

1

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國專利 、 2007.08.01 、 60/962,837

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明目的在於塑膠用之特定抗氧化劑添加劑之液體混合物。該等抗氧化劑係辛基化/丁基化二苯基胺、硫二苯胺及十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯。該等液體抗氧化劑混合物係適用於聚胺甲酸酯之安定化。

【先前技術】

辛基化/丁基化二苯基胺係供多種有機材料用之已知抗氧化劑。此係教示於(例如)U.S. 4,824,601 中。

硫二苯胺係供有機材料用之已知抗氧化劑。

十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯係供有機材料用之熟知酚系抗氧化劑。此係揭示於(例如)U.S. 4,228,297 中。

【發明內容】

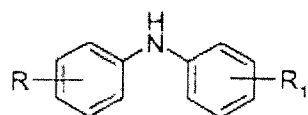
抗氧化劑包裝之液體混合物係極適合用於塑膠製造目的。辛基化/丁基化二苯基胺及硫二苯胺之二元混合物在週遭條件下為不安定液體。令人驚訝地，已發現低量之另外抗氧化劑-十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯的添加可令該混合物在特定溫度下為液體。

所揭示者為一種液體抗氧化劑混合物，其包含辛基化/丁基化二苯基胺、硫二苯胺及十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯。

亦揭示者為一種用於提供一液體抗氧化劑混合物之方法，該方法包括將十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-

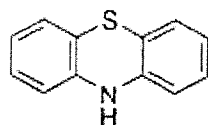
丙酸酯添加至辛基化/丁基化二苯基胺與硫二苯胺之二元混合物中並攪拌及視情況加熱該混合物。

辛基化/丁基化二苯基胺之製備係揭示於(例如)美國專利第 4,824,601 號中。其為二苯基胺與二異丁烯(2,4,4-三甲基戊烯)之反應產物。該結構為：



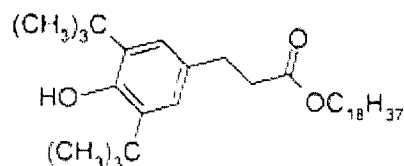
其中 R 及 R₁ 係獨立地為 H、C₄H₉ 或 C₈H₁₇。此化合物混合物在室溫下為液體。

硫二苯胺係市售物，例如由 Sigma-Aldrich 購得。其為：



硫二苯胺的熔點為 182-187°C。

十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯係：



十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯的製備係揭示於(例如)U.S. 4,228,297 中。十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯的熔點為 50-55°C。

該等三元抗氧化劑混合物(例如)在週遭溫度及壓力下為液體。該等混合物(例如)在約 25°C 至約 60°C 及週遭壓力下為液體。該等混合物(例如)在約 40°C 至約 60°C 及週遭壓力下為液體。

週遭條件係約 25°C 及約 1 大氣壓之壓力。

所揭示者為一種液體抗氧化劑混合物，其包含 74.4 至 79.0 重量%之辛基化/丁基化二苯基胺、3.0 至 3.6 重量%之硫二苯胺及 18.0 至 22.0 重量%之十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯，其中抗氧化劑之總重量為 100%。此類液體混合物在 40°C 下係安定的。

具體言之，該液體抗氧化劑混合物包含 76.7 重量%之辛基化/丁基化二苯基胺、3.3 重量%之硫二苯胺及 20.0 重量%之十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯。

亦揭示者為一種液體抗氧化劑混合物，其包含 84.8 至 87.5 重量%之辛基化/丁基化二苯基胺、3.4 至 4.1 重量%之硫二苯胺及 9.1 至 11.1 重量%之十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯，其中抗氧化劑之總重量為 100%。此類液體混合物在 60°C 下係安定的。

具體言之，該液體抗氧化劑混合物包含 86.2 重量%之辛基化/丁基化二苯基胺、3.8 重量%之硫二苯胺及 10.0 重量%之十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯。

亦揭示者為一種液體抗氧化劑混合物，其包含 89.2 至 91.2 重量%之辛基化/丁基化二苯基胺、3.5 至 4.3 重量%之硫二苯胺及 5.3 至 6.5 重量%之十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯，其中抗氧化劑之總重量為 100%。此類液體混合物在 60°C 下係安定的。

具體言之，該液體抗氧化劑混合物包含 90.3 重量%之辛基化/丁基化二苯基胺、3.9 重量%之硫二苯胺及 5.8 重量%之十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯。

本發明亦關於一種安定聚胺甲酸酯或其前驅物以防氧化、熱或光誘導降解之方法，其包括將上述液體抗氧化劑混合物摻入其中或施用於其上。

本發明之另一具體表現係關於上述液體抗氧化劑混合物之用途，其係用於安定聚胺甲酸酯或其前驅物以防氧化、熱或光誘導降解。

該液體氧化劑混合物較佳將以該聚胺甲酸酯之重量計 0.0005 至 10%，較佳係 0.001 至 2%，一般為 0.01 至 2% 之濃度添加至欲安定之聚胺甲酸酯中。

該液體氧化劑混合物同樣可用於製造聚胺甲酸酯，特別係用於製備可揉聚胺甲酸酯發泡體。在此背景下，該液體抗氧化劑混合物可保護產物以防降解。具體言之，可避免發泡體製造期間之焦化。

該等聚胺甲酸酯係由前驅物，例如藉由含有末端羥基之聚醚、聚酯及聚丁二烯與脂族或芳族聚異氰酸酯反應所獲得。

具有末端羥基之聚醚係已知物且係(例如)藉由如環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、四氫呋喃、氧化苯乙烯或表氯醇之環氧化物與其本身(例如)在 BF_3 的存在下聚合，或藉由這些環氧化物單獨或以混合物形式或依序與含有反應性氫原子之起始組分如水、醇類、氨或胺類，例如乙二醇、1,3-二醇及 1,2-丙二醇、三羥甲基丙烷、4,4'-二羥基二苯基丙烷、苯胺、乙醇胺或乙二胺之加成反應製得。根據本發明，蔗糖聚醚亦適用。在許多情況下，較佳係彼等主要(以

該聚醚中所存在之所有 OH 基計，高達 90 重量%)包含一級 OH 基之聚醚。此外，經乙烯基聚合物改質之聚醚，如(例如)藉由苯乙烯及丙烯腈在聚醚的存在下聚合所形成者如含有 OH 基之聚丁二烯般係適合的。

這些化合物一般具有 400-10000 之分子量並為多羥基化合物，特別係含有 2 至 8 個羥基之化合物，特別係彼等分子量為 800 至 10,000，較佳係 1000 至 6000 者，例如，含有至少 2 個，一般為 2 至 8 個，但較佳係 2 至 4 個羥基之聚醚，如本身已知用於製備均相聚胺甲酸酯及多孔聚胺甲酸酯者。

當然，可使用含有至少兩個具異氰酸酯反應性之氮原子，特別係分子量為 400-10,000 之上述化合物的混合物。

適合的聚異氰酸酯係脂族、環脂族、芳脂族、芳族及雜環聚異氰酸酯，例如，伸乙基二異氰酸酯、1,4-四亞甲基二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、1,12-十二烷二異氰酸酯、環丁烷 1,3-二異氰酸酯、環己烷 1,3-及-1,4-二異氰酸酯以及這些異構物之任何所需混合物、1-異氰酸基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸基甲基環己烷、2,4-及 2,6-六氫甲苯二異氰酸酯以及這些異構物之任何所需混合物、六氫-1,3-及/或-1,4-苯二異氰酸酯、全氫-2,4'-及-4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、1,3-及 1,4-苯二異氰酸酯、2,4-及 2,6-甲苯二異氰酸酯以及這些異構物之任何所需混合物、二苯基甲烷 2,4'-及/或-4,4'-二異氰酸酯、萘 1,5-二異氰酸酯、三苯基甲烷 4,4',4''-三異氰酸酯、如藉由苯胺-甲醛縮合，接著光氯化所獲得之

聚苯基-聚亞甲基聚異氰酸酯、間-及對-異氰酸基苯基磺醯基異氰酸酯、過氯化芳基聚異氰酸酯、含有碳二醯亞胺基之聚異氰酸酯、含有脲基甲酸酯基之聚異氰酸酯、含有三聚異氰酸酯基之聚異氰酸酯、含有胺甲酸酯基之聚異氰酸酯、含有醯基化脲基之聚異氰酸酯、含有雙縮脲基之聚異氰酸酯、含有酯基之聚異氰酸酯、上述異氰酸酯與縮醛之反應產物及含有聚合脂肪酸基之聚異氰酸酯。

亦可使用在工業製造異氰酸酯之過程中獲得之含有異氰酸酯基之蒸餾殘渣，因其為或溶於上述聚異氰酸酯之一或多者中。另外可使用上述聚異氰酸酯之任何所需混合物。

一般而言，特佳係可容易地以工業方式獲得之聚異氰酸酯，例如 2,4-及 2,6-甲苯二異氰酸酯及這些異構物之任何所需混合物(“TDI”)、如藉由苯胺-甲醛縮合，接著光氯化所獲得之聚苯基-聚亞甲基聚異氰酸酯(“粗 MDI”)及含有碳二醯亞胺、胺甲酸酯、脲基甲酸酯、三聚異氰酸酯、脲或雙縮脲基之聚異氰酸酯(“改質聚異氰酸酯”)。

【實施方式】

實施例

調配物 1： 115 克之辛基化/丁基化二苯基胺
 5 克之硫二苯胺
 30 克之十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯

加熱攪拌該混合物。所得液體在 40℃ 下係安定的。

調配物 2： 115 克之辛基化/丁基化二苯基胺

5 克之硫二苯胺

13.5 克之十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基
苯基)-丙酸酯

加熱攪拌該混合物。所得液體在 60°C 下係安定的。

調配物 3： 115 克之辛基化/丁基化二苯基胺

5 克之硫二苯胺

7.5 克之十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基
苯基)-丙酸酯

加熱攪拌該混合物。所得液體在 60°C 下係安定的。

術語“安定”係指液體在該特定溫度下至少 4 天之時間內保持為液體。該液體經受衝擊後不會結晶。

調配物 1 之黏度係在 Brookfield 黏度計上以 31 號轉軸量得。

溫度	轉速	黏度	刻度盤	因子
60°C	30	43	4.3	10
59.9°C	60	43	8.6	5
39.9°C	30	160	16	10
40°C	60	163	32.6	5

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明提供辛基化/丁基化二苯基胺、硫二苯胺及十八烷基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯之液體抗氧化劑混合物。該等抗氧化劑混合物係適用於聚胺甲酸酯安定化。

六、英文發明摘要：

The present invention provides for liquid antioxidant mixtures of octylated/butylated diphenylamine, phenothiazine and octadecyl (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate. The antioxidant mixtures are useful for polyurethane stabilization.