

公告本

申請日期	89. 9. 30
案號	89120335
類別	C07F 9/145

A4
C4

500727

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	製備低氯化物安定劑之方法
	英文	Process for the preparation of low chloride stabilisers
二、發明人	姓名	1.維恩.梵.特安 2.羅納德.賽拉勒
	國籍	瑞士
	住、居所	1.瑞士,4310 瑞費登,哈伯斯博格街 4 號 2.瑞士,4312 馬革登,麥伊恩葛希路 1 號
三、申請人	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

裝

訂

線

A6

B6

本案已向：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於： _____，寄存日期： _____，寄存號碼： _____

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 (/)

本發明係關於一種製備含低量氯化物之安定劑混合物之新穎方法，其適用於安定有機物以抗氧化，熱或光引致之降解。

U.S. 4,075,163 揭示合成四(2,4-二特丁基苯基)聯苯撐二亞膦酸酯（第 7 欄，表 1，化合物 12），其適用於安定有機物以抗氧化，熱或光引致之降解。該化合物為市售可得，例如 Sandostab P-EPQ (RTM)，來自 Clariant，瑞士。

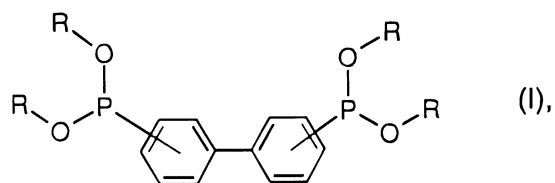
EP-A-0 633 287 在實施例 1 中揭示，市售可得之 Sandostab P-EPQ (RTM)為一數種成分之混合物，其含有 a) 65 重量%四(2,4-二特丁基苯基)聯苯撐二亞膦酸酯，b) 15 重量%雙(2,4-二特丁基苯基)-聯苯撐單亞膦酸酯，c) 13 重量份三(2,4-二特丁基苯基)亞膦酸酯，d) 1.5 重量份 2,4-二特基酚，e) 高至 1 重量%氯化物（高至 10000 毫克/公斤），f) 高至 0.5 重量%揮發物，及 g) 4-5 重量%經氧化之四(2,4-二特丁基苯基)聯苯撐二亞膦酸酯。

亞膦酸酯和亞膦酸酯為水解不安定（參見 USP 4,075,163 中實施例 29）。因此，在 Sandostab P-EPQ (RTM)之合成期間，反應混合物不與水接觸。在 Sandostab P-EPQ (RTM)之真實大型生產中，剩餘三氯化鋁/吡啶/氫氯酸複合物之中和係以氣態氨進行（參見本案比較性實施例 2）。然而，某些生成鹽類，如氯化銨，仍留在最終產物中。這些鹽雜質可能是最終安定劑混合物為微混濁的原因。然而，在聚烯烴類中之渾濁安定劑會引發聚烯烴類在一些應用中為不欲的霜害。

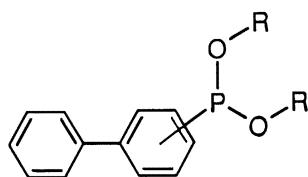
五、發明說明 (2)

本發明之目的因此為找出一種用於合成含低量氯化物並形成不渾濁且不在合成聚合物中引發霜害之產物之 Sandostab P-EPQ (RTM)之改良方法。本發明因此關於一種製備含低量氯化物之安定劑混合物之方法，該混合物包括：

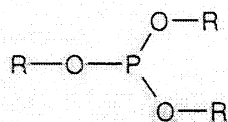
a) 50-80 重量%之下式 I 二亞膦酸酯



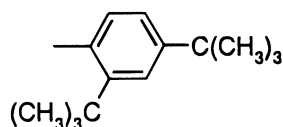
b) 5-25 重量%之下式 II 單亞膦酸酯



c) 5-25 重量%之下式 III 亞磷酸酯

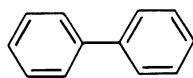


其中 R 為下式 IV 之基



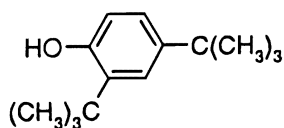
且式 I，II 及 III 化合物之總合係不超過 100 重量%，該混合物之製備係藉由在 Friedel-Craft 條件下，將下式 V 聯苯與三氯化磷及三氯化鋁反應

五、發明說明()



(V)

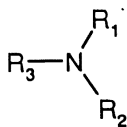
並在三級胺或芳族胺與溶劑存在下，將產物混合物與下式 VI 之 2,4-二特丁基酚反應



(VI)

分離所形成之兩層，該方法包括將溶劑層以水，鹼及乾燥劑處理，自含安定劑混合物之溶液中分離沉澱物並蒸發溶劑。

較佳三級胺為下式 VII 化合物



(VII)

其中 R_1 ， R_2 及 R_3 為相同或不同，而為 C_1 - C_{24} 烷基；被一或多個 O-原子間斷之 C_4 - C_{24} 烷基；苯基， C_7 - C_9 苯基烷基； C_7 - C_9 烷基苯基；或 R_1 ， R_2 及 R_3 中其中兩個與 N-原子連接以形成 5-，6-，或 7-員雜環殘基，其視需要包含進一步氧，氮或硫原子且其視需要被一或多個 C_1 - C_4 烷基取代，而其它 R_1 ， R_2 及 R_3 為 C_1 - C_{24} 烷基或被一或多個 O-原子間斷之 C_4 - C_{24} 烷基。

具有高至 24 個碳原子之烷基為分枝或未分枝基團，例如甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，第二丁基，異丁基，特丁基，2-乙基丁基，正戊基，異戊基，1-甲基戊基

五、發明說明 (4)

， 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-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，二十烷基或二十一烷基。R₁，R₂ 及 R₃ 之一較佳定義例如為 C₂-C₁₈ 烷基。R₁，R₂ 及 R₃ 之一尤其較佳定義為 C₂-C₈ 烷基，例如乙基。

被一或多個氧原子間斷之 C₄-C₂₄ 烷基包括 2-乙氧基丙基，1-甲氧基丙基，1-甲氧基丁基，正丁氧基乙基，1-甲氧基辛基，1-甲氧基癸基，1-甲氧基十二烷基，1-甲氧基十六烷基，1-甲氧基廿烷基，1-甲氧基廿四烷基及 2-甲氧基乙氧基甲基。

C₇-C₉ 苯基烷基例如為苄基， α -甲基苄基， α,α -二甲基苄基或 2-苯基乙基。較佳為苄基。

由 R₁，R₂ 及 R₃ 中之兩個所形成之雜環基較佳為 6-員，其實例如哌啶基，嗎啉代，硫嗎啉代及 4-C₁-C₄ 烷基-哌嗪基 (piperazino)。

較佳芳族胺為吡啶，其視需要被一或多個 C₁-C₄ 烷基所取代。

視需要被一或多個 C₁-C₄ 烷基所取代之吡啶例如為 2,3-二甲基吡啶，2,4-二甲基吡啶，2,5-二甲基吡啶或 3,4-二甲基吡啶。

較佳溶劑為苯，其視需要被一或多個氫或 C₁-C₄ 烷基

五、發明說明 (5)

所取代。

視需要被一或多個氯或 C_1-C_4 烷基所取代之苯例如為氯苯，甲苯，或二甲苯。較佳為氯苯。

較佳鹼為鹼金屬或鹼土金屬氫氧化物，氧化物，磷酸氫鹽，磷酸二氫鹽，碳酸鹽，碳酸氫鹽或四硼酸鹽。

鹼金屬或鹼土金屬氫氧化物，磷酸氫鹽，磷酸二氫鹽，碳酸鹽，碳酸氫鹽或四硼酸鹽例如為氫氧化鈉，氫氧化鉀，氫氧化鎂，氫氧化鈣，氫氧化鋇，氧化鈣，磷酸氫鈉，磷酸二氫鈉，碳酸鈉，碳酸鈣，碳酸氫鈉或四硼酸鈉十水合物。

所使用之鹼有利份量為 0.1 到 10 重量%，尤其為 0.1 到 5 重量%，例如 0.1 到 2 重量%，其是以溶劑層之重量為基準。

較佳乾燥劑為鹼金屬硫酸鹽，鹼土金屬硫酸鹽或氧化物，分子篩或氧化鋁。

鹼金屬硫酸鹽，鹼土金屬硫酸鹽或氧化物，分子篩或氧化鋁例如為氧化鎂，氧化鈣，硫酸鈉，硫酸鎂，硫酸鋇，分子篩 3Å，分子篩 4Å，粉末氧化鋁，鹼性氧化鋁，煅燒氧化鋁，熔融氧化鋁，粒狀氧化鋁，或燒結氧化鋁。

所使用之乾燥劑有利份量為 0.1 到 10 重量%，尤其為 0.1 到 5 重量%，例如 0.1 到 2 重量%，其是以溶劑層之重量為基準。

某些乾燥劑，如硫酸鈉亦可作為陽離子沉澱劑。

五、發明說明 (6)

令人感興趣為一種製備含低氯化物之安定劑混合物之方法，其包括在從含安定劑混合物之溶液中分離出沉澱物之前，先另外以助濾劑處理溶劑層。

較佳助濾劑例如為漂白土[Merck Index 第 10 版，4126 (1983)]或矽藻土[Merck Index 第 10 版，4857 (1983)]，其包括血鮮紅質 (floridin)，含矽酸鋁鎂之非塑膠類型之高嶺土，矽藻土 (kieselgur)，寅式鹽 (celite)，矽藻土 (diatomaceous earth))，如 Hyflo Super Cel[(RTM)，Alrich 39，254-5]。

所使用之助濾劑有利份量為 0.1 到 10 重量%，尤其為 0.1 到 5 重量%，例如 0.1 到 2 重量%，其是以溶劑層之重量為基準。

令人感興趣為一種製備含低氯化物之安定劑混合物之方法，其包括加入為存在於鹼中之結晶水形式之水。

具有結晶水之較佳鹼例如為四硼酸鈉十水合物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)， $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

令人感興趣為一種製備含低氯化物之安定劑混合物之方法，其包括在 0-25°C，例如 5-20°C 之溫度範圍下，以水，鹼及乾燥劑處理溶劑層。

令人感興趣為一種製備含低氯化物之安定劑混合物之方法，其包括以水，鹼及乾燥劑處理溶劑層，使得 pH 範圍在 7.0 到 13，尤其為 7.5 到 12，例如從 8 到 12。

令人感興趣為一種製備含低氯化物之安定劑混合物之方法，其包括以 0.1 到 10 重量%，尤其是 0.1 到 5 重量%

五、發明說明 (7)

，例如 0.1 到 2 重量%（以溶劑層之重量為基準）之水來處理溶劑層。

令人感興趣為一種製備含低氯化物之安定劑混合物之方法，其中在最終產物混合物中之氯化物的量為低於 5000 毫克/公斤，尤其為低於 1500 毫克/公斤，例如低於 500 毫克/公斤。

在式 V 之聯苯於 Friedel-Crafts 條件下與三氯化磷及三氯化鋁反應中，三氯化磷較佳被作為試劑及溶劑。因此，對於一莫耳聯苯之反應而言，使用 3 到 10 莫耳，尤其使用 3 到 8 莫耳，例如 3 到 5 莫耳三氯化磷。較佳維持反應於回流下歷 4 到 10 小時，尤其是 4 到 8 小時，例如 5 到 7 小時。較佳地，蒸餾掉過量三氯化磷。在於三級胺或芳族胺與溶劑之存在下，粗產物混合物與 2,4-二特丁基酚之隨後反應中，有利之溫度範圍為 10 到 100°C，尤其為 10 到 80°C，例如自 20 到 80°C。反應混合物之濃度係有利為 10 到 80 重量%，尤其為 10 到 60 重量%。在以 2,4-二特丁基酚為基準下，三級胺或芳族胺有利地以 10 到 100%，尤其是 20 到 80%之莫耳過量使用。

經改良 Sandostab P-EPQ (RTM)以下段 LCT（低氯化物透明（Low-Chloride-Transparent））安定劑混合物為名。LCT 安定劑混合物適用於安定有機物以抗氧化，熱或光引致之降解。

下述實施例進一步說明本發明。份或百分比與重量有關。

五、發明說明 (8)

實施例 1：製備安定劑混合物之粗氯苯溶液 (35%w/w) 。

在設有機械攪拌器及回流冷凝器之 1.5 升套層玻璃反應器中，於氮氣大氣下，於攪拌下，75°C 之內部溫度下，回流由 90 克 (0.584 莫耳) 聯苯，204 克 (1.53 莫耳) 無水氯化鋁，及 305 克 (2.218 莫耳) 三氯化磷所組成之混合物歷 6 小時，在其期間，離析氫氯酸氣體並在洗滌塔中以水捕捉。反應混合物被冷卻並在 63-65°C 內部溫度與 400-180 毫巴減壓下，蒸餾掉過量三氯化磷。粗熔化物被冷卻到 35°C 並以 220 克氯苯稀釋。

在設有機械攪拌器及具有外部水冷卻之回流冷凝器之 2.5 升套層玻璃反應器中，加入粗溶液到 482 克 (2.334 莫耳) 2,4-二特丁基酚，362 克 (4.576 莫耳) 吡啶及 600 克氯苯所形成之攪拌溶液中。反應為放熱並維持內部溫度為低於 80°C。在添加終點時，混合物於 63-65°C 內部溫度下維持歷 3 小時。在儲藏下，反應混合物被分離成兩相。較低複合相被分離出且較高有機相以 430 克氯苯稀釋，其可導致含安定劑混合物之 1650 克粗氯苯溶液 (35%w/w)。粗溶液之酸減滴定可產生每公斤溶液 0.125 莫耳 KOH 之平均消耗。

溶液被用於下述實施例中以用於製備 LCT 安定劑混合物。

實施例 2：比較性實施例

根據實施例 1 所獲得之 1000 克安定劑混合物之粗氯苯溶液 (35w/w) 於攪拌下被冷卻至 -10°C 歷 1 小時。混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (9)

物從經沉澱殘餘 AlCl_3 -吡啶複合物中過濾出。氣態氨 (4.0 克) 於 $0-5^\circ\text{C}$ 下經由濾液被吹泡入並在該溫度下維持歷 1 小時。用水搖動整份以顯示 8-9pH 值。使用 $100-110^\circ\text{C}/350-310$ 毫巴與最後在 $170^\circ\text{C}/<10$ 毫巴下之真空旋轉蒸發器，蒸發溶劑。殘餘物產生 350 克安定劑混合物，其為蒼，微黃渾濁透明固體 ($T_g=65^\circ\text{C}$)。殘餘氯化物含量為 >5000 毫克/公斤。

實施例 3：製備含低量氯化物之 LCT 安定劑混合物

根據實施例 1 所獲得之 1000 克安定劑混合物之粗氯苯溶液 (35w/w) 於攪拌下被冷卻至 $5-10^\circ\text{C}$ 。於混合物中，加入 5.0 克 (0.01 莫耳) 四硼酸鈉十水合物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，2.5 克 (0.14 莫耳) 水及 5.0 克 (0.04 莫耳) 硫酸鈉，並在溶液發亮期間，攪拌歷 1 小時。在此之後，加入 8.0 克 (0.11 莫耳) 粉末氫氧化鈉，5.0 克 (0.09 莫耳) 氧化鈣及 5.0 克矽藻土 Clarcel DIF B(RTM) 並在 25°C 下攪拌歷 3 小時。在過濾之後，使用 $100-110^\circ\text{C}/350-310$ 毫巴與最後在 $170^\circ\text{C}/<10$ 毫巴之真空旋轉蒸發器，蒸發濾液。殘餘物產生 350 克 LCT 安定劑混合物，其為透明，微黃色固體 ($T_g=65^\circ\text{C}$)。殘餘氯化物含量為 1000 毫克/公斤。

實施例 4：製備含低量氯化物之 LCT 安定劑混合物

根據實施例 1 所獲得之 1000 克安定劑混合物之粗氯苯溶液 (35w/w) 於攪拌下被冷卻至 20°C 。於混合物中，加入 5.0 克 (0.04 莫耳) 硫酸鈉，接著為含 11.1 克 (0.029 莫耳) 四硼酸鈉十水合物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，11.0 克 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (1°)

0.61 莫耳) 水及 3.0 克 (0.75 莫耳) 氫氧化鈉之中和劑水溶液。並在溶液發亮期間，攪拌混合物歷 1 小時。在此之後，加入 2.0 克 (0.027 莫耳) 粉末氫氧化鈣，5.0 克 (0.09 莫耳) 氧化鈣及 5.0 克矽藻土 Clarcel DIF B(RTM)並在 25℃ 下攪拌歷 3 小時。在過濾之後，使用 100-110°C/350-310 毫巴與最後在 170°C/<10 毫巴下之真空旋轉蒸發器，蒸發濾液。殘餘物產生 350 克 LCT 安定劑混合物，其為透明，微黃色固體 (Tg=65°C)。殘餘氯化物含量為 400 毫克/公斤。

實施例 5：製備含低量氯化物之 LCT 安定劑混合物

根據實施例 1 所獲得之 1000 克安定劑混合物之粗氯苯溶液 (35w/w) 於攪拌下被冷卻至 20°C。於混合物中，加入 5.0 克 (0.04 莫耳) 硫酸鈉，接著為 10.0 克 (0.026 莫耳) 四硼酸鈉十水合物 (Na₂B₄O₇ 10H₂O)。並在溶液發亮期間，攪拌混合物歷 1 小時。在此之後，加入含 6.6 克 (0.017 莫耳) 四硼酸鈉十水合物 (Na₂B₄O₇ 10H₂O)，1.8 克 (0.045 莫耳) 氫化化鈉及 6.6 克 (0.37 莫耳) 水之中和劑溶液。混合物於室溫下被攪拌歷 30 分鐘。在此之後，加入 2.0 克 (0.027 莫耳) 氫氧化鈣，6.0 克 (0.107 莫耳) 氧化鈣及 5.0 克矽藻土 Clarcel DIF B(RTM)並在 25°C 下攪拌歷 3 小時。在過濾之後，使用 100-110°C/350-310 毫巴與最後在 170°C/<10 毫巴下之真空旋轉蒸發器，蒸發濾液。殘餘物產生 350 克 LCT 安定劑混合物，其為透明，微黃色固體 (Tg=65°C)。殘餘氯化物含量為 300 毫克/公斤。

五、發明說明 (II)

實施例 6：製備含低量氯化物之 LCT 安定劑混合物

根據實施例 1 所獲得之 1000 克安定劑混合物之粗氯苯溶液 (35w/w) 於攪拌下被冷卻至 20°C。於混合物中，加入 5.0 克 (0.04 莫耳) 硫酸鈉，接著為 17.0 克 (0.044 莫耳) 四硼酸鈉十水合物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。並在溶液發亮期間，攪拌混合物歷 1 小時。在此之後，加入 5.0 克 (0.068 莫耳) 氫氧化鈣及 5.0 克 (0.089 莫耳) 氧化鈣並攪拌歷 1 小時。然後，加入 5.0 克矽藻土 Clarcel DIF B(RTM) 並在 25°C 下攪拌歷 3 小時。在過濾之後，使用 100-110°C/350-310 毫巴與最後在 170°C/<10 毫巴下之真空旋轉蒸發器，蒸發濾液。殘餘物產生 350 克 LCT 安定劑混合物，其為透明，微黃色固體 ($T_g=65^\circ\text{C}$)。殘餘氯化物含量為 200 毫克/公斤。

實施例 7：製備含低量氯化物之 LCT 安定劑混合物

根據實施例 1 所獲得之 1000 克安定劑混合物之粗氯苯溶液 (35w/w) 於攪拌下被冷卻至 20°C。於混合物中，加入 5.0 克 (0.047 莫耳) 碳酸鈉，接著為 10.0 克 (0.026 莫耳) 四硼酸鈉十水合物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。並在溶液發亮期間，攪拌混合物歷 1 小時。在此之後，加入含 9.9 克 (0.026 莫耳) 四硼酸鈉十水合物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，1.8 克 (0.068 莫耳) 氫氧化鈉及 9.9 克 (0.55 莫耳) 水之中和劑溶液。在室溫下，攪拌混合物歷 30 分鐘。在此之後，加入 2.0 克 (0.027 莫耳) 氫氧化鈣，5.0 克 (0.089 莫耳) 氧化鈣及 5.0 克矽藻土 Clarcel DIF B(RTM)，並在 25°C 下攪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

拌歷 3 小時。在過濾之後，使用 100-110°C/350-310 毫巴與最後在 170°C/<10 毫巴下之真空旋轉蒸發器，蒸發濾液。殘餘物產生 350 克 LCT 安定劑混合物，其為透明，微黃色固體 ($T_g=65^{\circ}\text{C}$)。殘餘氯化物含量為 400 毫克/公斤。

實施例 8：：製備含低量氯化物之 LCT 安定劑混合物

根據實施例 1 所獲得之 1000 克安定劑混合物之粗氯苯溶液 (35w/w) 於攪拌下被冷卻至 20°C。於混合物中，加入 5.0 克 (0.035 莫耳) 硫酸鈉，接著為 5.0 克 (0.013 莫耳) 四硼酸鈉十水合物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，及 2.5 克 (0.139 莫耳) 水。並在溶液發亮期間，攪拌混合物歷 1 小時。在此之後，加入含有 8.7 克 (0.155 莫耳) 氧化鈣及 2.7 克 (0.009 莫耳) 四硼酸鈉十水合物於 94 克氯苯中之懸浮液。最後，加入 5.0 克矽藻土 Clarcel DIF B(RTM)並在 25°C 下攪拌歷 2 小時。在過濾之後，使用 100-110°C/350-310 毫巴與最後在 170°C/<10 毫巴下之真空旋轉蒸發器，蒸發濾液。殘餘物產生 350 克 LCT 安定劑混合物，其為透明，微黃色固體 ($T_g=65^{\circ}\text{C}$)。殘餘氯化物含量為 1200 毫克/公斤。

實施例 9：製備含低量氯化物之 LCT 安定劑混合物

根據實施例 1 所獲得之 1000 克安定劑混合物之粗氯苯溶液 (35w/w) 於攪拌下被冷卻至 20°C。於混合物中，加入 5.0 克 (0.013 莫耳) 四硼酸鈉十水合物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，10.0 克 (0.10 莫耳) 碳酸鈣粉末，5.0 克 (0.035 莫耳) 硫酸鈉，接著為 2.5 克 (0.139 莫耳) 水。並

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

在溶液發亮期間，攪拌混合物歷 1 小時。在此之後，加入 5.0 克 (0.089 莫耳) 氧化鈣，並在室溫下攪拌混合物歷 1 小時。最後，加入 5.0 克矽藻土 Clarcel DIF B(RTM)並在 25°C 下攪拌歷 2 小時。在過濾之後，使用 100-110°C/350-310 毫巴與最後在 170°C/<10 毫巴下之真空旋轉蒸發器，蒸發濾液。殘餘物產生 350 克 LCT 安定劑混合物，其為透明，微黃色固體 (Tg=65°C)。殘餘氯化物含量為 2100 毫克/公斤。

實施例 10：製備含低量氯化物之 LCT 安定劑混合物

根據實施例 1 所獲得之 1000 克安定劑混合物之粗氯苯溶液 (35w/w) 於攪拌下被冷卻至 15°C。於混合物中，加入 10.0 克 (0.026 莫耳) 四硼酸鈉十水合物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 及 4.0 克 (0.222 莫耳) 水。並在溶液發亮期間，攪拌混合物歷 2 小時。在此之後，加入 10.1 克 (0.095 莫耳) 粉末無水碳酸鈉，並攪拌歷 1 小時。然後，加入 5.0 克 (0.089 莫耳) 氧化鈣並攪拌歷 1 小時。最後，加入 5.0 克矽藻土 Clarcel DIF B(RTM)並在 25°C 下攪拌歷 2 小時。在過濾之後，使用 100-110°C/350-310 毫巴與最後在 170°C/<10 毫巴下之真空旋轉蒸發器，蒸發濾液。殘餘物產生 350 克 LCT 安定劑混合物，其為透明，微黃色固體 (Tg=65°C)。殘餘氯化物含量為 250 毫克/公斤。

(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：)

製備低氯化物安定劑之方法

一種製備含低量氯化物之安定劑混合物之方法，該混合物包括：

- a) 50-80 重量%之四(2,4-二特丁基苯基)聯苯撐二亞膦酸酯及其異構物，
 - b) 5-25 重量%之雙(2,4-二特丁基苯基)聯苯撐單亞膦酸酯及其異構物，及
 - c) 5-25 重量%之三(2,4-二特丁基苯基)亞磷酸酯，
- 且成分 (a)，(b) 及 (c) 之總合係不超過 100 重量 %，該混合物之製備係藉由在 Friedel-Craft 之條件下，將

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for the preparation of low chloride stabilisers)

A process for the preparation of a stabiliser mixture containing a low amount of chloride comprising

- a) 50 - 80 % by weight of tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)biphenylene diphosponite and its isomers,
 - b) 5 - 25 % by weight of bis(2,4-di-tert-butylphenyl)biphenylene monophosponite and its isomers, and
 - c) 5 - 25 % by weight of a tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite,
- and where the sum of components (a), (b) and (c) is not greater than 100 % by weight, by reacting biphenyl under Friedel-Crafts condition with phosphorus trichloride and aluminium trichloride and by reacting the product mixture with 2,4-di-tert-butyl-phenol in the presence of a tertiary amine or an aromatic amine and a solvent, separating the formed two layers, which process comprises treating the solvent layer with water, a base and a desiccant, separating the precipitate from the solution containing the stabiliser mixture and evaporating the solvent.

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

聯苯與三氯化磷及三氯化鋁反應，並在三級胺或芳族胺與溶劑存在下，將產物混合物與 2,4-二特丁基酚反應，分離所形成之兩層，該方法包括將溶劑層以水，鹼及乾燥劑處理，自含安定劑混合物之溶液中分離沉澱物並蒸發溶劑。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

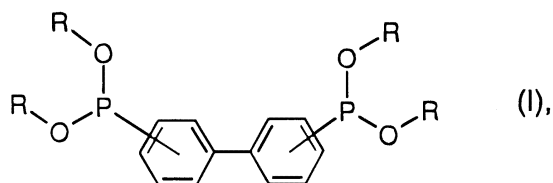
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

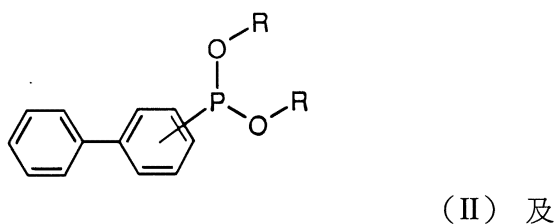
六、申請專利範圍

1、一種製備含低量氯化物之安定劑混合物之方法，該混合物包括：

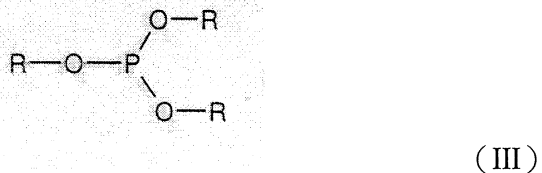
a) 50-80 重量%之下式 I 二亞膦酸酯



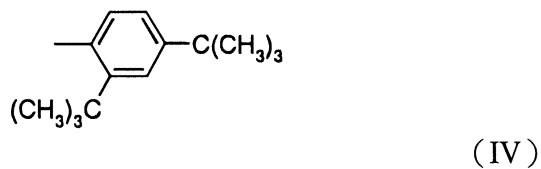
b) 5-25 重量%之下式 II 單亞膦酸酯



c) 5-25 重量%之下式 III 亞磷酸酯

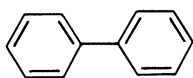


其中 R 為下式 IV 之基



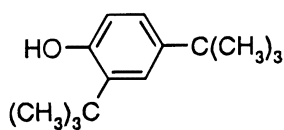
且式 I，II 及 III 化合物之總合係不超過 100 重量%，
該混合物之製備係藉由在 Friedel-Crafts 條件下，將下式 V
聯苯與三氯化磷及三氯化鋁反應

六、申請專利範圍



(V)

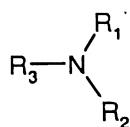
並在三級胺或芳族胺與溶劑存在下，將產物混合物與下式 VI 之 2,4-二特丁基酚反應



(VI)

分離所形成之兩層，該方法包括將溶劑層以水，鹼及乾燥劑處理，自含安定劑混合物之溶液中分離出沉澱物並蒸發溶劑。

2、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該三級胺為下式 VII 化合物



(VII)

其中 R_1 ， R_2 及 R_3 為相同或不同，而為 C_1 - C_{24} 烷基；被一或多個 O-原子間斷之 C_4 - C_{24} 烷基；苯基， C_7 - C_9 苯基烷基； C_7 - C_9 烷基苯基；或 R_1 ， R_2 及 R_3 中其中兩個與 N-原子連接以形成 5-，6-，或 7-員雜環殘基，其視需要包含進一步氧，氮或硫原子且其視需要被一或多個 C_1 - C_4 烷基取代，而其它 R_1 ， R_2 及 R_3 為 C_1 - C_{24} 烷基或被一或多個 O-原子間斷之 C_4 - C_{24} 烷基。

3、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中芳族胺為吡啶，其視需要被一或多個 C_1 - C_4 烷基所取代。

六、申請專利範圍

4、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中溶劑為苯，其視需要被一或多個氯或 C_1-C_4 烷基所取代。

5、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中鹼為鹼金屬或鹼土金屬氫氧化物，氧化物，磷酸氫鹽，磷酸二氫鹽，碳酸鹽，碳酸氫鹽或四硼酸鹽。

6、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中乾燥劑為鹼金屬硫酸鹽，鹼土金屬硫酸鹽或氧化物，分子篩或氧化鋁。

7、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其包括在從含安定劑混合物之溶液中分離出沉澱物之前，先另外以助濾劑處理溶劑層。

8、根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中助濾劑為漂白土或矽藻土。

9、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其包括在 $0-25^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍下，以水，鹼及乾燥劑處理溶劑層。

10、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其包括以 0.1 到 10 重量%（以溶劑層之重量為基準）之水來處理溶劑層。