 5 0 0 0 0 至 8 0 0 0 0 0 克 / 莫耳；冷和熱橡膠的差別含支鏈的不同。橡膠是以其本身的型式銷售，或和油混合，或加入碳黑，而形成各種最重要的合成橡膠。

天然橡膠膠乳及各種類型合成橡膠膠乳皆已商業化。聚合物膠乳是橡膠膠體的分散液，或是塑膠物質 / 水溶液介質的膠體分散液。聚合物質可是少量乙烯單體 (烯烴) 或二烯單體的聚合物，或者是這些單體的兩者或多者的共聚物。這些膠乳的機械穩定性主要是依據聚合物粒子和水溶液相間表面 - 活性物質是否存在而定。

大部份的膠乳是由苯乙烯 - 丁二烯，苯乙烯 - 丙烯酸，丙烯酸酯，乙烯乙酸酯 - 丙烯酸酯或丁二烯 - 丙烯腈所組成。羧酸化膠乳，像羧酸化 S B R s，另外包括，例如高至 5 % 之含有羧基或相對羧酸酯的單體。較有利的是使用例如未飽和單 - 及二羧酸，像丙烯酸，甲丙烯酸，及甲撐丁二酸 (衣康酸)。例如當使用羧酸酯當作乙烯乙酸酯單體時，主要是使用富馬酸二乙基酯，順丁烯二酸二乙基酯，甲基丙烯酸酯，正 - 丁基丙烯酸酯或 2 - 乙基己基丙烯酸酯。

有機酸使用到一相當程度，決定了在從約 6 0 至約 1 0 0 ° C 反應溫度間所得羧酸化 - S B R s 的性質，例如

五、發明說明(3)

水溶性或最終工作性質，這些主要是被在膠乳表面羧酸基的數目所影響。基本各個成份的混合物及其性質描述於“Polymer Latices and their Application (Applied Science Publishers Ltd., London 1982; Editor K.O. Calvert), pages 29至31。這些X-SBRs的主要用途是在造紙工業，黏著劑工業，及紡織工業，特別是在地毯工業。在造紙工業中，使用羧酸化膠乳當作，例如分散性黏著劑，在染料工業中，其使用當作，例如分散性染料。

由膠乳生產的物品必須經抗氧劑的安定化，以抵抗熱及氧化作用。

包含，例如 β -(5-叔-丁基-4-羥基-3-甲基苯基)丙酸酯類型化合物當作穩定劑之乳液於有機聚合物的應用是習知的，例如美國專利第3,962,123號。專利第5,658,866描述於潤滑油組成物中包含特定 β -(5-叔-丁基-4-羥基-3-甲基苯基)丙酸酯類型穩定劑。

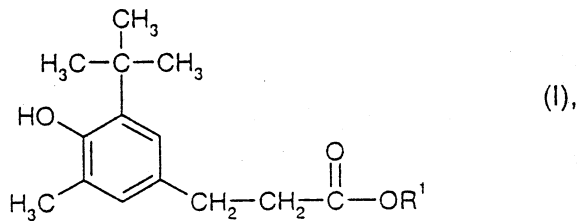
2-甲基-4,6-雙(烷基硫代甲基)酚類型化合物的應用描述於美國專利第4,857,572號。

現在已發現特定 β -(5-叔-丁基-4-羥基-3-甲基酚)丙酸酯類型的化合物特別適用於當作對氧化、熱、動力及/或光-導致降解是敏感之乳化粗橡膠，合成膠乳或天然橡膠膠乳的穩定劑。

因此，本發明關於一種組成物，包括：

五、發明說明(4)

- a) 一對氧化，熱，動力及／或光－導致降解是敏感之乳
化粗橡膠，合成膠乳或天然橡膠膠乳，及
- b) 當作穩定劑之至少一式 I 化合物，



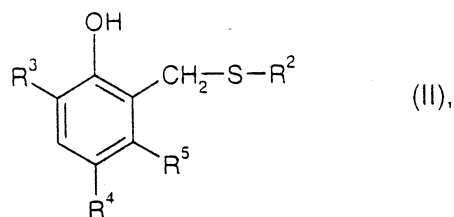
其中 R^1 是 $C_8 - C_{20}$ 烷基。

有利的組成物為其中 R^1 是 $C_8 - C_{13}$ 烷基，尤其是含支鏈的 $C_8 - C_{13}$ 烷基。

特別有利的組成物為其中 R^1 是異辛基及／或異十三烷基。

尤其有利的組成物是其中 R^1 是異辛基或異十三烷基。

本發明的組成物有利的包括 c) 當作其它穩定劑之至少一式 II 化合物



五、發明說明(5)

其中

R^2 是 $C_8 - C_{12}$ 烷基，

R^3 是氫， $C_1 - C_{12}$ 烷基，環己基，1-甲基環己基，苯甲基， α -甲基苯甲基， α ， α -二甲基苯甲基或 $-CH_2 - S - R^2$ ，

R^4 是 $C_1 - C_{12}$ 烷基，苯甲基， α -甲基苯甲基， α ， α -二甲基苯基或 $-CH_2 - S - R^2$ ，及

R^5 是氫或甲基。

有利的組成物為其中 R^2 是 C_8 烷基或 C_{12} 烷基。

特別有利的組成物為其中：

R^3 是 $C_1 - C_8$ 烷基，苯甲基或 α -甲基苯甲基，

R^4 是 $C_1 - C_9$ 烷基或 $-CH_2 - S - R^2$ ，及

R^5 是氫或甲基。

尤其有利的組成物為其中：

R^3 是 $C_1 - C_4$ 烷基或苯甲基，

R^4 是 $C_1 - C_4$ 烷基或 $-CH_2 - S - R^2$ ，及

R^5 是氫或甲基。

較佳的組成物為其中：

R^2 是 C_8 烷基或 C_{12} 烷基，

R^3 是甲基，

五、發明說明(6)

R^4 是 $-CH_2-S-R^2$ ，及 R^2 是 C_8 烷基或 C_{12} 烷基，及

R^5 是氫。

式 I 和 II 的成份 (b) 和 (c) 的組合物對被穩定的基板具有加乘作用，亦即是說，對乳化橡膠，合成膠乳或天然橡膠膠乳，及由其所製成的物品具有加乘作用。

具有高至 20 個碳原子之烷基代表含支鏈或不含支鏈的群基，例如甲基，乙基，丙基，異丙基，正-丁基，第二-丁基，異丁基，叔-丁基，2-乙基丁基，正-戊基，異戊基，1-甲基戊基，1,3-二甲基丁基，正-己基，1-甲基己基，正-庚基，異庚基，1,1,3,3-四甲基丁基，1-甲基庚基，3-甲基庚基，正-辛基，2-乙基己基，1,1,3-三甲基己基，1,1,3,3-四甲基戊基，壬基，癸基，十一烷基，1-甲基十一烷基，十二烷基，1,1,3,3,5,5-六甲基己基，十三烷基，十四烷基，十五烷基，十六烷基，十七烷基，十八烷基或廿烷基。 R^1 較佳的定義為含支鏈的 C_8 - C_{13} 烷基，尤其是異辛基及/或異十三烷基，更佳的是異辛基或異十三烷基。 R^2 較佳定義之一為 C_8 - C_{12} 烷基，尤其是 C_8 烷基或 C_{12} 烷基。

在本發明組成物中當作成份 (b) 的 β -(5-叔-丁基-4-羥基-3-甲基苯基) 丙酸酯類型化合物在文獻中是習知的，其製備描述於 US 5,658,866 或

五、發明說明(7)

U · S · 5 , 6 9 6 , 2 8 1 。

在本發明組成物中當作成份 (c) 之烷基硫代甲基酚類型的化合物在文獻中也是習知的，其製備描述於，例如 U · S · 4 , 8 5 7 , 5 7 2 。

式 I 化合物，尤其是和式 I I 化合物配合使用，特別適用於穩定粗橡膠乳液，合成膠乳或天然橡膠膠乳，尤其是淺色粗橡膠乳液，淺色合成膠乳或淺色天然橡膠膠乳，以抵抗氧化、熱、動力及／或光－導致的降解。

依據傳統方法之一由粗橡膠乳液製得的彈性體（例如以硫或過氧化物硫化）在室溫為一巨分子物質，在低應力下產生可觀變形後可迅速回復到其原來的形狀，可參考 Hans-Georg Elias, An Introduction to Polymer Sceince, 第12章, Elastomers, pages 388-393, 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany; 或 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A 23, pages 221-440 (1993)。

本發明的組成物可包括，例如下述物質當作粗橡膠乳液：

- 1 . 二烯烴的聚合物，例如聚丁二烯或聚異戊二烯。
- 2 . 單一及二－烯烴和另一，或和其它乙烯單體形成的共聚物，例如聚丙烯－異丁烯共聚物，聚丙烯－丁二烯共聚物，異丁烯－異戊二烯共聚物，乙烯－烷基丙烯酸酯共聚

五、發明說明(8)

物，乙烯－烷基甲丙烯酸酯共聚物，乙烯－乙烯乙酸酯共聚物，丙烯腈／丁二烯共聚物及乙烯和丙烯及一二烯形成的三聚物，例如己二烯，二環戊二烯或乙叉原冰片烯。

3．苯乙烯或 α －甲基苯乙烯和二烯或和丙烯酸衍生物形成的共聚物，例如苯乙烯－丁二烯，苯乙烯－丁二烯－烷基丙烯酸酯及甲丙烯酸酯；及苯乙烯的嵌段共聚物，例如苯乙烯－丁二烯－苯乙烯或苯乙烯－異戊二烯－苯乙烯。

4．含鹵素聚合物，例如聚氯戊二烯，氯化橡膠，異丁烯－異戊二烯的氯化及溴化共聚物（鹵化丁基橡膠）。

5．天然橡膠。

6．天然或合成橡膠的水溶液乳液，例如天然橡膠膠乳或羧酸化苯乙烯－丁二烯共聚物的膠乳。

被保護粗橡膠乳液較佳的是聚丁二烯橡膠或含鹵素聚丁二烯粗橡膠乳液，尤其是苯乙烯－丁二烯共聚物粗橡膠乳液。

本發明的組成物可包括，例如下列物質當作膠乳：

1．單一及二－烯烴和另一，或和其它乙烯單體形成的共聚物，例如乙烯－烷基丙烯酸酯共聚物，乙烯－烷基甲丙烯酸酯共聚物，乙烯－乙烯乙酸酯共聚物，丙烯腈／丁二烯共聚物。

2．苯乙烯或 α －甲基苯乙烯和二烯或和丙烯酸衍生物形成的共聚物，例如苯乙烯－丁二烯，苯乙烯－丁二烯－烷基丙烯酸酯及甲丙烯酸酯。

五、發明說明(9)

3 . 天然橡膠。

4 . 天然或合成橡膠的水溶液乳液，例如天然橡膠膠乳，苯乙烯-丁二烯或羧酸化苯乙烯-丁二烯共聚物的膠乳。

被保護的膠乳較佳的是羧酸化苯乙烯-丁二烯，苯乙烯-丙烯酸，乙烯乙酸酯-丙烯酸酯或羧酸化丁二烯-丙烯腈。特別有利的是羧酸化苯乙烯-丁二烯膠乳 (X - S B R) 。

加至被穩定粗橡膠乳液，合成膠乳或天然橡膠膠乳中式 I 的成份 (b) 的量有利的是從 0 . 0 1 至 1 0 % ，例如從 0 . 0 2 至 5 % ，較佳的從 0 . 0 5 至 1 . 0 % (依據被穩定粗橡膠乳液，合成膠乳或天然橡膠膠乳乾燥固體成份計算) 。

加至被穩定粗橡膠乳液，合成膠乳或天然橡膠膠乳中式 I I 的成份 (c) (和式 I 的成份 (b) 一起) 的量有利的是從 0 . 0 1 至 5 % ，例如從 0 . 0 2 至 5 % ，較佳的從 0 . 0 5 至 1 . 0 % (依據被穩定粗橡膠乳液，合成膠乳或天然橡膠膠乳乾燥固體成份計算) 。

特別有利的組成物包括從 0 . 0 1 至 5 % 重量百分比的式 I 成份 (b) ，及從 0 . 0 1 至 5 % 重量百分比之式 I I 的成份 (c) (依據成份 (a) 乾燥固體成份的重量計算) 。

除了成份 (a) ， (b) 和 (c) 外，本發明的組成物可包括其它添加劑，例如下述的添加劑：

五、發明說明(10)

1. 抗氧化劑：

1. 1. 烷基化單酚，例如，2，6-二-叔-丁基-4-甲基酚，2-丁基-4，6-二甲基酚，2，6-二-叔-丁基-4-正-丁基酚，2，6-二-叔-丁基-4-乙基酚，2，6-二-叔-丁基-4-異丁基酚，2，6-二環戊基-4-甲基酚，2-(α -甲基環己基)-4，6-二甲基酚，2，6-二-十八烷基-4-甲基酚，2，4，6-三環己基酚，2，6-二-叔-丁基-4-甲氧基甲基酚，2，6-二-壬基-4-甲基酚，2，4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1-基)酚，2，4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1-基)酚，2，4-二-甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)酚和其混合物。

1. 2. 對苯二酚和其烷基化對苯二酚，例如，2，6-二-叔-丁基-4-甲氧基酚，2，5-二-叔-丁基對苯二酚，2，5-二-叔-戊基對苯二酚，2，6-二-苯基-4-十八烷氧基酚，2，6-二-叔-丁基對苯二酚，2，5-二-叔-丁基-4-羥基茴香醚，3，5-二-叔-丁基-4-羥基茴香醚，3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯基硬脂酸酯，雙-(3，5-二-叔-丁基-4-羥苯基)己二酸酯。

1. 3. 生育酚，例如， α -生育酚， β -生育酚， γ -生育酚， δ -生育酚及其混合物(維他命E)。

五、發明說明(11)

1 · 4 · 經基化硫二苯基醚，例如，2，2' - 硫雙(6 - 叔 - 丁基 - 4 - 甲基酚)，2，2' - 硫雙(4 - 辛基酚)，4，4' - 硫雙(6 - 叔 - 丁基 - 3 - 甲基酚)，4，4' - 硫雙(6 - 叔 - 2 - 甲基酚)，4，4' - 硫雙(3，6 - 二 - 仲 - 戊基酚)，4，4' - 雙(2，6 - 二甲基 - 4 - 經基苯基)二硫化物。

1 · 5 · 烷叉雙酚，例如，2，2' - 甲撐雙(6 - 叔 - 丁基 - 4 - 甲基酚)，2，2' - 甲撐雙(6 - 叔 - 丁基 - 4 - 乙基酚)，2，2' - 甲撐雙[4 - 甲基 - 6 - (α - 甲基環己基)酚]，2，2' - 甲撐雙(4 - 甲基 - 6 - 環己基酚)，2，2' - 甲撐雙(6 - 壬基 - 4 - 甲基酚)，2，2' - 甲撐雙(4，6 - 二 - 叔 - 丁基酚)，2，2' - 乙叉雙(4，6 - 二 - 叔 - 丁基酚)，2，2' - 乙叉雙(6 - 叔 - 丁基 - 4 - 異丁基酚)，2，2' - 甲撐雙[6 - (α - 甲基苄基) - 4 - 壬基酚]，2，2' - 甲撐雙[6 - (α，α - 二甲基苄基) - 4 - 壬基酚]，4，4' - 甲撐雙(2，6 - 二 - 叔 - 丁基酚)，4，4' - 甲撐雙(6 - 叔 - 丁基 - 2 - 甲基酚)，1，1 - 雙(5 - 叔 - 丁基 - 4 - 經基 - 2 - 甲基苯基)丁烷，2，6 - 雙(3 - 叔 - 丁基 - 5 - 甲基 - 2 - 經基苄基) - 4 - 甲基酚，1，1，3 - 三(5 - 叔 - 丁基 - 4 - 經基 - 2 - 甲基苯基)丁烷，1，1 - 雙(5 - 叔 - 丁基 - 4 - 經基 - 2 - 甲基苯基) - 3 - n - 十二烷基氫硫

五、發明說明(12)

基丁烷，乙烯二醚雙〔3，3-雙(3'-叔-丁基-4'-羥基苯基)丁酸酯〕，雙(3-叔-丁基-4-羥基-5-甲基-苯基)二環戊叉，雙〔2-(3'-叔-丁基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-6-叔-丁基-4-甲基苯基〕對酞酸酯，1，1-雙-(3，5-二甲基-2-羥基苯基)丁烷，2，2-雙-(3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯基)丙烷，2，2-雙-(5-叔-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-4-n-十二烷基氫硫基丁烷，1，1，5，5-四-(5-叔-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)戊烷。

1.6.0-N-和S-苯甲基化合物，例如3，5，3'，5'-四-叔-丁基-4，4'-二羥基-二苯甲基醚，十八烷基-4-羥基-3，5-二甲基苯甲基氫硫基乙酸酯，三-(3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲基)胺，雙(4-叔-丁基-3-羥基-2，6-二甲基苯甲基)二硫代-對酞酸酯，雙(3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲基)硫化物，異辛基-3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲基氫硫基乙酸酯。

1.7.羥基苯甲基化的丙二酸酯，例如二-十八烷基-2，2-雙-(3，5-二-叔-丁基-2-羥基苯甲基)-丙二酸酯，二-十八烷基-2-(3-叔-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)-丙二酸酯，二-十二烷基氫硫基乙基-2，2-雙-(3，5-二-叔-丁基-4-

五、發明說明(13)

經基苯甲基)丙二酸酯,雙-[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-2,2-雙(3,5-二-叔-丁基-4-經基苯甲基)丙二酸酯。

1.8.芳香族的經苯甲基化合物,例如1,3,5-三-(3,5-二-叔-丁基-4-經基苯甲基)-2,4,6-三甲基苯,1,4-雙(3,5-二-叔-丁基-4-經基苯甲基)-2,3,5,6-四甲基苯,2,4,6-三-(3,5-二-叔-丁基-4-經基苯甲基)酚。

1.9.三嗪化合物,例如2,4-雙(辛基氫硫基)-1,3,5-三嗪,2-辛基氫硫基-4,6-雙(3,5-二-叔-丁基-4-經基-苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基氫硫基-4,6-雙(3,5-二-叔-丁基-4-經基苯氧基)-1,3,5-三嗪,2,4,6-三(3,5-二-叔-丁基-4-經基苯氧基)-1,2,3-三嗪,1,3,5-三-(3,5-二-叔-丁基-4-經基苯甲基)異氰尿酸酯,1,3,5-三-(4-叔-丁基-3-經基-2,6-二-甲基苯甲基)異氰尿酸酯,2,4,6-三(3,5-二-叔-丁基-4-經基苯基乙基)-1,3,5-三嗪,1,3,5-三-(3,5-二-叔-丁基-4-經基苯基丙基)-六氫-1,3,5-三嗪,1,3,5-三-(3,5-二環己基

五、發明說明(14)

— 4 — 羥基苯甲基) 異氰尿酸酯。

1. 10. 苯甲基膦酸酯，例如，二甲基—2，5—二—叔—丁基—4—羥基苯甲基膦酸酯，二乙基—3，5—二—叔—丁基—4—羥基苯甲基膦酸酯，二十八烷基3，5—二—叔—丁基—4—羥基苯甲基膦酸酯，二十八烷基—5—叔—丁基—4—羥基3—甲基苯甲基—膦酸酯，3，5—二—叔—丁基—4—羥基苯甲基—膦酸的單乙基酯之鈣鹽。

1. 11. 醯基氨基酚，例如，4—羥基醯月桂基替苯胺，4—羥基硬脂酸醯替苯胺，辛基—N—(3，5—二—叔—丁基—4—羥基苯基) 氨基甲酸酯。

1. 12. β —(3，5—二—叔—丁基—4—羥基苯基) 丙酸和單—或聚—氫醇的酯，如和甲醇，乙醇，十八烷醇，1，6—己烷二醇，1，9—壬烷二醇，乙烯二醇，1，2—丙烷二醇，新戊基二醇，硫代二乙烯二醇，二乙烯二醇，三乙烯二醇，季戊四醇，三—(羥基乙基) 異氰尿酸酯，N，N'—雙(羥乙基) 乙二醯二胺，3—噻十一烷醇，3—噻五癸醇，三甲基己烷二醇，三—甲基醇丙烷，4—羥基甲基—1—磷—2，6，7—三氧雙環[2.2.2]辛烷。

1. 13. β —(3，5—二環己基—4—羥基苯基) 丙酸和單—或聚—氫醇的酯，如和甲醇，乙醇，十八烷醇，1，6—己烷二醇，1，9—壬烷二醇，乙烯二醇，1，

五、發明說明(15)

2-丙烷二醇，新戊基二醇，硫代二乙烯二醇，二乙烯二醇，三乙烯二醇，季戊四醇，三-(羥基乙基)異氰尿酸酯，N，N'-雙(羥基乙基)乙二醯二胺，3-噻十一烷醇，3-噻十五烷醇，三甲基己烷二醇，三-甲基醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2，6，7-三氧雙環[2.2]辛烷。

1.14.3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯基醋酸和單-或聚氫醇的酯，如和甲醇，乙醇，十八烷醇，1，6-己烷二醇，1，9-壬烷二醇，乙烯二醇，1，2-丙烷二醇，新戊基二醇，硫代二乙烯二醇，二乙烯二醇，三乙烯二醇，季戊四醇，三-(羥基乙基)異氰尿酸酯，N，N'-雙(羥基-乙基)乙二醯二胺，3-噻十一烷醇，3-噻十五烷醇，三甲基己烷二醇，三-甲基醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2，6，7-三氧雙環[2.2.2]辛烷。

1.15.β-(3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯基)丙酸的醯胺，如，N，N'-雙(3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯基丙醯)六甲撐二醯胺，N，N'-雙(3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯基丙醯)三甲撐二醯胺，N，N'-雙(3，5-二-叔-丁基-4-羥基-苯基丙醯)胼，N，N'-雙[2-(3-[3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯基]丙醯氧基)乙基]氧醯胺。

(Naugard® XL-1, 由 Uniroyal 供應)。

五、發明說明(16)

1 · 16 · 抗壞血酸(維他命C)

1 · 17 · 胺抗氧化劑，例如，N，N' - 二 - 異丙基 - p - 苯撐二胺，N，N' - 二 - 仲 - 丁基 - p - 苯撐二胺，N，N' - 雙(1，4 - 二甲基戊基) - p - 苯撐二胺，N，N' - 雙(1 - 乙基 - 3 - 甲基戊基) - p - 苯撐二胺，N，N' - 雙(1 - 甲基庚基) - p - 苯撐二胺，N，N' - 二環己基 - p - 苯撐二胺，N，N' - 二苯基 - p - 苯撐二胺，N，N' - 雙(2 - 萘基) - p - 苯撐二胺，N - 異丙基 - N' - 苯基 - p - 苯撐二胺，N - (1，3 - 二甲基丁基) - N' - 苯基 - p - 苯撐二胺，N - (1 - 甲基庚基) - N' - 苯基 - p - 苯撐二胺，N - 環己基 - N' - 苯基 - p - 苯撐二胺，4 - (p - 甲苯磺醯) - 二苯基胺，N，N' - 二甲基 - N，N' - 二 - 仲 - 丁基 - p - 苯撐二胺，二苯基胺，N - 烯丙基二苯基胺，4 - 異丙氧基二苯基胺，N - 苯基 - 1 - 萘基胺，N - (4 - 叔 - 辛苯基) - 1 - 萘基胺，N - 苯基 - 2 - 萘基胺，辛基化的二苯基胺，例如 p，p' - 二 - 叔 - 辛基二苯基胺，4 - n - 丁基胺基酚，4 - 丁醯基胺基酚，4 - 壬醯基胺基酚，4 - 十二醯基胺基酚，4 - 十八醯基胺基酚，雙(4 - 甲氧基苯基)胺，2，6 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 二甲基胺基甲基酚，2，4' - 二 - 胺基二苯基甲烷，4，4' - 二胺基二苯基甲烷，N，N，N'，N' - 四甲基 - 4，4' - 二胺基二苯基甲烷，1，2 - 雙[(2 -

五、發明說明(17)

甲基苯基)胺基]乙烷, 1, 2-雙(苯基胺基)丙烷, (o-甲苯基)縮二胍, 雙[4-(1', 3'-二甲基丁基)苯基]胺, 叔-辛基化的N-苯基-1-萘基胺, 單-及二烷基化的叔-丁基/叔-辛基二苯基胺的混合物, 單-及二烷基化的壬基二苯基胺混合物, 單-及二烷基化的十二烷基二苯基胺混合物, 單-及二烷基化的異丙基/異己基二苯基胺混合物, 單-及二烷基化的叔-丁基二苯基胺混合物, 2, 3-二氫-3, 3-二甲基-4H-1, 4-苯並噻嗪, 吩噻嗪, 單-及二烷基化的叔-丁基/叔-辛基吩噻嗪混合物, 單-及二烷基化的叔-辛基吩噻嗪混合物, N-烯丙基吩噻嗪, N, N, N', N'-四苯基-1, 4-二胺基丁-2-烯。

2. UV吸收劑和光穩定劑

2. 1. 2-(2'-羥苯基)苯並三唑基, 例如, 2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)-苯並三唑基, 2-(3', 5'-二-叔-丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑基, 2-(5'-叔-丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑基, 2-(2'-羥基-5'-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯基)苯並三唑基, 2-(3', 5'-二-叔-丁基-2'-羥基苯基)-5-氯代-苯並三唑基, 2-(3'-叔-丁基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-5-氯代-苯並三唑基, 2-(3'-仲-丁基-5'-叔-丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑基, 2-(2

五、發明說明(18)

' - 羟基 - 4' - 辛氧苯基) 苯並三唑基, 2 - (3',
 5' - 二 - 叔 - 戊基 - 2' - 羟基苯基) 苯並三唑基, 2
 - (3', 5' - 雙 - (α , α - 二甲基苯甲基) - 2'
 - 羟基苯基) 苯並三唑基, 2 - (3' - 叔 - 丁基 - 2'
 - 羟基 - 5' - (2 - 辛基氧羰基乙基) 苯基) - 5 - 氯
 代 - 苯並三唑基, 2 - (3' - 叔 - 丁基 - 5' - [2 -
 (2 - 乙基己基氧) - 乙基] - 2' - 羟基苯基) - 5 -
 氯代 - 苯並三唑基, 2 - (3' - 叔 - 丁基 - 2' - 羟基
 - 5' - (2 - 甲氧基羰基乙基) 苯基) - 5 - 氯代 - 苯
 並三唑基, 2 - (3' - 叔 - 丁基 - 2' - 羟基 - 5' -
 (2 - 甲氧基羰基乙基) 苯基) 苯並三唑基, 2 - (3'
 - 叔 - 丁基 - 2' - 羟基 - 5' - (2 - 辛基 - 氧羰基乙
 基) 苯基) 苯並三唑基, 2 - (3' - 叔 - 丁基 - 5' -
 [2 - (2 - 乙基己基氧) 羰基乙基] - 2' - 羟基苯基
) 苯並三唑基, 2 - (3' - 十二烷基 - 2' - 羟基 - 5'
 ' - 甲基苯基) 苯並 - 三唑基, 和 2 - (3' - 叔 - 丁基
 - 2' - 羟基 - 5' - (2 - 異辛基氧羰基乙基) 苯基苯
 並三唑基 2, 2' - 甲撐 - 雙 [4 - (1, 1, 3, 3 -
 四甲基丁基) - 6 - 苯並三唑基 - 2 - 基酚] 的混合物;
 2 - [3' - 叔 - 丁基 - 5' - (2 - 甲氧基羰基乙基)
 - 2' - 羟基 - 苯基] - 2H - 苯並三唑基和聚乙二醇二
 300 的酯化產物, $[R - CH_2CH_2 - COO(CH_2$
 $)_3]_2$ - 其中 $R = 3' - 叔 - 丁基 - 4' - 羟基 - 5'$

五、發明說明(19)

- 2 H - 苯並三唑基 - 2 - 基苯基，2 - [2' - 羥基 - 3' - (α ， α - 二甲基苄基) - 5' - (1，1，3，3 - 四甲基丁基) - 苯基] 苯並三唑；2 - [2' - 羥基 - 3' - (1，1，3，3 - 四甲基丁基) - 5' - (α ， α - 二甲基苄基) - 苯基] 苯並三唑。

2 · 2 · 2 - 羥基苯並苯酮，例如，4 - 羥基，4 - 甲氧基，4 - 辛基氧基，4 - 癸氧基，4 - 十二烷氧基，4 - 苄氧基，4，2'，4' - 三羥基和 2' - 羥基 - 4，4' - 二甲氧基衍生物。

2 · 3 · 經取代或未經取代之苯甲酸的酯，例如 4 - 叔 - 丁基 - 苯基水楊酸酯，苯基水楊酸酯，辛基苯基水楊酸酯，二苯甲醯間苯二酚，雙 (4 - 叔 - 丁基苯甲醯) 間苯二酚，苯甲醯間苯二酚，3，5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯甲酸，2，4 - 二 - 叔 - 丁基苯基酯，3，5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯甲酸酯十六烷基酯，3，5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯甲酸酯十八烷基酯，3，5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯甲酸 2 - 甲基 - 4，6 - 二 - 叔 - 丁基苯基酯。

2 · 4 · 芳族酯，例如乙基 α - 氰基 - β ， β - 二苯基丙烯酸酯，異辛基 α - 氰基 - β ， β - 二 - 苯基丙烯酸酯，甲基 α - 碳甲氧基肉桂酸酯，甲基 α - 氰基 - β ， β - 甲基 - p - 甲氧基 - 肉桂酸酯，丁基 α - 氰基 β ， β - 甲基 - p - 甲氧基 - 肉桂酸酯，甲基 α - 碳甲氧基 - p - 甲氧

五、發明說明(20)

基肉桂酸酯和 N - (β - 碳甲氧基 - β - 氰基乙烯基) - 2 - 甲基吡啶。

2. 5. 鎳化合物。例如 2, 2' - 硫代 - 雙 - [4 - (1, 1, 3, 3 - 四 - 甲基丁基) 酚] 的鎳複合物，如 1 : 1 或 1 : 2 的複合物，具有或不具有額外的反應基，像 n - 丁基胺，三乙醇胺或 n - 環己基二乙醇胺，鎳二丁基二 - 硫代氨基甲酸酯，4 - 羥基 - 3, 5 - 二 - 叔 - 丁基苄基磷酸的單烷基酯的鎳鹽，如甲基或乙基酯，酮肟的鎳複合物，如 2 - 羥基 - 4 - 甲基苯基十一烷基酮肟，1 - 苯基 - 4 - 月桂醯 - 5 - 羥基吡啶基的鎳複合物，具有或不具有額外之反應基。

2. 6. 位阻胺 (Sterically hindered amines)，例如雙 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 哌啶基) 癸二酸酯，雙 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 哌啶基) 丁二酸酯，雙 (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶基) 癸二酸酯，雙 (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶基) n - 丁基 - 3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯甲基丙二酸酯，1 - (2 - 羥基乙基) - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 羥基哌啶丁二酸的濃縮物，N, N' - 雙 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 六甲撐二 - 胺和 4 - 叔 - 辛基氨基 - 2, 6 - 二氯代 - 1, 3, 5 - 三嗪，三 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基)，四個 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) - 1, 2, 3, 4 - 丁烷 - 四羧酸酯，1, 1

五、發明說明(> |)

， - (1 ， 2 - 乙 烷 二 基) 雙 (3 ， 3 ， 5 ， 5 - 四 甲 基 哌 嗪 酮) ， 4 - 苯 甲 醯 - 2 ， 2 ， 6 ， 6 - 四 甲 基 哌 啶 ， 4 - 硬 脂 醯 氧 基 - 2 ， 2 ， 6 ， 6 - 四 甲 基 哌 啶 ， 雙 (1 ， 2 ， 2 ， 6 ， 6 - 五 - 甲 基 哌 啶 基) - 2 - n - 丁 基 - 2 - (2 - 羥 基 - 3 ， 5 - 二 - 叔 - 丁 基 苯 甲 基) 丙 二 酸 酯 ， 3 - n - 辛 基 - 7 ， 7 ， 9 ， 9 - 四 甲 基 - 1 ， 3 ， 8 - 三 氮 雜 螺 [4 . 5] 癸 烷 - 2 ， 4 - 二 酮 ， 雙 (1 - 辛 基 氧 基 - 2 ， 2 ， 6 ， 6 - 四 - 甲 基 哌 啶 基) 癸 二 酸 酯 ， 雙 (1 - 辛 基 氧 基 - 2 ， 2 ， 6 ， 6 - 四 甲 基 哌 啶 基) 丁 二 酸 酯 的 濃 縮 物 ， N ， N ' - 雙 - (2 ， 2 ， 6 ， 6 - 四 甲 基 - 4 - 哌 啶 基) 六 甲 撐 二 胺 和 4 - 嗎 啉 代 - 2 ， 6 - 二 氯 代 - 1 ， 3 ， 5 - 三 嗪 的 濃 縮 物 ， 2 - 氯 代 - 4 ， 6 - 雙 (4 - n - 丁 基 - 氮 基 - 2 ， 2 ， 6 ， 6 - 四 甲 基 哌 啶 基) - 1 ， 3 ， 5 - 三 嗪 和 1 ， 2 - 雙 (3 - 氮 基 丙 基 氮 基) - 乙 烷 的 濃 縮 物 ， 2 - 氯 代 - 4 ， 6 - 二 - (4 - n - 丁 基 氮 基 - 1 ， 2 ， 2 ， 6 ， 6 - 五 甲 基 哌 啶 基) - 1 ， 3 ， 5 - 三 嗪 和 1 ， 2 - 雙 - (3 - 氮 基 丙 基 胺 基) 乙 烷 ， 8 - 乙 醯 基 - 3 - 十 二 烷 基 - 7 ， 7 ， 9 ， 9 - 四 甲 基 - 1 ， 3 ， 8 - 三 氮 雜 螺 [4 . 5] 癸 烷 - 2 ， 4 - 二 酮 ， 3 - 十 二 烷 基 - 1 - (2 ， 2 ， 6 ， 6 - 四 甲 基 - 4 - 哌 啶 基) 吡 咯 烷 - 2 ， 5 - 二 酮 ， 3 - 十 二 烷 基 - 1 - (1 ， 2 ， 2 ， 6 ， 6 - 五 甲 基 - 4 - 哌 啶 基) 吡 咯 烷 - 2 ， 5 - 二 酮 ， 4 - 十 六 烷 氧 基 及 4 - 十 八 烷 氧 基 -

五、發明說明(22)

2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶的混合物, N, N' - 雙 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 六甲撐二胺及 4 - 環己基胺基 - 2, 6 - 二 - 氯 - 1, 3, 5 - 三嗪的縮合產物, 1, 2 - 雙 (3 - 胺基丙基胺基) 乙烷和 2, 4, 6 - 三氯 - 1, 3, 5 - 三嗪及 4 - 丁基胺基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 (C A S Reg. No. [136504-96-6]) 的縮合產物; N - (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) - 正 - 十二烷基丁二醯亞胺, N - (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基 - 4 - 哌啶基) - 正 - 十二烷基丁二醯亞胺, 2 - 十一烷基 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基 - 1 - 氧雜 - 3, 8 - 二吡 - 4 - 氧 - 螺 [4.5] 癸烷, 7, 7, 9, 9 - 四甲基 - 2 - 環十一烷基 - 1 - 氧雜 - 3, 8 - 二吡 - 4 - 氧螺 [4.5] 癸烷和表氯醇的反應產物, 1, 1 - 雙 (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基 - 4 - 哌啶氧基胺基) - 2 - (4 - 甲氧基苯基) 乙烯, N, N' - 雙 - 甲醯 - N, N' - 雙 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 六甲撐二胺, 4 - 甲氧基 - 甲撐 - 丙二酸和 1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基 - 4 - 羟基哌啶的二酯, 聚 [甲基丙基 - 3 - 氧 - 4 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 砒烷, 順丁烯二酸 - α - 烯烴共聚物和 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 胺基哌啶或 1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基 - 4 - 胺基哌啶的反應產物。

2. 7. 乙二醯二胺, 例如 4, 4' - 二辛基氧基氧醯替

五、發明說明(3)

苯胺，2，2' - 二辛基氧基 - 5，5' - 二 - 叔 - 丁氧 - 醯替苯胺，2，2' - 二十二烷基氧基 - 5，5' - 二 - 叔 - 丁氧醯替苯胺，2 - 乙氧基 - 2' - 乙氧醯替苯胺，N，N' - 雙(3 - 二甲基氨基丙基)乙二醯二胺，2 - 乙氧基 - 5 - 叔 - 丁基 - 2' - 乙氧醯替苯胺及其和 2 - 乙氧基 - 2' - 乙基 - 5，4' - 二 - 叔 - 丁氧基醯替苯胺的混合物，及鄰 - 和間 - 甲氧基二取代之氧醯替苯胺的混合物，及 O - 和 P - 乙氧基 - 二取代之氧醯替苯胺。

2 · 8 · 2 - (2 - 羥基苯基) - 1，3 · 5 - 三嗪，例如 2，4，6 - 三 - (2 - 羥基 - 4 - 辛基氧基 - 苯基) - 1，3，5 - 三嗪，2 - (2 - 羥基 - 4 - 辛基氧基苯基) - 4，6 - 雙(2，4 - 二甲基苯基) - 1，3，5 - 三嗪，2 - (2，4 - 二羥基苯基) - 4，6 - 雙(2，4 - 二甲基苯基) - 1，3，5 - 三嗪，2，4 - 雙(2 - 羥基 - 4 - 丙基氧基苯基) - 6 - (2，4 - 二甲基苯基) - 1，3，5 - 三嗪，2 - (2 - 羥基 - 4 - 辛基氧基苯基) - 4，6 - 雙(4 - 甲基苯基) - 1，3，5 - 三嗪，2 - (2 - 羥基 - 4 - 十二烷基 - 氧基苯基) - 4，6 - 雙(2，4 - 二甲基苯基) - 1，3，5 - 三嗪，2 - [2 - 羥基 - 4 - (2 - 羥基 - 3 - 丁基氧基 - 丙氧基)苯基] - 4，6 - 雙(2，4 - 二甲基) - 1，3，5 - 三嗪，2 - [2 - 羥基 - 4 - (2 - 羥基 - 3 - 辛基氧基 - 丙基氧基)苯基] - 4，6 - 雙(2，4 - 二甲基

五、發明說明(24)

) - 1, 3, 5 - 三嗪, 2 - [4 - (十二烷氧基 / 十三烷氧基 - 2 - 羥基丙氧基) - 2 - 羥基 - 苯基] - 4, 6 - 雙 (2, 4 - 二甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪, 2 - [2 - 羥基 - 4 - (2 - 羥基 - 3 - 十二烷氧基 - 丙氧基) 苯基] - 4, 6 - 雙 (2, 4 - 二甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪, 2 - (2 - 羥基 - 4 - 己氧基) 苯基 - 4, 6 - 二苯基 - 1, 3, 5 - 三嗪, 2 - (2 - 羥基 - 4 - 甲氧基苯基) - 4, 6 - 二苯基 - 1, 3, 5 - 三嗪, 2, 4, 6 - 三 [2 - 羥基 - 4 - (3 - 丁氧基 - 2 - 羥基 - 丙氧基) 苯基] - 1, 3, 5 - 三嗪, 2 - (2 - 羥基苯基) - 4 - (4 - 甲氧基苯基) - 6 - 苯基 - 1, 3, 5 - 三嗪, 2 - { 2 - 羥基 - 4 - [3 - (2 - 乙基己基 - 1 - 氧基) - 2 - 羥基丙氧基] 苯基 } - 4, 6 - 雙 (2, 4 - 二甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪。

3. 金屬去活性劑, 例如 N, N' - 二苯基乙二醯二胺, N - 水楊基 - N' - 水楊醯基肼, N, N' - 雙 (水楊醯基) 肼, N, N' - 雙 (3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苯基 - 丙醯) 肼, 3 - 水楊醯基氨基 - 1, 2, 4 - 三唑, 雙 (苯亞甲基) 乙二醯二 - 醯肼, 二醯肼, 醯替苯胺, 異酞醯基, 二醯肼, 癸二醯雙苯基醯肼, N, N' - 二 - 乙醯基己二醯基二醯肼, N, N' - 雙 (水楊醯基) 乙二醯二醯肼, N, N' - 雙 (水楊醯基) - 硫代丙醯二醯肼。

五、發明說明(25)

4. 亞磷酸酯和磷酸酯，例如三苯基亞磷酸酯，二苯基烷基亞磷酸酯，苯基二烷基亞磷酸酯，三-(壬基苯基)亞磷酸酯，三月桂基亞磷酸酯，三-十八烷基亞磷酸酯，二硬脂醯季戊四醇二亞磷酸酯，三-(2,4-二-叔-丁基苯基)亞磷酸酯，二異癸基季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2,4-二-叔-丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2,6-二-叔-丁基-4-甲基苯基)-季戊四醇二亞磷酸酯，二異癸基氧基季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2,4-二-叔-丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2,4,6-三-(叔-丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，三硬脂醯山梨糖醇三亞磷酸酯，四個(2,4-二-叔-丁基苯基)4,4'-聯苯撐二磷酸酯，6-異辛基氧基-2,4,8,10-四-叔-丁基-12H-二苯[d,g]-1,3,2-二氧磷，6-氟代-2,4,8,10-四-叔-丁基-12-甲基-二苯[d,g]-1,3,2-二氧磷，雙(2,4-二-叔-丁基-6-甲基苯基)甲基亞磷酸酯，雙(2,4-二-叔-丁基-6-甲基苯基)乙基亞磷酸酯，2,2',2''-氮川[三乙基二(3,3',5,5'-四-叔-丁基-1,1'-聯苯基-2,2'-二基)亞磷酸酯]，2-乙基己基(3,3',5,5'-四-叔-丁基-1,1'-聯苯基-2,2'-二基)亞磷酸酯，5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三-叔-丁基苯氧基)-

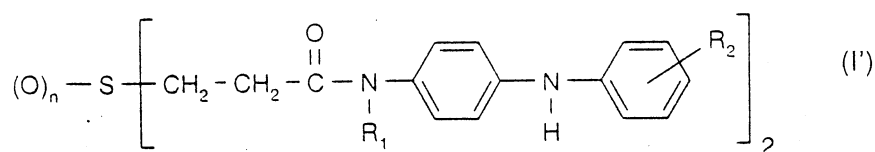
五、發明說明 (26)

1, 3, 2 - 二氧雜磷烷。

5. 羥基胺，例如，衍生自氫化生脂胺的 N, N - 二苄基羥基胺，N, N - 二乙基羥基胺，N, N - 二辛基羥基胺，N, N - 二月桂基羥基胺，N, N - 二(十四)烷基羥基胺，N, N - 二(十六烷基)羥基胺，N, N - 二(十八烷基)羥基胺，N - 十六烷基 - N - 十八烷基羥基胺，N - 十七烷基 - N - 十八烷基羥基胺，N, N - 二烷基羥基胺。

6. 硝酮，例如，N - 苄基 - α - 苯基 - 硝酮，N - 乙基 - α - 甲基 - 硝酮，N - 辛基 - α - 庚基 - 硝酮，N - 月桂基 - α - 十一烷基 - 硝酮，N - 十四烷基 - α - 十三烷基 - 硝酮，N - 十六烷基 - α - 十五烷基 - 硝酮，N - 十八烷基 - α - 十七烷基 - 硝酮，N - 十六烷基 - α - 十七烷基 - 硝酮，N - 十八烷基 - α - 十五烷基 - 硝酮，N - 十七烷基 - α - 十七烷基 - 硝酮，N - 十八烷基 - α - 十六烷基 - 硝酮，衍生自氫化牛脂胺之 N, N - 二烷基羥基胺的硝酮。

7. 硫代協乘化合物，例如，硫代二丙酸二月桂基酯或代丙酸二硬脂基酯，或式 I' 的化合物



五、發明說明(>7)

其中：

R_1 是氫， $C_1 - C_{12}$ 烷基，環己基，苯基或苄基，

R_2 是氫或 $C_1 - C_4$ 烷基，及

n 是 0，1 或 2。

8. 過氧化物－破壞化合物，例如 β -硫代二丙酸的酯，例如月桂基，硬脂醯，十四烷基或十三烷基酯，氫硫基苯咪唑基或 2-氫硫基苯咪唑的鋅鹽，二丁基二硫代氨基甲酸鋅，二十八烷基二硫化物，季戊四醇四 (β -十二烷基氫硫基) 丙酸鹽。

9. 鹼性共穩劑，例如，密胺，聚乙烯基吡咯烷酮，二氫二醯胺，三-烯丙基氰尿酸酯，尿素衍生物，胍衍生物，胺，聚醯胺，聚尿烷，較高脂肪酸的鹼金屬或鹼土金屬鹽類，例如，硬脂酸鈣，硬脂酸鋅，廿二酸鎂，硬脂酸鎂，蓖麻酸鈉和十六碳酸鉀，焦兒茶酸銻或焦兒茶酸鋅。

10. 核酸劑，例如，無機物質，像滑石，金屬氧化物，像二氧化鈦或較佳的鹼土金屬之氧化鎂，磷酸鹽，碳酸鹽或硫酸鹽；有機化合物，像單一或多羧酸及其鹽類，如，4-叔-丁基苯甲基，己二酸，二苯基乙酸，丁二酸鈉，或苯甲酸鈉；多聚合化合物，像離子共聚物 (離子體 (ionomers))，特別佳的是 1, 3: 2, 4-雙 (3', 4'-二甲基苯甲叉) 山梨糖醇，1, 3: 2, 4-二 (

五、發明說明(28)

對甲基二苯甲叉)山梨糖醇及 1, 3 : 2, 4 - 二(苯甲叉)山梨糖醇。

1 1. 填充和補強劑，例如，碳酸鈣，矽酸鹽，玻璃纖維，石綿，滑石，高敏土，雲母，硫酸鋇，金屬氧化物和氫氧化物，碳黑，石墨，木材粉末及或其它天然產物的粉末或纖維，合成纖維。

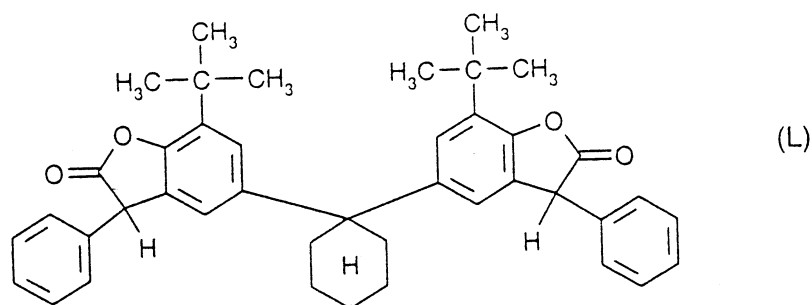
1 2. 其他添加劑，例如，增塑劑，潤滑劑，乳化劑，色料，流動添加劑，觸媒，流動控制劑，光學增亮劑，防火劑，抗靜電劑和發泡劑 (blowing agents)。

本發明的較佳組成物包括一種或多種其它選自顏料、染料、填充劑、流動輔助劑、分散劑、增塑劑、硫化活化劑、硫化加速劑、硫化劑、電荷控制劑、黏著提昇劑、光穩定劑或抗氧化劑 (例如酚抗氧化劑，上述第 1. 1 至 1. 15 中所述者) 或胺抗氧化劑 (上述第 1. 17 點)，有機亞磷酸酯或膦酸酯 (上述第 4 點)、內酯及 / 或硫化協乘化合物 (上述第 7 點) 的成份當作其它添加劑。

以下之苯並呋喃 - 2 - 酮型式內酯為特別合適的，例如 3 - [4 - (2 - 乙醯氧基乙氧基) 苯基] - 5, 7 - 二 - 叔 - 丁基苯並呋喃 - 2 - 酮；5, 7 - 二 - 叔 - 丁基 - 3 - [4 - (2 - 硬脂醯氧基乙氧基) 苯基] - 苯並呋喃 - 2 - 酮；3, 3' - 雙 [5, 7 - 二 - 叔 - 丁基 - 3 - (4 - [2 - 羥基乙氧基] - 苯基) - 苯並呋喃 - 2 - 酮]；5, 7 - 二 - 叔 - 丁基 - 3 - (4 - 乙氧基苯基)

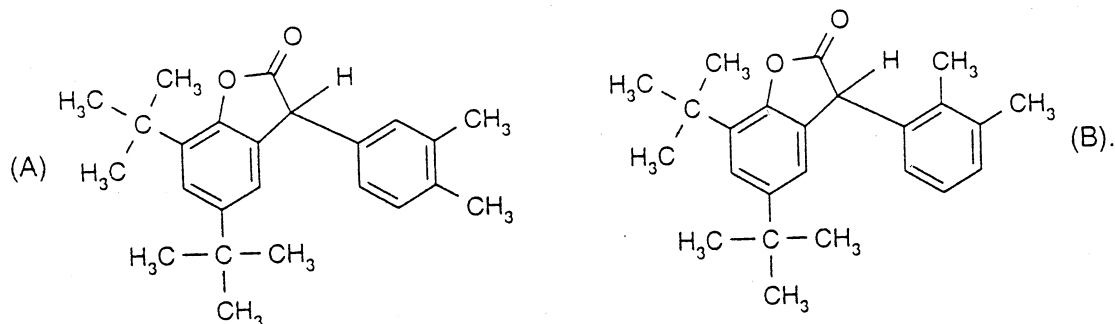
五、發明說明(29)

苯並呋喃-2-酮；3-(4-乙醯氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二-叔-丁基苯並呋喃-2-酮；3-(3,5-二甲基-4-三甲基乙醯氧基-苯基)-5,7-二-叔-丁基-苯並呋喃-2-酮；5,7-二-叔-丁基-3-苯基-苯並呋喃-2-酮；5,7-二-叔-丁基-3-(3,4-二甲基苯基)-苯並呋喃-2-酮；5,7-二-叔-丁基-3-(2,3-二甲基苯基)-苯並呋喃-2-酮；5,7-二-叔-丁基-3-(2,3,4,5,6-五甲基)-苯並呋喃-2-酮；5-甲基-7-(十八烷-2-基)-3-(3,4-二甲基苯基)-苯並呋喃-2-酮；5-甲基-7-(十八烷-2-基)-3-(2,3-二甲基苯基)-苯並呋喃-2-酮；5-叔-丁基-7-(十八烷基-2-基)-3-(3,4-二甲基苯基)-苯並呋喃-2-酮；5-叔-丁基-7-(十八烷基-2-基)-3-(2,3-二甲基苯基)-苯並呋喃-2-酮及下式 L 的化合物



五、發明說明 (30)

在本文中特別有利的化合物為 Irganox HP-136 (RTM) (Ciba Spezialitätenchemie AG), 其已商業化生產, 且為約 85 份重量式 A 化合物及約 15 份重量式 B 化合物的混合物:



其它添加劑的加入量為, 例如濃度從 0.01 至 10 % (依據被穩定粗橡膠乳液、合成膠乳或天然橡膠膠乳的乾燥固體成份計算)。

式 (I) 的成份 (b), 或和式 II 成份 (c) 及其它選擇性添加劑的組合物可依據習知的方法加至粗橡膠乳液, 合成膠乳或天然橡膠膠乳中, 較佳的是在聚合化之後, 或在製備混合物間, 或在成型前或成型時, 接著可選擇性的蒸發溶劑。成份 I 的成份 (b) 或其和式 II 成份 (c) 及其它選擇性成份的組合物也可以包含這些成份之母

五、發明說明(31)

體，例如濃度從 2.5 至 25 % 重量百分比，加至被穩定粗橡膠乳液中。

式 I 的成份 (B) 或其和式 I I 的成份 (c) 及其它選擇性添加劑的組合物特別佳的是在合成粗橡膠乳液前或合成時加入，或者在聚合化為橡膠膠乳停止後加入。

式 I 的成份 (B) 或其和式 I I 的成份 (c) 及其它選擇性添加劑的組合物可在膠乳聚合化前或聚合化時加入，或在交聯前加入。

式 I 的成份 (B) 或其和式 I I 的成份 (c) 及其它選擇性添加劑的組合物可以純物質型式或包覆於蠟，油或聚合物中的方式加至被穩定的粗橡膠乳液，合成膠乳或天然橡膠膠乳中。

結果經穩定的乳化粗橡膠可以非常廣泛的型式應用，如條狀，模製物質，輪廓物，輸送帶或輪胎狀，依據傳統的方法，將其和傳統配方組成混合，及將其硫化（例如加硫或過氧化物）。

結果經穩定的膠乳可以非常廣泛的型式應用，例如薄膜狀，條狀，模製物質，用於造紙工業，例如紙張塗覆；用於黏著劑工業，例如分散性黏著劑；用於染料工業分散染料，及用於紡織工業，及特別是於地板工業，其是將該膠乳和傳統配方組成，依據一般方法之一混合，再施用至，例如地板的另一邊，然後乾燥。

本發明也關於一種穩定對氧化、熱、動力及／或光－

五、發明說明 (32)

導致降解是敏感之乳化粗橡膠，合成膠乳或天然橡膠膠乳的方法，包括至少一式 I 化合物，及選擇性的至少一式 I I 化合物和該物質混合，然後施用。

本發明的其它實施例為式 I 化合物（選擇性和和至少一式 I I 化合物組合）應用於穩定一對氧化、熱、動力、及／或光－導致降解是敏感之乳化粗橡膠，合成膠乳或天然橡膠膠乳的應用。

用於上述應用及方法的較佳成份（b）和（c）為相同於包含乳化橡膠、合成膠乳或天然橡膠膠乳組成物之組成物。

以下的實例進一步說明本發明，百分比除非特別指為，否則以重量計算。

實例 1：乳化粗橡膠的穩定

用於實例 1 的橡膠是乳化 S B R（E - S B R），型號 1 5 0 2，可由橡膠製造者獲得，為不含穩定劑之膠乳。E - S B R（型號 1 5 0 2）是苯乙烯－丁二烯共聚物，在聚合物中包含 23.5% 束縛的苯乙烯，其在 + 5℃，於水溶性乳液使用樹脂狀脂肪皂聚合化，且包含一不褪色穩定劑，商業化使用的穩定劑在此測試中省略。所有表 1 的穩定劑攪拌於 E - S B R 膠乳中，加熱至 65℃，型為硬脂酸鉀乳液型式。穩定劑乳液是依據傳統方法，使用下列組成製備而得：100 份重量的穩定劑，10 份重量的硬脂酸，2 份重量的氫氧化鉀，1 份重量三乙醇胺，

五、發明說明 (} })

及 199 份重量的去離子水。為了乳化，再加入 100 克 10% NaCl 溶液 / 每升膠乳。攪拌 5 分鐘後，以液滴的方式加入 0.6% 的硫酸，直至 pH 值由 3.8 變為 4.0 常數為止。取出橡膠粒子，及在去離子水中 (60℃) 洗滌兩次 (10 分鐘)。在一橡膠滾筒中除去洗過橡膠的水份，然後在一真空乾燥室中以溫度 60℃ 乾燥結果層板 12 小時。依據 ASTM D 1646 測量層板的慕式 (Mooney) 黏度，首先測量起始黏度 ML 1+4 (100) (ASTM D 1646 (Mooney))，然後在一循環空氣烤箱中以 90℃ 老化樣品，在 3 至 4 星期老化後，再依據 ASTM D 1646 測量慕式黏度。所得值愈低代表乳化粗橡膠的穩定效果愈好。結果列於表 1：

表 1：

實 例	穩 定 劑	起 始	慕 式 黏 度 ML	
		黏 度	1+4 (100)	
			3 星 期 後	4 星 期 後
1a a)	---	51	>>100	n.m. f)
1b b)	0.2% 化 合 物 A c)	52	74	n.m. f)

五、發明說明 (34)

1c b)	0.2%化合物 B d)	52	75	n.m. f)
-------	--------------	----	----	---------

1d a)	0.2% Irganox	51	72	n.m. f)
	1520 e)			

1e b)	0.1%化合物 A c)	53	48	62
	0.1% Irganox			
	1520 e)			

1f b)	0.1%化合物 B d)	53	50	59
	0.1% Irganox			
	1520 e)			

a), b), c), d), e)和f)的定義參考表3 (實例3)。

實例2：

依據聚胺的程序 (Superfloc C 567) 凝結 250 克的乳化粗橡膠，表2的穩定劑以乳液／分散液的形式攪拌入此 E-SBR 膠乳中。在一 10 升凝結器中，以硫酸將 5 升去離子水的 pH 值由 2.9 調整為 3.1，加入 0.8 份 (約 2.0 克) 的 Superfloc C 567 當作絮凝劑 (依據 250 克被凝結橡膠固體計算。將此漿液加熱至 65℃，及將膠乳慢慢加入漿液中，且激烈攪拌，總共凝結的時間

五、發明說明 (35)

為 4 5 分鐘。之後，取出橡膠，然後在 pH 值 4.0 的 3 升水中洗滌 1 5 分鐘 (65℃)，接著在中性水中洗滌 1 5 分鐘 (65℃)。在一橡膠滾筒中以室溫除去水份，然後在一真空乾燥室中以溫度 60℃ 乾燥結果層板 1 2 小時。類似實例 1，依據 ASTM D 1646 測量層板的慕式 (Mooney) 黏度，首先測量起始黏度 ML 1 + 4 (100) (ASTM D 1646 (Mooney))，然後在一循環空氣烤箱中以 90℃ 老化樣品，在 2 至 3 星期老化後，再依據 ASTM D 1646 測量慕式黏度。所得值愈低代表乳化粗橡膠的穩定效果愈好。結果列於表 2：

表 2：

實 例	穩 定 劑	起 始	慕 式 黏 度 ML	
		黏 度	1+4 (100)	
			2 星 期 後	3 星 期 後
2 a a)	-----	48	>100	n.m. f)
2 b b)	0.15%化 合 物 A c)	50	78	n.m. f)
2 c b)	0.15%化 合 物 B d)	49	71	n.m. f)

五、發明說明 (36)

2d b)	0.15% 化合物 C g)	50	71	n.m. f)

2e a)	0.15% Irganox	50	83	n.m. f)
	1135 h)			

2f) a)	0.15% Irganox	50	71	n.m. f)
	1520 e)			

2g b)	0.075% 化合物 A c)	48	62	75
	0.075% Irganox			
	1520 e)			

2h b)	0.075% 化合物 B d)	48	48	61
	0.075% Irganox			
	1520 e)			

2i b)	0.075% 化合物 C g)	50	45	54
	0.075% Irganox			
	1520 e)			

2K	0.075% Irganox	47	81	n.m. f)
	1135 h)			

五、發明說明 (37)

0.075%Irganox

1520 e)

a), b), c), d), e)和 f)的定義參考表 3 (實例 3)。

實例 3：羧酸化苯乙烯-丁二烯膠乳的穩定 (X-SBR)
)。

表 3 的穩定劑和非離子介面活性混合，像 TWEEN
80(RTM)[聚乙烯山梨糖脂肪酸酯]及 SPAN 80 (RTM)[單油
酸山梨糖酯](ICI 介面活性劑)，比例為 90：8：2
。結果混合物攪拌於水中 (比例 4：6)，結果穩定劑乳
液分別攪拌於不含穩定劑之 X-SBR 膠乳 KSL (Kumho
Petrochemical Co. (Korea)) 中。表 3 的濃度是穩定劑物
質的百分比 (依據膠體固體成份計算) (48.2%)。
將膠乳倒入佩特利式培養皿 (petri dishes) 中，乾燥後
形成一厚 0.2 mm 的薄膜。將此薄膜置於一空氣循環烤
箱中以 135℃ 的溫度老化。依據 ASTM D1925
-70 在老化前及老化 16 小時後測量薄膜的黃化指數
(YI)。褪色值 (Δ) YI 是添加劑效果的測量，當褪色
值增加時，薄膜也開始失去彈性。愈低的 YI 值代表愈少
褪色，愈高的 YI 值代表樣品褪色嚴重，愈低的褪色，穩
定劑或穩定劑混合物的效果愈好，結果列於表 3。

五、發明說明 (38)

表 3 :

實 例	穩 定 劑	Y I	Y I	△ Y I
		0 小 時	16小 時 後	
3a a)	-----	8	68	60
3b b)	0.15%化 合 物 A c)	6	41	35
3c b)	0.15%化 合 物 B d)	7	51	44
3d b)	0.15%化 合 物 C g)	6	51	45
3e a)	0.15% Irganox 1135 h)	7	59	52
3f) a)	0.15% Irganox 1520 e)	5	56	51
3g b)	0.075%化 合 物 A c) 0.075% Irganox 1520 e)	6	44	38

五、發明說明 (39)

3 h b) 0.075% 化合物 B d) 6 38 32

0.075% Irganox

1520 e)

3 i b) 0.075% 化合物 C g) 6 43 37

0.075% Irganox

1520 e)

3 K 0.075% Irganox 6 56 50

1135 h)

0.075% Irganox

1520 e)

a) 比較實例

b) 本發明的實例

c) 化合物 A 是 β - (5-叔-丁基-4-羥基-3-甲基苯基) 丙酸異辛基酯。

d) 化合物 B 是 β - (5-叔-丁基-4-羥基-3-甲基苯基) 丙酸異十三烷基酯。

e) Irganox 1520 (RTM) (Ciba Spezialitatenchemie Ag) 是 4,6-雙(辛基硫代甲基)-o-甲酚

f) n.m. 代表因值太高"不可測量", 亦即超過測量裝置

五、發明說明(40)

的測量範圍。

g) 化合物 C 是 β - (5-叔-丁基-4-羥基-3-甲基苯基) 丙酸異十二烷基酯

h) Irganox 1135 (RTM) (Ciba Spezialitatenchemie AG) 是 β - (3,5-雙-叔-丁基-4-羥基苯基) 丙酸異辛基酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

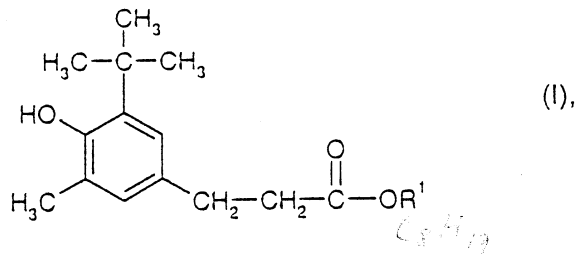
訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

用於粗橡膠乳液，合成膠乳及天然橡膠乳液的穩定劑

本發明描述一組成物，包括：

- a) 一對氧化，熱，動力及／或光－導致降解是敏感之乳
化粗橡膠，合成膠乳或天然橡膠乳液，及
- b) 當作穩定劑之至少一式 I 化合物，

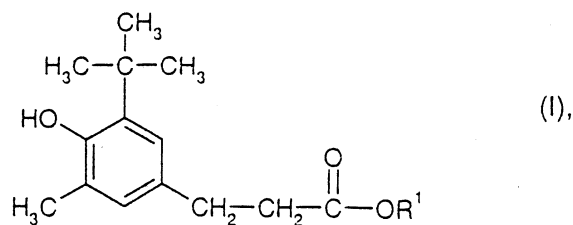


英文發明摘要 (發明之名稱:)

Stabilisers for emulsion crude rubbers, synthetic latex and natural rubber latex

There are described compositions comprising

- a) an emulsion crude rubber, synthetic latex or natural rubber latex subject to oxidative, thermal, dynamic and/or light-induced degradation, and
- b) as stabiliser at least one compound of formula I



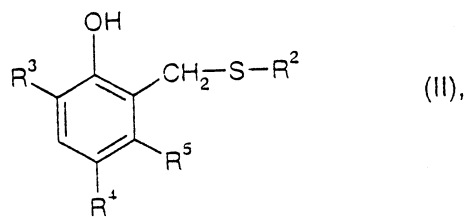
wherein R¹ is C₈-C₂₀alkyl;
and optionally

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

其中 R^1 是 $C_8 - C_{20}$ 烷基；

及選擇性的加入

c) 至少一式 II 化合物當作其它穩定劑，

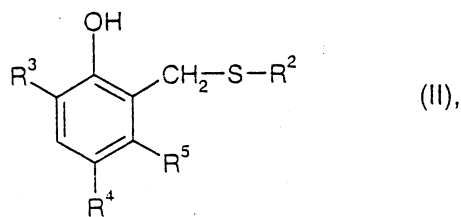


其中 R^2 是 $C_8 - C_{12}$ 烷基， R^3 是氫， $C_1 - C_{12}$

烷基，環己基，1-甲基環己基，苯甲基， α -甲基苯甲

英文發明摘要 (發明之名稱：)

c) as further stabiliser at least one compound of formula II



wherein R^2 is $C_8 - C_{12}$ alkyl, R^3 is hydrogen, $C_1 - C_{12}$ alkyl, cyclohexyl, 1-methylcyclohexyl, benzyl, α -methylbenzyl, α, α -dimethylbenzyl or $-CH_2-S-R^2$,

R^4 is $C_1 - C_{12}$ alkyl, benzyl, α -methylbenzyl, α, α -dimethylbenzyl or $-CH_2-S-R^2$, and

R^5 is hydrogen or methyl.

四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

基， α ， α -二甲基苯甲基，或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}^2$ ，

R^4 是 $\text{C}_{11}-\text{C}_{12}$ 烷基，苯甲基， α -甲基苯甲基， α

， α -二甲基苯甲基，或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}^2$ ，及

R^5 是氫或甲基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

英文發明摘要(發明之名稱：

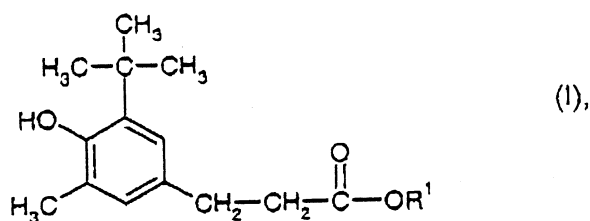
)

六、申請專利範圍

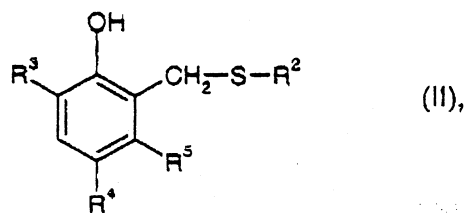
1187

1. 一種組成物，包括：

- a) 一對氧化，熱，動能及／或光－導致降解是敏感之乳
化粗橡膠，合成膠乳或天然橡膠膠乳，
b) 當作穩定劑之至少一式 I 化合物，

其中 R^1 是 $C_8 - C_{20}$ 烷基；及

- c) 當作穩定劑之至少一式 II 化合物，



其中

 R^2 是 $C_8 - C_{12}$ 烷基，

六、申請專利範圍

R^3 是氫， C_{1-12} 烷基，環己基，1-甲基環己基，苯甲基， α -甲基苯甲基， α ， α -二甲基苯甲基或 $-CH_2-S-R^2$ ，

R^4 是 C_{1-12} 烷基，苯甲基， α -甲基苯甲基， α ， α -二甲基苯甲基或 $-CH_2-S-R^2$ ，及

R^5 是氫或甲基。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中 R^1 是含支鏈的 C_8-C_{13} 烷基。

3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中 R^1 是異辛基及／或異十三烷基。

4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中 R^2 是 C_8 烷基或 C_{1-2} 烷基。

5. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中：
 R^3 是 C_{1-4} 烷基或苯甲基，
 R^4 是 C_{1-4} 烷基或 $-CH_2-S-R^2$ ，及
 R^5 是氫或甲基。

6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中：
 R^2 是 C_8 烷基或 C_{1-2} 烷基，

六、申請專利範圍

R³ 是甲基，

R⁴ 是 -CH₂-S-R²，及 R² 是 C₈ 烷基或 C₁₂ 烷基，及

R⁵ 是氫。

7. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，包括從 0.01 至 5% 重量百分比之式 I 成份 (b)，從 0.01 至 5% 重量百分比之式 II 成份 (c) (依據成份 (a) 的乾燥固體成份的重量計算)。

8. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份 (a) 是淺色乳化粗橡膠，淺色合成膠乳或淺色天然橡膠膠乳。

9. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份 (a) 是聚二烯乳化粗橡膠，含鹵素聚二烯乳化粗橡膠或苯乙烯-丁二烯共聚物乳化粗橡膠。

10. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份 (a) 是羧酸化苯乙烯-丁二烯，苯乙烯-丙烯酸，乙烯乙酸酯-丙烯酸酯或羧酸化丁二烯-丙烯腈。

11. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份 (

六、申請專利範圍

a) 是羧酸化苯乙烯-丁二烯膠乳 (X-SBR)。

12. 如申請專利範圍第1項之組成物，除了成份 (a)，(b) 和 (c) 外，包括其它添加劑。

13. 如申請專利範圍第12項之組成物，另外包括選自顏料，染料，填充劑，流動輔助劑，分散劑，增塑劑，電荷控制劑，黏著提昇劑，其它抗氧化劑，及/或光穩定劑之成份當作其它添加劑。

14. 如申請專利範圍第13項之組成物，包括其它酚抗氧化劑，胺抗氧化劑，有機亞磷酸酯或亞膦酸酯，膦酸酯，內酯及/或硫化協乘化合物當作其它添加劑。

15. 一種穩定一對氧化、熱、動能及/或光—導致降解是敏感之乳化粗橡膠、合成膠乳或天然橡膠膠乳的方法，包括至少一如申請專利範圍第1項之式 I 化合物及式 II 化合物和這些物質混合。

16. 一種混合物，包括如申請專利範圍第1項之式 I 化合物及式 II 化合物，其是用於穩定一對氧化、熱、動能及/或光—導致降解是敏感之乳化粗橡膠、合成膠乳或天然橡膠膠乳。