

公告本

附件 2a : 第 88101718 號專利申請案中文說明書修正頁

民國 89 年 1 月呈

申請日期	88 年 2 月 4 日
案 號	88101718
類 別	C08L23/60, C08K5/36, F69, B29D7/60

418230
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 用於製造壓延聚烯烴物品之增效添加劑混合物及含有該混合物之聚烯烴模製混煉物 英文 Synergistic additives mixtures for producing calendered polyolefin articles and polyolefin molding compounds containing the mixtures
二、發明 創作人	姓名 (1) 克里斯汀·威克 Wick, Christian (2) 吉爾哈德·法勒 Pfahler, Gerhard (3) 艾蘭德·李奇布 Lichtblau, Alexander 國籍 (1) 德國 (2) 德國 (3) 德國 住、居所 (1) 德國曼亨根可尼史伯格路一十五號 Königsberger Strasse 15, 86405 Meitingen, Germany (2) 德國奧斯伯·卡斯貝德史翠普二十七號 Karlsbader Straße 27, 86169 Augsburg, Germany (3) 德國奧斯伯布藍德路一十六號 Branderstrasse 16, 86154 Augsburg, 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

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

418230

(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 2 月 7 日 198 04 910.2 ☒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
面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明關於一種用於製造壓延膜／片之聚烯烴模製混煉煉物，該壓延膜／片係以極少量黏著於加工機器之金屬表面在熱加工間不會由熱輥滴下。

已長久知道壓延技術可用於加工PVC混合物，尤其是塑化的和未塑化的，以給予技術上高級的膜網。此技術在聚烯烴情況中有特別的困難性，在於克服熱聚合物熔體黏著於壓延輥的金屬表面。把此目標放在心上，已經發展出許多配方，其藉添加黏合劑和脫離劑來控制這些黏著特性。例如，DE-A-3628322建議不同聚烯烴的混合物，尤其是低壓聚乙烯，PVC（聚醋酸乙烯酯），EVA（乙烯－醋酸乙烯酯）及／或EAA（乙基丙烯酸），以便增加加工安定性。為了解決加工問題，EP-A-0607783敘述具有非常低MFR（熔體流動指數）及線型LDPE（低密度）之混合物連同礦物填料。

利用界面活性物質的潤滑效果亦可降低聚合物熔體對於加工機器的熱金屬表面之黏著傾向，例如採用作為PVC混合物的抗靜電劑。如DE-A-2823507中所述，使用金屬礦酸鹽當作脫離劑以降低黏著傾向。

在盛行的加工溫度及盛行的剪切條件下，塑化後的聚合物（其可在壓延單元上被加工成膜網）通常必須具有寬廣的軟化範圍及足夠高的黏度。

PVC混合物之加工需要高熔體黏度。然而，高聚物如聚丙烯和聚乙烯擁有低的熔體黏度。但是在材料快速黏著於輥子之點且達到最後安定之點前，PVC模製混煉物

（請先閱讀背面之注意事項）
（寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

的熔體稠度仍是相當未變的，聚丙烯模製混煉物的黏度經歷急劇的減少直到達到不剝落期為止，且尤其若是追求更進一步的實驗時，及對於壓延單元上的加工有可觀的妨礙。

就技術和經濟的因素（例如，使用相當低密度的材料或包括非極性塑料）而言，已經長久希望能夠不僅以 P V C 而且以聚烯烴如乙烯或丙烯的均聚物和共聚物為基礎來製造該壓延膜。此在目前係困難的，因為商業上的聚烯烴組成物在壓延時於非常短的運轉時間後會快速地黏著於金屬輥且變成很液態的，產生具有完全不適合之物理特性的薄膜或甚至於由壓延輥滴下聚合物化合物。

P V C 之壓延所常用的技術，即是添加極性適合於塑料的潤滑劑，亦不能給予聚烯烴良好的結果。為了能改良加工安定性，D E - A - 4 0 2 8 4 0 7 敘述安定劑的使用；亞磷酸鹽之混合物或硫輔安定劑及酚類容許聚烯烴模塑化合物能有稍微較易的加工。

已令人驚異地發現，若使用模製混煉物（其已經加有已知為安定劑的特殊化學品）來進行聚烯烴的壓延以製造薄膜時，則可避免所述的缺點且可相當地改良 D E - A - 4 0 2 8 4 0 7 中所述的加工安定性。

本發明因此提供一種增強效果的添加劑混合物，其用於製造壓延的聚烯烴物品，該混合物包括：

A) 至少一成分，來自於破壞過氧化物用的磷或硫化合物族群，

(請先閱讀背面之注意事項)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

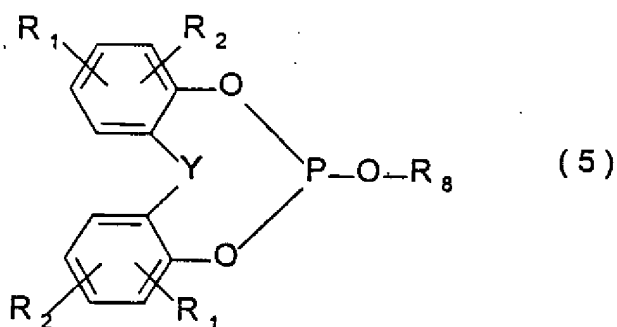
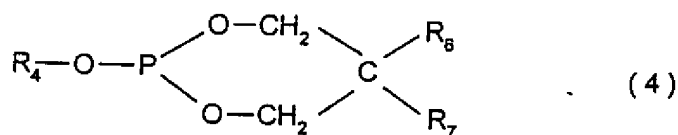
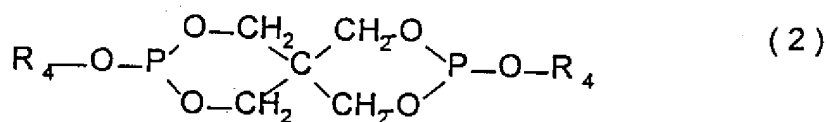
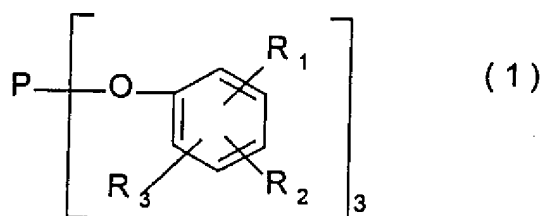
B) 至少一成分，來自於酚系抗氧化劑族群，

C) 至少一成分，來自於位阻胺族群，及

D) 若需要，其它之添加劑。

特別適合的添加劑混合物係一種包括：

A) 至少一成分，來自於式(1)至(5)破壞過氧化物用的磷或硫化合物族群

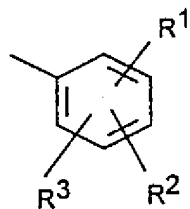


五、發明說明 (4)

其中

R^1 、 R^2 與 R^3 相同或不同且係氫原子、甲基、第三丁基、1, 1 - 二甲基丙基或環己基或係一未經取代或經如上定義的 R^1 至 R^3 所取代但是排除再一個苯基的苯基，

R^4 係 $C_8 - C_{22}$ - 烷基或式 (6) 基



(6)

其中 R^1 至 R^3 係如上定義或可為 2 - 苯基 - 2, 2 - 二甲基乙基，

R^5 係 $C_8 - C_{20}$ - 烷基且 x 係 1 至 5 之整數，或 R^5 可為 $C_8 - C_{20} - O(O)C - CH_2 - CH_2 -$ ，

R^6 與 R^7 可為相同或不同且可為氫原子、甲基、乙基，正丁基，第三丁基或丙基，

R^8 可為鹵素原子、分枝或未分枝的 $C_1 - C_{10}$ - 烷基或下式的三價基



其中各價係由式 (5) 所佔據以便給予結構 $N - [\text{式 (5) 的 } CH_2 - CH_2 - O - P - \text{基}]_3$ ；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

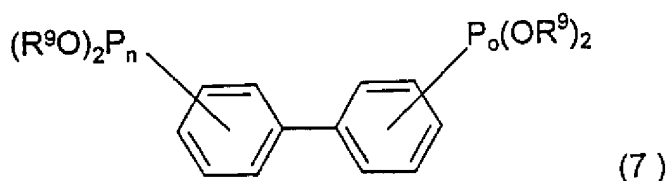
訂

線

五、發明說明(5)

Y 係直接鍵、亞甲基或一經烷基取代總共具有 4 個碳原子的伸烷基橋：

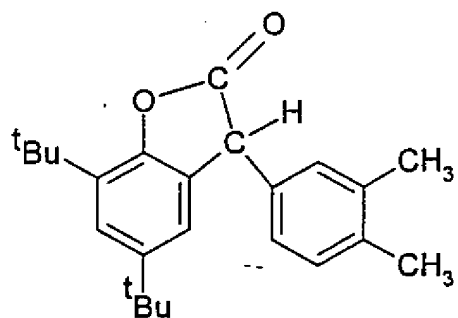
式(7)化合物



其中 n 及 o 之和可為 1 或 2，且 R⁹ 係式(6)基，及 B) 至少一種成分，來自於酚系抗氧化劑族群，由以下所構成：

3, 3 - 雙(3' - 第三丁基 - 4' - 羥苯基)丁酸二醇酯，肆亞甲基(3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥基肉桂醯基)甲烷，十八基 3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥基肉桂酸酯，1, 3, 5 - 三甲基 - 2, 4, 6 - 參(3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥苄基)苯，1, 3, 5 - 參(3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥苄基)異三聚氰酸酯，2, 4, 6 - 參(3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥苄基)異三聚氰酸酯，1, 1, 3 - 參(2' - 甲基 - 4' - 羥基 - 5' - 第三丁基苯)丁烷，3, 9 - 雙[1, 1 - 二甲基 - 2 - (二第三丁基 - 4 - 羥基 - 5 - 甲基苯基)丙醯氧基)乙基] - 2, 4, 8, 10 - 四噁螺[5, 5]十一烷，α - 生育酚(含其異構物混合物)及式(8)

五、發明說明(6)

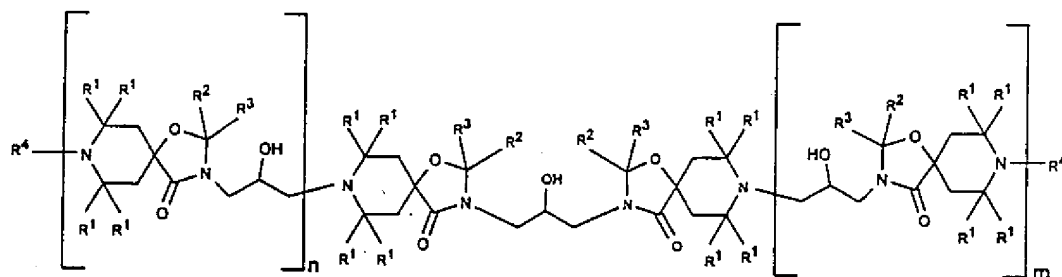


(8)

及

C) 至少一成分，來自於位阻胺，其之名稱或式子係如下所示，由以下所構成：

化合物(9)



(9)

其中

n 與 m 互相獨立地係 0 至 100 之數，其中 n 與 m 不能同時為 0，

R¹ 係氫或 C₁ - C₁₂ - 烷基，

R² 與 R³ 互相獨立地係氫原子或 C₁ - C₁₈ - 烷基，或連同它們所連接的碳原子一起係一 5 至 6 員之環，或連同它們所連接的碳原子係式 (10) 基

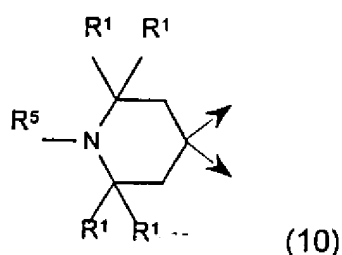
(請先閱讀背面之注意事項)

裝

訂

線

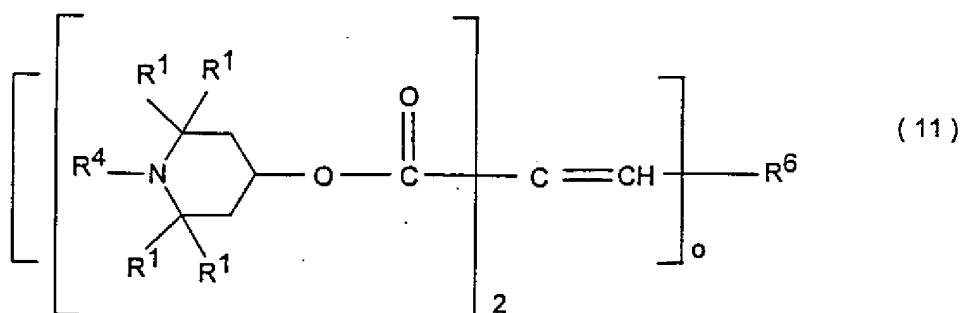
五、發明說明(7)



其中

式(5)中的 R^4 與式(10)中的 R^5 互相獨立地係氫或
 $C_1 - C_{22}$ -烷基，氧基 O^* ， $-OH$ ， $-NO$ ，
 $-CH_2CN$ ，苄基，烯丙基， $C_1 - C_{30}$ -烷氧基，
 $C_5 - C_{12}$ 環烷氧基，或 $C_6 - C_{10}$ -芳氧基，其中
 芳基亦可經取代； $C_7 - C_{20}$ -芳烷氧基，其中芳基
 亦可經取代， $C_3 - C_{10}$ -烯基， $C_3 - C_6$ -炔基，
 $C_1 - C_{10}$ 醯基，鹵素，或 $C_7 - C_9$ 苯烷基（其未經
 取代或苯環上經 $C_1 - C_4$ -烷基所取代）；

化合物(11)



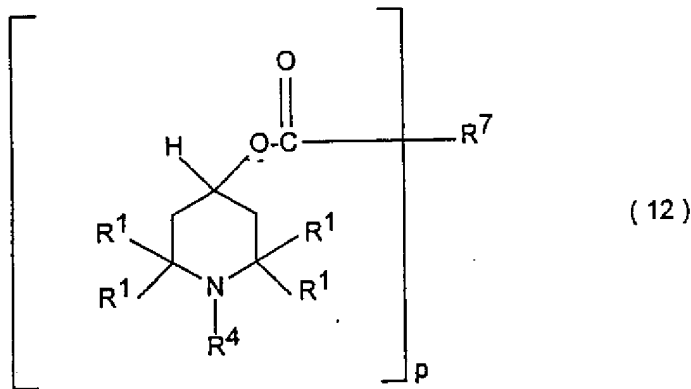
其中 R^1 和 R^4 係如式(9)中所定義，

R^6 係未經取代或經取代的芳基，及

o 係1或2；

五、發明說明(8)

化合物(12)



其中 R^1 和 R^4 係如式(9)中所定義，

R^7 係 $C_1 - C_{18}$ - 伸烷基， $C_2 - C_{18}$ - 噁伸烷基， $C_2 - C_{18}$ - 噻伸烷基， $C_2 - C_{18}$ - 吡伸烷基或 $C_2 - C_{18}$ - 伸烷基； $C_1 - C_{18n}$ - 價脂族基； R^3 如 $C_1 - C_{18}$ - 伸烷基係分枝的或尤其是直鏈伸烷基，
 p 係 1 至 10 之數；

化合物

5, 11 - 雙(2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) - 3, 5, 7, 9, 11, 13 - 六吡四環[7.4.0.0^{2,7}.1^{3,13}]十四烷 - 8, 14 - 二酮；2, 2, 4, 4 - 四甲基 - 20 - (環氧乙基甲基) - 7 - 噁 - 3, 20 - 二吡二螺[5.1.11.2]廿一 - 21 - 酮；2, 2, 4, 4 - 四甲基 - 7 - 噁 - 21 - 氧基 - 3, 20 - 二吡 - 二螺[5.1.11.2]廿一烷 - 3 - 丙酸十二酯及 2, 2, 4, 4 - 四甲基 - 7 - 噁 - 21 - 氧基 - 3, 20 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

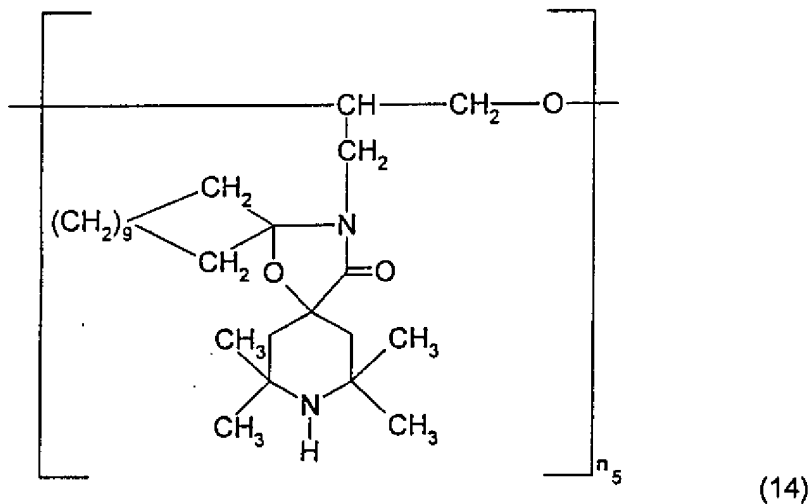
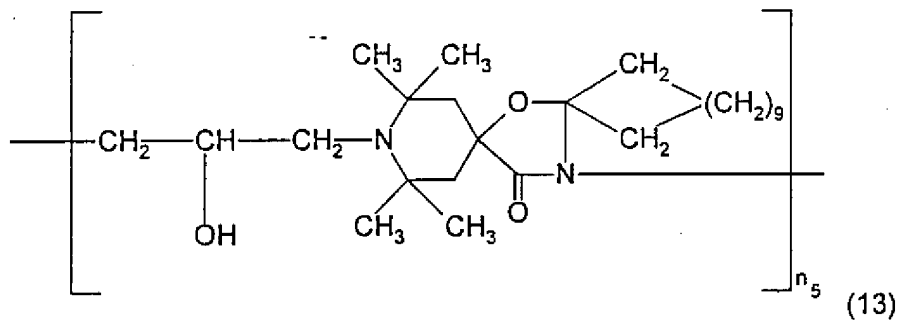
訂

線

五、發明說明(9)

二吡二螺〔5·1·11·2〕廿一烷-3-丙酸十四酯；

式(13)和(14)中的至少一成分

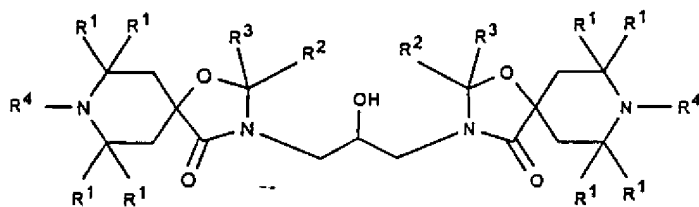


其中 n_5 獨立地係 2 - 30 之整數；

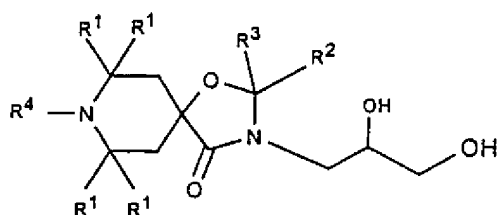
表氯醇的反應產物 U 1 及 2，2，4，4-四甲基-20-(環氧乙基甲基)-7-噁-3，20-二吡二螺〔5·1·11·2〕廿一烷-21-酮；

一混合物 M，包括比率為 60 - 95 重量%的上述化合物(9)，比例為 4 - 30 重量%的化合物(15)及比例為 1 - 10 重量%的化合物(16)

五、發明說明 (10)



(15)

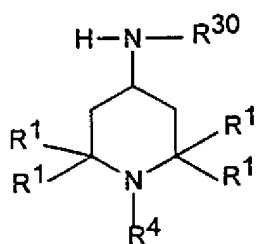
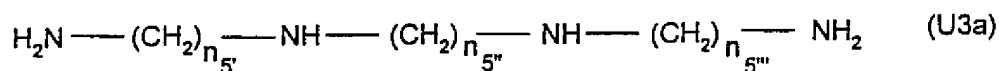


(16)

其中取代基係如化合物 (9) 中所定義，

化合物 U 2，其代表 1-羥乙基 2, 2, 6, 6-四甲基-4-羥基哌啶與琥珀酸的縮合產物；

產物 U 3，其可由式 U 3 a 的多元胺和氰尿醯氯的反應產物與式 U 3 b 化合物反應而獲得，



(U3b)

其中

R¹ 和 R⁴ 係如式 (9) 中所定義，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

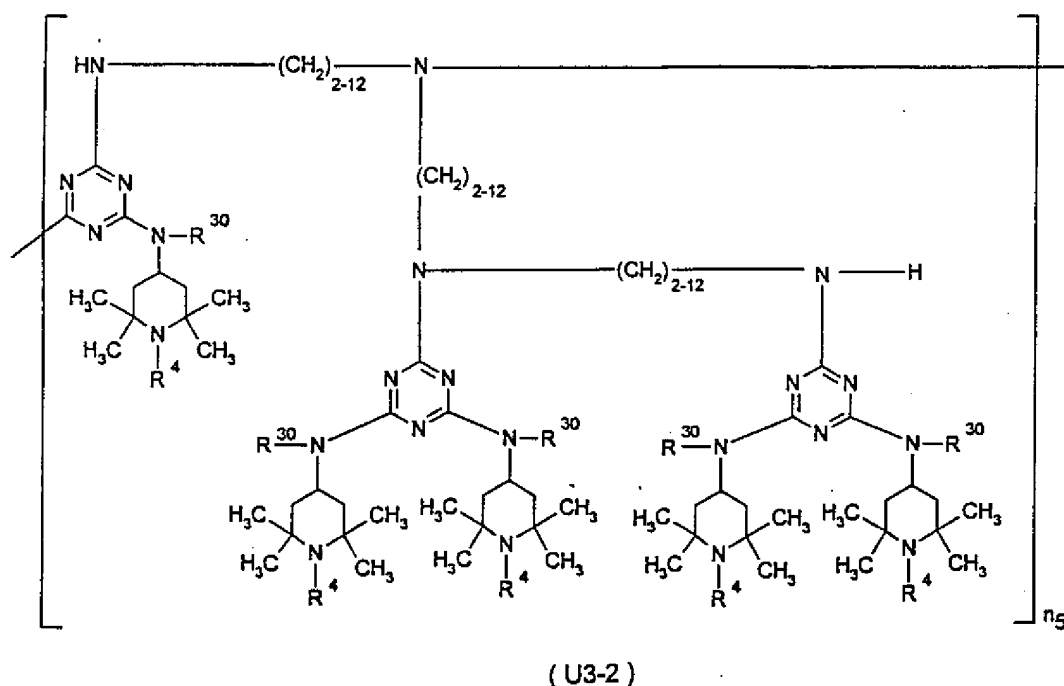
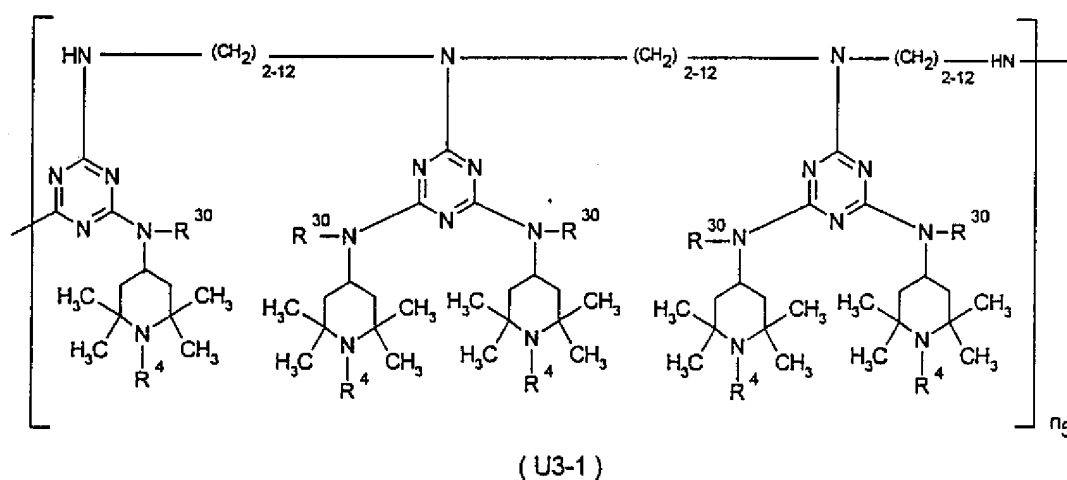
訂

線

五、發明說明 (11)

n_5 、 n_5' 和 n_5'' 互相獨立地係 2 至 12 之數，

R^{30} 係氫， C_{1-12} -烷基， C_5-C_{12} -環烷基，苯基或 C_7-C_9 -苺烷基；其中 U 3 係式 U 3-1，U 3-2，U 3-3 之化合物

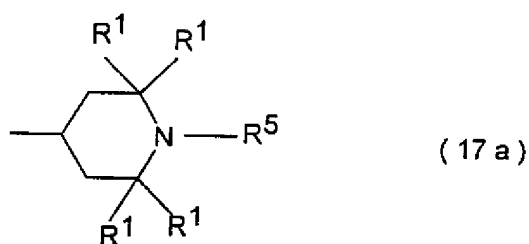


$$\left[\text{N}(\text{R}^{31}) - \text{R}^{32} - \text{N}(\text{R}^{33}) - \text{C}_4\text{N}_2(\text{N}(\text{R}^{34})\text{H}) \right]_r \quad (17)$$

R^{31} 、 R^{33} 和 R^{34} 互相獨立地係氫， $C_1 - C_{12}$ - 烷基

五、發明說明 (13)

， $C_5 - C_{12}$ - 環烷基， $C_1 - C_4$ - 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 環烷基， 苯基， $-OH$ 及 / 或 $C_1 - C_{10}$ - 烷基取代的苯基， $C_7 - C_9$ - 苯烷基， $C_7 - C_9$ - 苯烷基（其未經取代或在苯基上經 $-OH$ 及 / 或 $C_1 - C_{10}$ - 烷基所取代），或式 17 a 之基，

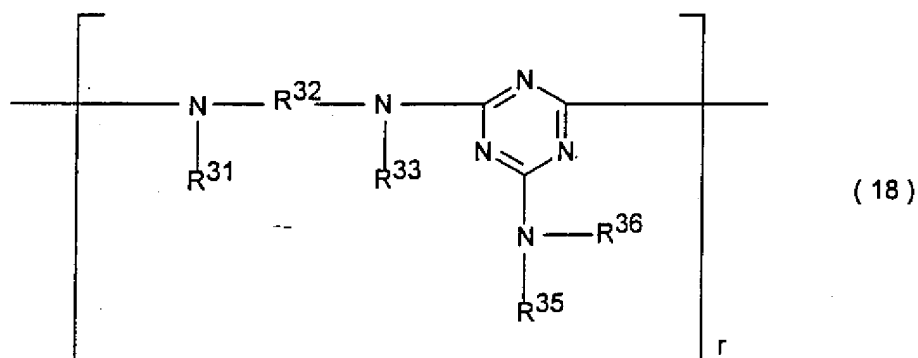


其中

R^1 和 R^5 係分別如化合物 (9) 或化合物 (10) 中定義，及 R^{31} 和 R^{33} 附加地且互相獨立地係氫， R^{32} 係 $C_2 - C_{18}$ - 伸烷基， $C_5 - C_7$ - 環伸烷基或 $C_1 - C_4$ - 伸烷基二 ($C_5 - C_7$ - 環伸烷基) 或基 R^{31} 、 R^{32} 和 R^{33} 連同它們所連接的氮原子一起形成一 5 至 10 員的雜環，且其中基 R^{31} ， R^{33} 和 R^{34} 中至少一個係式 17 a 基；

化合物 (18)

五、發明說明 (14)



其中

R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 和 r 係如上定義，

R^{35} 與 R^{36} 互相獨立地可具有 R^{34} 之定義，或 R^{35} 和

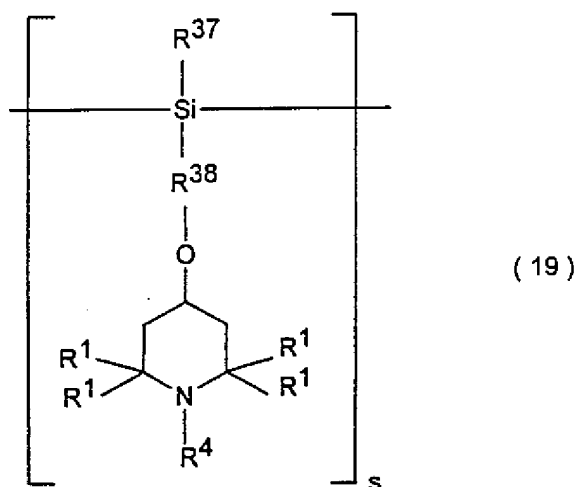
R^{36} 連同它們所連接的氮原子一起形成一 5 至 10 員

雜環，其除了氮雜原子外亦可含有一或多個雜原子，

較佳為氧原子，且基 R^{31} 、 R^{33} 、 R^{35} 及 / 或 R^{36}

中至少一個係式 (17 a) 基；

化合物 (19)



其中 R^1 和 R^4 係如化合物 (9) 中所定義，及

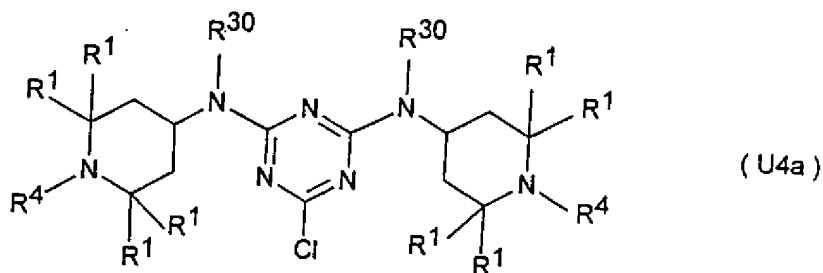
五、發明說明 (15)

s 係 1 至 50 之數，

$R^{3,7}$ 係 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_5 - C_{12}$ -環烷基、 $C_1 - C_4$ -烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 環烷基、苯基或 $C_1 - C_{10}$ -烷基取代的苯基，

$R^{3,8}$ 係 $C_3 - C_{10}$ -伸烷基；

一產物 U 4，其可由上述式 U 3 a 的多元胺與式 U 4 a 反應而獲得



其中基 R^1 、 R^4 和 $R^{3,0}$ 係分別如化合物 (9) 或化合物 U 3 b 中所定義；及

D) 包括當作其它添加劑的鹼土金屬之硬脂酸鹽 Z。

特佳的添加劑混合物係包括

A) 至少一種以下化合物：

參 (2, 4 - 二第三丁基苯基) 亞磷酸酯，二硬脂醯基異戊四醇二亞磷酸酯，雙 (2, 4 - 二第三丁基苯基) 異戊四醇二亞磷酸酯，1, 3, 2 - 二噁亞磷醯 - 5 - 丁基 - 5 - 乙基 - 2 - [2, 4, 6 - 三第三丁基苯氧基]，2, 2', 2'' - 氮基 [三乙基參 (3, 3', 5, 5' - 四第三丁基 - 1, 1' - 聯苯基 - 2, 2' - 二基) 亞磷酸酯]，肆 (2, 4 - 二

五、發明說明 (16)

第三丁基) - 4, 4' - 二亞環己二烯基二亞磷酸酯，及其位置異構物或其混合物，及雙(2, 4 - 茴香基苯基)異戊四醇二亞磷酸酯；

B) 至少一種以下化合物：

3, 3 - 雙(3' - 第三丁基 - 4' - 羥苯基)丁酸二醇酯，肆亞甲基(3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥基肉桂醯基)甲烷，十八基3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥基肉桂酸酯， α - 生育酚及其異構物混合物，1, 3, 5 - 三甲基 - 2, 4, 6 - 參(3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥苄基)苯，1, 3, 5 - 參(3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥苄基)異三聚氰酸酯，2, 4, 6 - 參(3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥苄基)異三聚氰酸酯或上述式(8)化合物；

C) 至少一種以下化合物：

上述混合物M，2, 2, 4, 4 - 四甲基 - 20 - (環氧乙基甲基) - 7 - 噁 - 3, 20 - 二吡二螺[5.1.1.1.2]廿一 - 21 - 酮，2, 2, 4, 4 - 四甲基 - 7 - 噁 - 21 - 氧基 - 3, 20 - 二吡二螺[5.1.1.1.2] - 廿一烷 - 3 - 丙酸十二酯及2, 2, 4, 4 - 四甲基 - 7 - 噁 - 21 - 氧基 - 3, 20 - 二吡二螺[5.1.1.1.2]廿一烷 - 3 - 丙酸十四酯；雙(2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基)癸二酸酯，[(4 - 甲氧苯基)亞甲基]丙二酸雙(2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

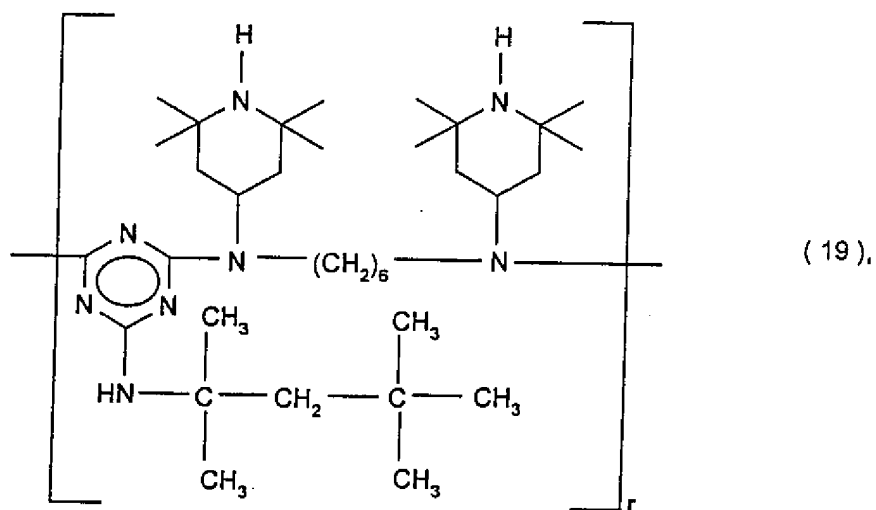
訂

線

五、發明說明 (17)

酯，雙 (1 - 辛氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶基) 癸二酸酯，N, N' - 二甲醯基 - N, N' - 雙 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 六亞甲二胺，上述表氯醇的反應產物 U 1，上述式 (9)、(13) 和 (14) 之化合物，

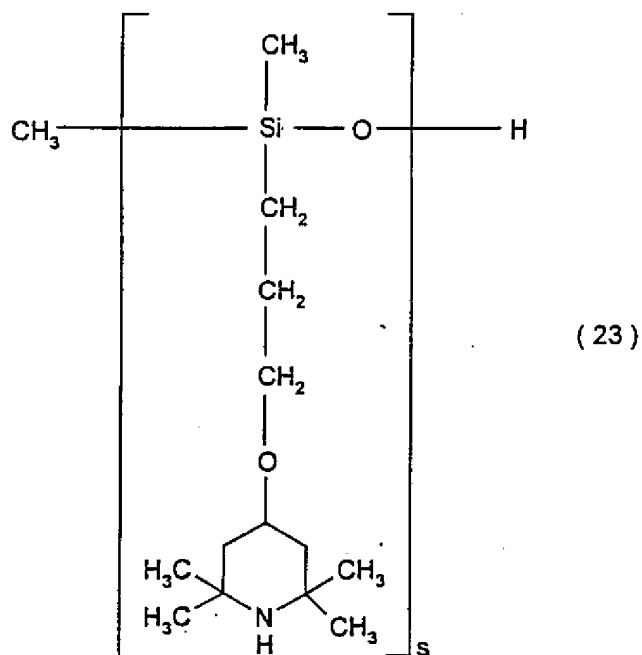
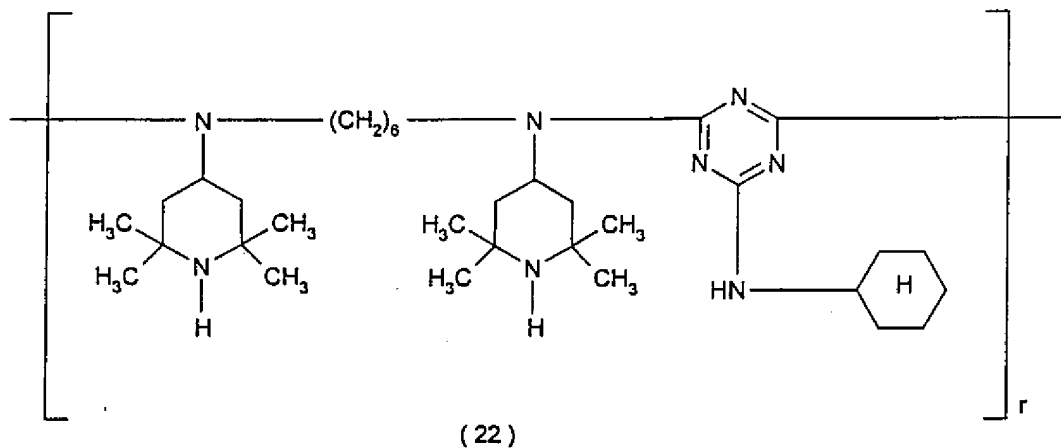
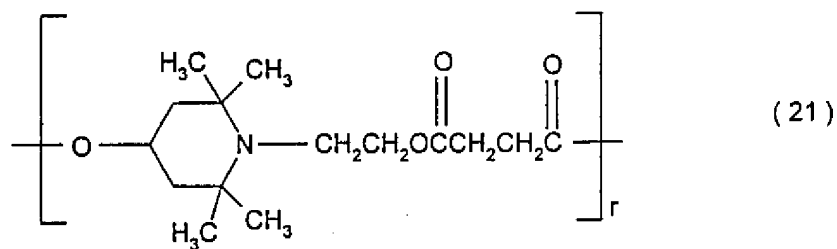
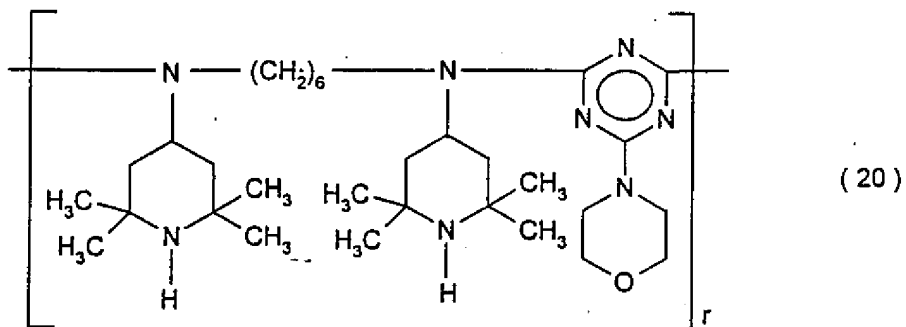
化合物 (19)



2 - 氯 - 4, 6 - 二 (4 - 正丁胺 - 1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶基) - 1, 3, 5 - 三嘧與單價或多價胺的反應產物 U_x，其中胺上的一個至全部的活性氯原子被取代，如與伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、六亞甲二胺、1, 2 - 雙 (3 - 胺丙基胺基) 乙烷，

式 (20) 至 (23) 之化合物

五、發明說明 (18)



(請先閱讀背面之注意事項)

(寫本頁)

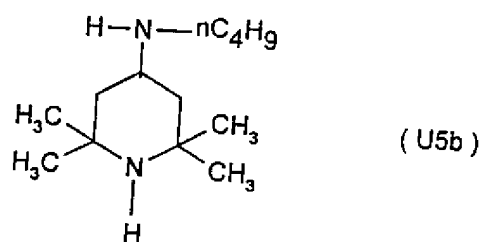
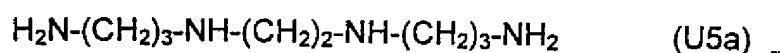
裝

訂

線

五、發明說明 (19)

一產物 U 5，其可由式 U 5 a 多元胺和氰尿鹽氨的反應產物與式 (U 5 b) 化合物及上述式 (1 3) 和 (1 4) 中的至少一成分反應而獲得。



本發明的添加劑混合物包括

- A) 1 至 4 8 重量 % 的破壞過氧化物用之磷或硫化合物，
- B) 1 至 4 8 重量 % 的酚系抗氧化劑，
- C) 9 8 至 4 重量 % 的位阻胺，及
- D) 0 至 5 0 重量 % 的其它添加劑。

特佳的添加劑混合物係包括

- A) 1 0 至 4 0 重量 % 的破壞過氧化物用之磷或硫化合物，
- B) 1 0 至 4 0 重量 % 的酚系抗氧化劑，
- C) 8 0 至 2 0 重量 % 的位阻胺，及若須要
- D) 0 至 5 0 重量 % 的其它添加劑。

亦可以採用塑膠添加劑手冊 (R . Gachter 及 H . Muller
，編 Hansa 出版社，慕尼黑，第 4 版，1 9 9 3 年段落 6 .
4 . 2) 中所述的潤滑劑，例子為雙硬脂鹽基伸乙二胺或

五、發明說明 (20)

具有 $C_8 - C_{20}$ 鏈長度的烷磺酸鈉或具有分子量最高 10,000 (較佳 50 - 8000) 的聚烯烴蠟。

本發明另提供聚烯烴模製混煉物，包括 95.0 至 99.7 重量 % 的烯烴聚合物，0.03 至 5 重量 % 的上述添加劑混合物，及 0 至 5 重量 % 的其它添加劑。

較佳的聚烯烴模製混煉物係包括 97.0 至 99.95 重量 % 的烯烴聚合物，0.05 至 3 重量 % 的上述添加劑混合物，及 0 至 3 重量 % 的其它添加劑。

非常特佳的聚烯烴模製混煉物係其中聚合物為聚乙烯、聚丙烯、聚異丁烯、聚丁-1-烯、聚甲基-1-戊烯、聚異戊二烯、聚丁二烯、乙烯-丙烯共聚物、丙烯-丁二烯共聚物、異丁烯-異戊二烯共聚物、乙烯-丙烯酸烷酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸烷酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物或乙烯-丙烯酸共聚物。

適合的烯烴聚合物係敘述於德國專利申請號 19719944.5 第 44 - 46 頁，其之內容明白地併於本文中作參考。

所述的聚合物中，較佳為採用丙烯的均聚物和共聚物以及它們與丙烯、乙烯和二烯的三聚物之混合物。

本發明的聚烯烴組成物可另包括其它不同的習用添加劑，例如德國專利申請號 19719944.5 第 51 - 65 頁第 1 - 15 段，其之內容明白地併於本文中作參考

(請先閱讀背面之注意事項) (寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

實驗說明

依已知的方法來製備本發明的聚烯烴模製混煉物。它們的製備可發生於，例如，藉技藝中慣用的方法於單體之聚合期間或在成形作業之前或期間，與安定劑和任何其它添加劑作混合，或是將溶解的或分散的化合物應用於聚合物，有或無後續的溶劑蒸發。亦可以母體混合物的形式來添加安定劑，其母體混合物含有這些產品的濃度為佔所欲的製備的模製混煉物之約 2.5 至 25 重量%。亦可以在交聯作業之前來執行它們的添加。爲了製造壓延膜，藉壓延的 P V C 膜所慣用的技術來處理本發明的模製混煉物。爲此目的，首先藉由（例如）輥磨機或捏揉裝置來塑化或均勻化。然後將其導入膜壓延機的第一輥和第二輥之間的夾角內，該壓延機包括三至七個——通常四個——輥子，其以塑態被拉引出而形成一薄膜，其被冷卻和捲取。加工溫度通常係在 170 至 250 °C 的範圍內，在較高（特殊情況時），且係視基礎聚合物的熔化特性而定。

實例 A 至 P

調查聚丙烯模製混煉物的加工行爲，與壓延的 P V C 膜模製混煉物作比較，其係在雙輥式碾磨機（鋼輥 ϕ 150 毫米 / 溫度 190 °C / 磨擦 15 / 20 r p m）上進行，採用動態安定性試驗的形式。試驗方法尤其用於

（請先閱讀背面之注意事項）
（寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

評估 P V C 混合物的可壓延性。

藉秤量成分，在加熱至 120℃ 的組合式加熱／冷卻混合器中將它們混合，然後將混合物冷卻至室溫，而製得 P V C 批料 A。

在執行動態安定性試驗之前，表 1 中的聚丙烯模製混煉物各經預混合冷卻，及由桶溫為 190℃／210℃／230℃／240℃ 的單螺旋擠製機擠製所獲得的混合物，然後絞股丸粒化。

就各試驗而言，將 200 克的各模製混煉物導入一雙輥式碾磨機內，以便作動態安定性試驗。判斷輥製的生皮之形成的結束至聚合物快速黏著於雙輥式碾磨機時之點的時間間隔（不剝落期）所採用的試驗基準係為藉木製刮勺之助不能再由輥子中心側面翻起一毫米厚度的生皮之時刻。再者，在輥製 30 分鐘後，取 30 克樣品用於測量 M F I。在某些實驗中，亦於 5、10 和 20 分鐘的運轉時間後測量 M F I。

試驗結果彙編於表 2 中。它們顯示在同等的試驗條件下，與壓延模（A）的 P V C 模製混煉物比較下，習用安定的聚丙烯模製混煉物（C）在短的運轉時間後快速地黏著熱輥表面上，且不再能由輥子移除聚丙烯生皮。由於熱應力，聚丙烯模製混煉物經歷嚴重的降解且亦急劇地減少黏度。

另外可見到的為，雖然添加各種抗氧化劑和潤滑劑可托延聚丙烯膜黏著於雙輥式碾磨機的熱金屬表面之開始時

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

間，但是藉由這些添加劑不能達成所必需的不剝落特性及防止聚合物鏈發生可觀的降解。

僅使用本發明的添加劑即可在熱輥表面上達成所欲的脫離效果，且保持聚合物熔體的高黏度（其係為壓延單元之加工所必需的），即是減少聚合物分子的降解程度。

表 1 (所有的用量皆以 p h r 計)

混煉物

A	100.0	S-PVC, K 值 60
	1.5	硫醇辛錫
	0.5	甘油單油酸酯
	0.5	廿八酸與甘油的酯
B	100.0	聚丙烯 (MFI230/2.16=8.5 克/10 分鐘 未經安定
C	100.0	聚丙烯 (MFI230/2.16=6 克/10 分鐘 經基本安定的商業產品
D	100.0	聚丙烯摻合物 具有 20% 白堊的有商業產品
E	100.0	聚丙烯
	0.08	肆亞甲基 (3,5-二第三丁基-4-羥基-羥基氫肉 桂鹽基) 甲烷
	0.08	參 (2,4-二第三丁基苯基) 亞磷酸酯
	0.55	硬脂酸鈣
F	100.0	聚丙烯

五、發明說明 (24)

	0.2	硬脂酸鈣
	0.15	雙硬脂醯基伸乙二胺
	0.1	肆亞甲基(3,5-二第三丁基-4-羥基氫肉桂醯基)甲烷
	0.1	參(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯
G	100.0	聚丙烯
	0.2	硬脂酸鈣
	0.35	雙硬脂醯基伸乙二胺
	0.15	雙(3,3'-雙(4'-羥基-3'-第三丁基苯基)丁酸)二醇酯
	0.10	參(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯
	0.10	二硬脂醯基 3,3'-硫二丙酸酯
	0.10	十八基二硫化物
H	100.0	聚丙烯
	0.2	硬脂酸鈣
	0.15	雙硬脂醯基伸乙二胺
	0.25	混合物 M
I	100.0	聚丙烯
	0.2	硬脂酸鈣
	0.15	雙硬脂醯基伸乙二胺
	0.10	肆亞甲基(3,5-二第三丁基-4-羥基氫肉桂醯基)甲烷
	0.10	參(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯
	0.25	混合物 M

(請先閱讀背面之注意事項)

(寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

K	100.0	聚 丙 烯
	0.2	硬 脂 酸 鈣
	0.1	肆 亞 甲 基 (3,5-二 第 三 丁 基 -4-羥 基 氫 肉 桂 醯 基) 甲 烷
	0.1	參 (2,4-二 第 三 丁 基 苯 基) 亞 磷 酸 酯
	0.25	混 合 物 M
L	100.0	聚 丙 烯
	0.2	硬 脂 酸 鈣
	0.1	肆 亞 甲 基 (3,5-二 第 三 丁 基 -4-羥 基 氫 肉 桂 醯 基) 甲 烷
	0.1	參 (2,4-二 第 三 丁 基 苯 基) 亞 磷 酸 酯
	0.25	化 合 物 (21)
	0.15	雙 硬 脂 醯 基 伸 乙 二 胺
M	100.0	聚 丙 烯
	0.2	硬 脂 酸 鈣
	0.1	肆 亞 甲 基 (3,5-二 第 三 丁 基 -4-羥 基 氫 肉 桂 醯 基) 甲 烷
	0.1	參 (2,4-二 第 三 丁 基 苯 基) 亞 磷 酸 酯
	0.25	化 合 物 U _x
	0.15	雙 硬 脂 醯 基 伸 乙 二 胺
N	100.0	聚 丙 烯
	0.2	硬 脂 酸 鈣
	0.1	肆 亞 甲 基 (3,5-二 第 三 丁 基 -4-羥 基 氫 肉 桂 醯 基) 甲 烷

(請先閱讀背面之注意事項)



寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

	0.1	參(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯
	0.25	雙(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯
	0.15	雙硬脂醯基伸乙二胺
O	100.0	聚丙烯
	0.2	硬脂酸鈣
	0.1	肆亞甲基(3,5-二第三丁基-4-羥基氫肉桂醯基)甲烷
	0.1	參(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯
	0.25	2,2,4,4-四甲基-7-噁-21-氧基-3,20-二吡二螺[5.1.11.2]廿一烷-3-丙酸十二酯及 2,2,4,4-四甲基-7-噁-21-氧基-3,20-二吡二螺[5.1.11.2]廿一烷-3-丙酸十四酯；
	0.15	雙硬脂醯基伸乙二胺
P	100.0	聚丙烯
	0.2	硬脂酸鈣
	0.08	肆亞甲基(3,5-二第三丁基-4-羥基氫肉桂醯基)甲烷
	0.1	肆(二第三丁基苯基)二亞環己二烯基二亞磷酸酯(式 7)
	0.25	2,2,4,4-四甲基-7-噁-21-氧基-3,20-二吡二螺[5.1.11.2]廿一烷-3-丙酸十二酯及 2,2,4,4-四甲基-7-噁-21-氧基-3,20-二吡二螺[5.1.11.2]廿一烷-3-丙酸十四酯
	0.15	雙硬脂醯基伸乙二胺

(請先閱讀背面之注意事項)

寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

表 2

在 190 °C 且 15 / 20 r p m 的雙輥式碾磨機上的動態
穩定性試驗

混合物	不剝落期 (分鐘)
A	4 5
B	< 1
C	< 1
D	1 2
E	2 5
F	4 5
G	1 2 5
H	< 1
I	> 1 8 0
K	> 1 8 0
L	> 1 8 0
M	> 1 8 0
N	> 1 8 0
O	> 1 8 0
P	> 1 8 0

如實例 I - P 中所示，可以使用上述組合來達成極佳的加工安定性，其表現長的不剝落期。

(請先閱讀背面之注意事項)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 用於製造壓延聚烯烴物品之增效添加劑混合物及含有該混合物之聚烯烴模製混煉物)

本發明關於一種增強效果的添加劑混合物，其用於製造壓延的聚烯烴物品，該混合物包括：

- A) 至少一成分，來自於破壞過氧化物用的磷或硫化合物族群，
- B) 至少一成分，來自於酚系抗氧化劑族群，
- C) 至少一成分，來自於位阻胺族群，及
- D) 若需要，其它之添加劑。

利用此添加劑混合物來防止黏著於熱輥表面及減少聚合物的降解。

本發明亦有關含有此混合物之聚烯烴模製混煉物。

英文發明摘要(發明之名稱：

Synergistic additives mixtures for producing calendered polyolefin articles and polyolefin molding compounds containing the mixtures

The present invention relates to a synergistic additives mixture for producing calendered polyolefin articles, comprising

- A) at least one component from the group of peroxide-destroying phosphorus or sulfur compounds,
- B) at least one component from the group of phenolic antioxidants,
- C) at least one component from the group of sterically hindered amines, and
- D) if desired, further additives.

Using this additive mixture prevents sticking to the hot roll surfaces and reduces the degradation of the polymer.

The present invention also relates to a polyolefin molding compound containing the mixture.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

418230

六、申請專利範圍

1. 一種用於製造壓延聚烯烴物品之增效 (synergistic) 添加劑混合物，包括

A) 1 至 48 重量 % 至少一種以下破壞過氧化物用之磷或硫化合物：

參 (2, 4 - 二第三丁基苯基) 亞磷酸酯，二硬脂醯基異戊四醇二亞磷酸酯，雙 (2, 4 - 二第三丁基苯基) 異戊四醇二亞磷酸酯，1, 3, 2 - 二噁亞磷醯 - 5 - 丁基 - 5 - 乙基 - 2 - [2, 4, 6 - 三第三丁基苯氧基]，2, 2', 2'' - 氮基 [三乙基參 (3, 3', 5, 5' - 四第三丁基 - 1, 1' - 聯苯基 - 2, 2' - 二基) 亞磷酸酯]，肆 (2, 4 - 二第三丁基) - 4, 4' - 二亞環己二烯基二亞磷酸酯，及其位置異構物或其混合物，及雙 (2, 4 - 茴香基苯基) 異戊四醇二亞磷酸酯；

B) 1 至 48 重量 % 至少一種以下酚系抗氧化劑：

3, 3' - 雙 (3' - 第三丁基 - 4' - 羥苯基) 丁酸二醇酯，肆亞甲基 (3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥基肉桂醯基) 甲烷，十八基 3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥基肉桂酸酯， α - 生育酚及其異構物混合物，1, 3, 5 - 三甲基 - 2, 4, 6 - 參 (3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥苄基) 苯，1, 3, 5 - 參 (3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥苄基) 異三聚氰酸酯，2, 4, 6 - 參 (3, 5 - 二第三丁基 - 4 - 羥苄基) 異三聚氰酸酯或式 (8) 化合物；

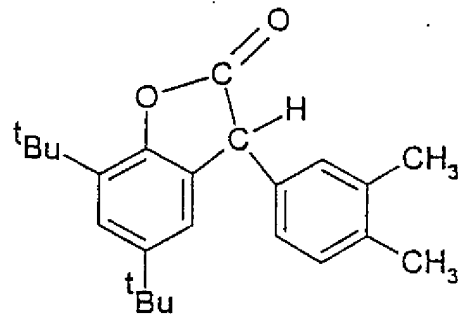
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

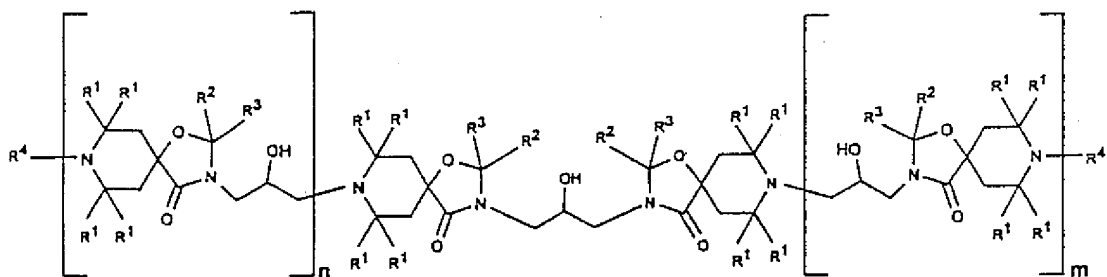
六、申請專利範圍



(8)

C) 98至4重量%至少一種以下之位阻胺：

一混合物M，包括比率為60－95重量%的化合物(9)，比例為4－30重量%的化合物(15)及比例為1－10重量%的化合物(16)



(9)

其中

n 與 m 互相獨立地係 0 至 100 之數，其中 n 與 m 不能同時為 0，

R¹ 係氫或 C₁－C₁₂－烷基，

R² 與 R³ 互相獨立地係氫原子或 C₁－C₁₈－烷基，或連同它們所連接的碳原子一起係一 5 至 6 員之環，或連同

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

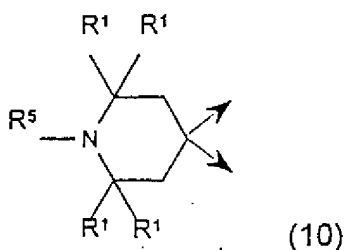
裝

訂

線

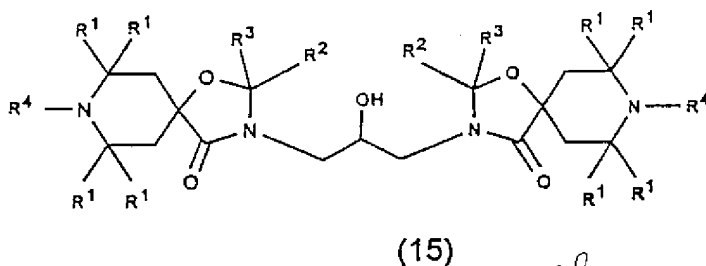
六、申請專利範圍

它們所連接的碳原子係式 (10) 基

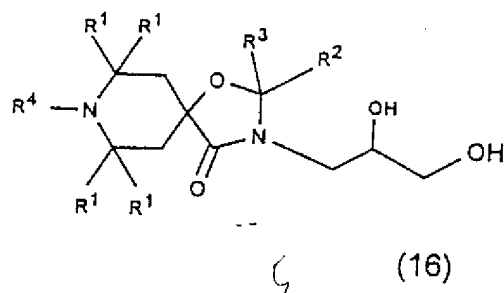


其中

式 (5) 中的 R^4 與式 (10) 中的 R^5 互相獨立地係氫或 $C_1 - C_{22}$ - 烷基，氧基 O^* ， $-OH$ ， $-NO$ ， $-CH_2CN$ ，苄基，烯丙基， $C_1 - C_{30}$ - 烷氧基， $C_5 - C_{12}$ 環烷氧基，或 $C_6 - C_{10}$ - 芳氧基，其中芳基亦可經取代； $C_7 - C_{20}$ - 芳烷氧基，其中芳基亦可經取代， $C_3 - C_{10}$ - 烯基， $C_3 - C_6$ - 炔基， $C_1 - C_{10}$ 鹽基，鹵素，或 $C_7 - C_9$ 苯烷基（其未經取代或苯環上經 $C_1 - C_4$ - 烷基所取代）；



六、申請專利範圍



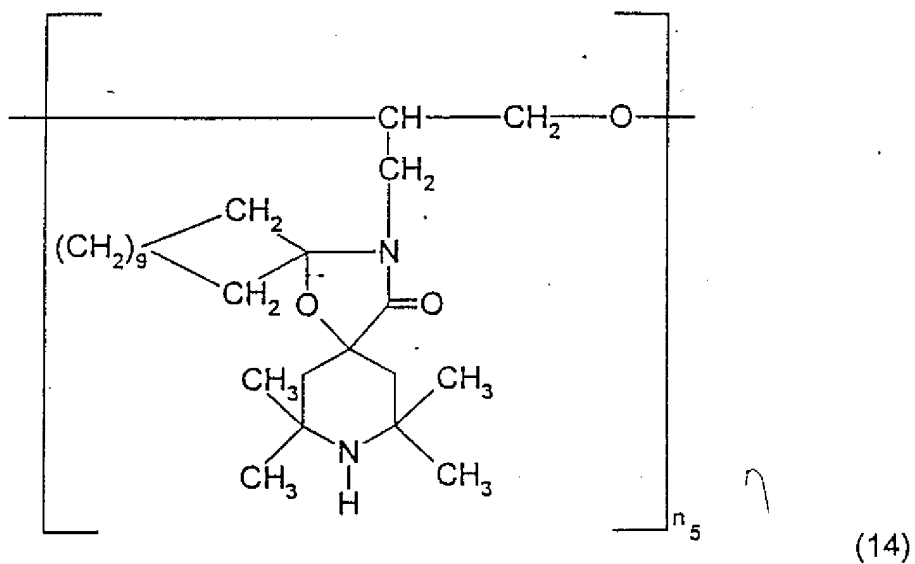
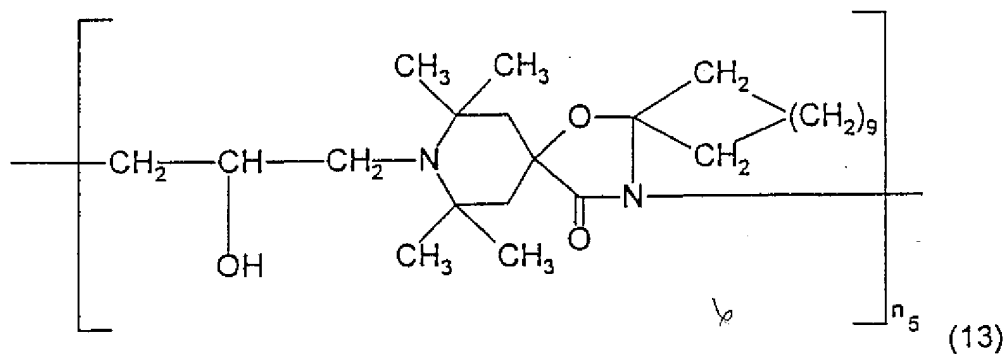
其中取代基係如化合物 (9) 中所定義，

2, 2, 4, 4 - 四甲基 - 20 - (環氧乙基甲基) - 7 - 噁 - 3, 20 - 二吡二螺 [5.1.11.2] 廿一 - 21 - 酮, 2, 2, 4, 4 - 四甲基 - 7 - 噁 - 21 - 氧基 - 3, 20 - 二吡二螺 [5.1.11.2] - 廿一烷 - 3 - 丙酸十二酯及 2, 2, 4, 4 - 四甲基 - 7 - 噁 - 21 - 氧基 - 3, 20 - 二吡二螺 [5.1.11.2] 廿一烷 - 3 - 丙酸十四酯; 雙 (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 癸二酸酯, [(4 - 甲氧苯基) 亞甲基] 丙二酸雙 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 酯, 雙 (1 - 辛氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶基) 癸二酸酯, N, N' - 二甲醯基 - N, N' - 雙 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 六亞甲二胺,

表氯醇的反應產物 U 1 及 2, 2, 4, 4 - 四甲基 - 20 - (環氧乙基甲基) - 7 - 噁 - 3, 20 - 二吡二螺 [5.1.11.2] 廿一烷 - 21 - 酮;

式 (9)、(13) 和 (14) 之化合物,

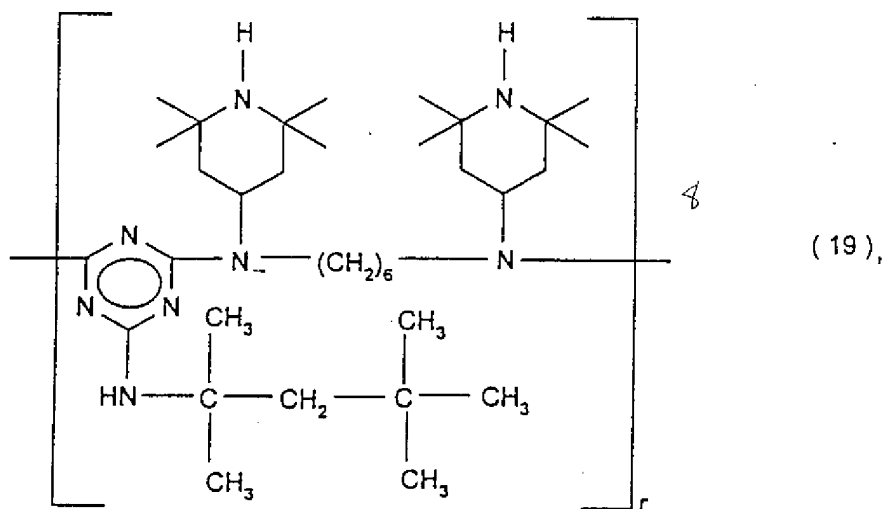
六、申請專利範圍



其中 n_5 獨立地係 2 - 30 之整數；

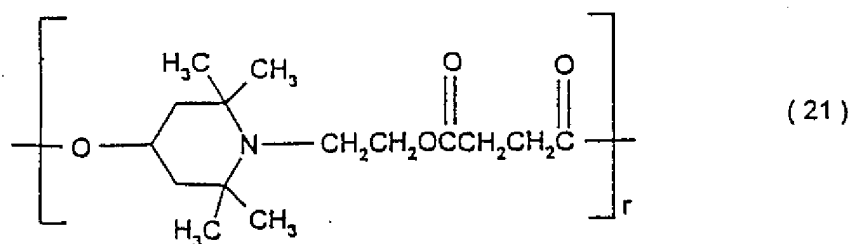
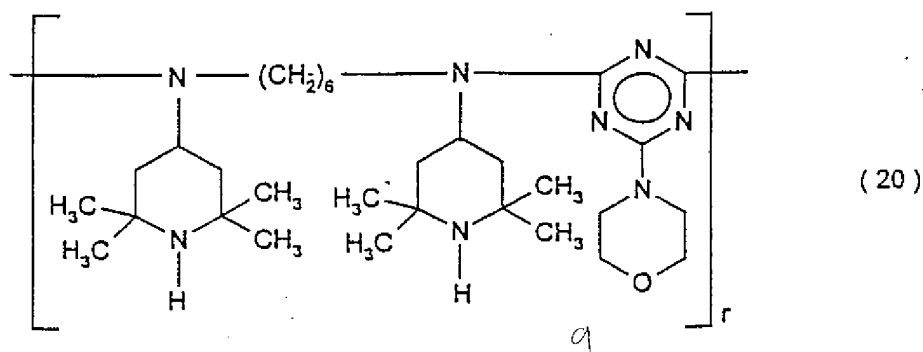
化合物 (19)

六、申請專利範圍

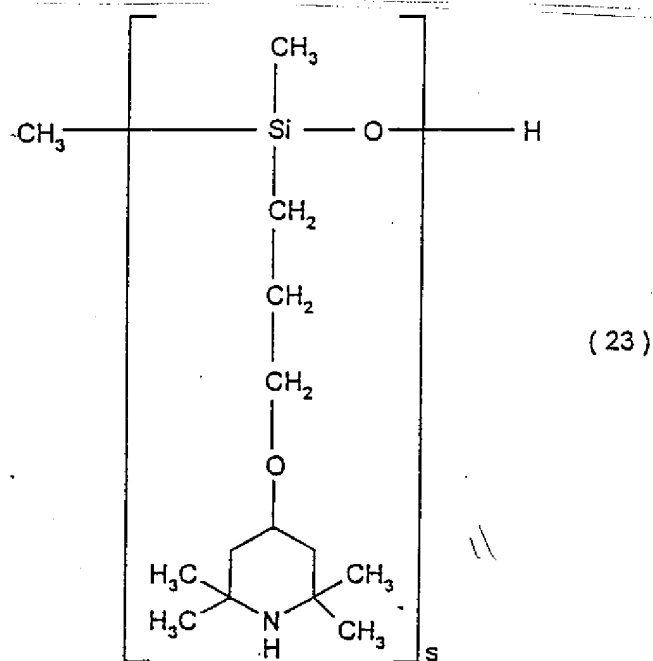
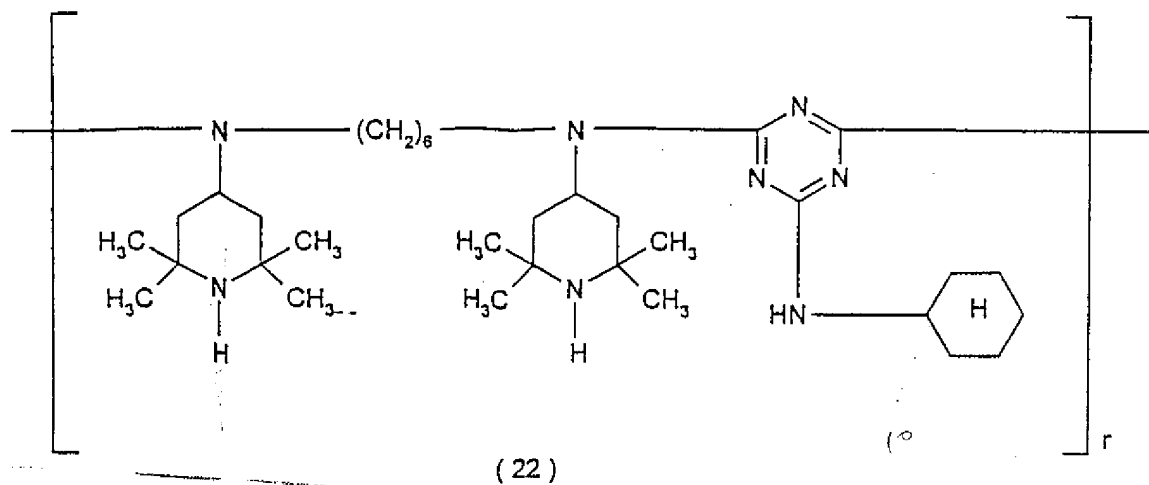


2-氯-4,6-二(4-正丁胺-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嘧與單價或多價胺的反應產物 U_x ，其中胺上的一個至全部的活性氫原子被取代，如與伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、六亞甲二胺、1,2-雙(3-胺丙基胺基)乙烷，

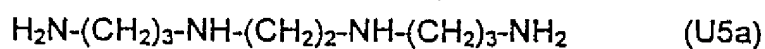
式(20)至(23)之化合物



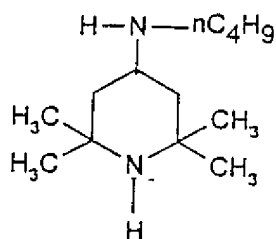
六、申請專利範圍



一產物 U 5，其可由式 U 5 a 多元胺和氰尿醯氨的反應產物與式 (U 5 b) 化合物及上述式 (1 3) 和 (1 4) 中的至少一成分反應而獲得



六、申請專利範圍



(U5b)

與至少一種上述式 (1 3) 與 (1 4) 之成份；及
D) 0 至 5 0 重量 % 的其他添加劑。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之增效添加劑混合物，包括

- A) 1 0 至 4 0 重量 % 的破壞過氧化物用之磷或硫化合物，
- B) 1 0 至 4 0 重量 % 的酚系抗氧化劑，
- C) 8 0 至 2 0 重量 % 的位阻胺，及若須要
- D) 0 至 5 0 重量 % 的其它添加劑。

3 . 一種聚烯烴模製混煉物，包括
9 5 . 0 至 9 9 . 7 重量 % 的烯烴聚合物，
0 . 0 3 至 5 重量 % 的如申請專利範圍第 1 項之增效添加劑混合物，及
0 至 5 重量 % 的其它添加劑。

4 . 一種聚烯烴模製混煉物，包括
9 7 . 0 至 9 9 . 9 5 重量 % 的烯烴聚合物，
0 . 0 5 至 3 重量 % 的如申請專利範圍第 1 項之增效添加劑混合物，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

0 至 3 重量 % 的其它添加劑。

5 . 如申請專利範圍第 3 或 4 項之聚烯烴模製混煉物，其中聚合物係聚乙烯、聚丙烯、聚異丁烯、聚丁 - 1 - 烯、聚甲基 - 1 - 戊烯、聚異戊二烯、聚丁二烯、乙烯 - 丙烯共聚物、丙烯 - 丁二烯共聚物、異丁烯 - 異戊二烯共聚物、乙烯 - 丙烯酸烷酯共聚物、乙烯 - 甲基丙烯酸烷酯共聚物、乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物或乙烯 - 丙烯酸共聚物。

6 . 如申請專利範圍第 3 或 4 項之聚烯烴模製混煉物，其中聚烯烴係丙烯的均聚物或共聚物或聚乙烯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線