

發明專利說明書

TP17993
200427802

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93109417

※申請日期：93.4.6

※IPC 分類：

C09G/09

壹、發明名稱：(中文/英文)

供清漆和透明漆穩定用之可安定貯存的高濃度水性分散劑

HIGH-CONCENTRATED STORAGE-STABLE AQUEOUS DISPERSIONS OF A LIGHT-PROTECTION MEDIUM OR A MIXTURE OF A LIGHT-PROTECTION MEDIUM AND AN ANTIOXIDANT

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

克拉瑞國際股份有限公司

CLARIANT INTERNATIONAL LTD

代表人：(中文/英文)

J.赫爾曼 及 多利崔米森

Dr. J. HERRMANN & Dr. DORLI TREVISAN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士 CH-4132 姆登士 羅特奧斯街 61 號

Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz 1, Switzerland

國籍：(中文/英文)

瑞士/Switzerland

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

比吉多德，卡爾/BECHTOLD, KARL

住居所地址：(中文/英文)

德國 79639 格札區 - 瓦連，荷瑞 16

Hornrain 16, 79639 Grenzach-Wyhlen, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲 2003.04.07 03007900.8

2.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

比吉多德，卡爾/BECHTOLD, KARL

住居所地址：(中文/英文)

德國 79639 格札區 - 瓦連，荷瑞 16

Hornrain 16, 79639 Grenzach-Wyhlen, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲 2003.04.07 03007900.8

2.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

(一)發明所屬之技術領域

公眾意見和法令訂定要求對日見增加之清漆有所規定，減少溶劑釋出。此種課題一方面是基於升高的環境負擔；一方面則基於工業衛生之現況。在近年中水性染料在市場中已處於持續成長之地位。電泳浸入法和水填料法同為車輛塗裝技術。水性清漆在近年來曾保持蓬勃發展，因而水性清漆此刻已經被列入管理。運輸封膠和封口臘於今亦已成為水質。而且塑膠或金屬製品、農用和運築機械之被覆、辦公傢具、電氣或電子裝置、台架、照等等等之被覆。現在已經採用水性清漆。

水性清漆系統和亮光漆，不論其由水溶性膠合劑或水稀釋性膠合劑，或由水溶性和水稀釋性膠合劑所組成，依規定僅可用本質上為流質之安定劑混合。大部份市售安定劑仍為固體、粉狀和水不溶性或難溶性。

液體製劑、溶液或分散液，相對於粉狀物具有一系列較佳之優點，例如在操作時不產生塵粉，不因結塊而生浸濕問題，且在自動化裝置中最後無不易調配之情形。然而液體製劑之持久性在較長時間之貯存中卻常難令人滿意，常見有沉降物或結聚物形成。未充份分散之粒子常見在自動計量和混合系統內發生堵塞。

所有有機材料，不論其為天然或合成者，正常情形必須藉由加入安定劑以防因環境影響而分解，尤其加入光保護劑和抗氧化劑而予保護。

耐光劑之水分散液，尤其紫外光吸收劑，長久以來為已知。其用途主要在合成纖維染色，尤其用於聚酯纖維或經酸改質之聚酯纖維工業。在適當商品形態中存在活性成分之濃度大部份顯然在 40 重量百分比以下。在其以上者常使分散液之貯存安定性不足，因而造成活性物質之沉降明顯可見。

EP 225287 記述染浴之製備，用以進一步含有增進安定性而對電質敏感之增稠劑，使能包含一定之黏度範圍。

EP 345174 記述用於改善合成纖維染色的耐光性 2-(2'-羥苯基)-苯並三唑之水性分散劑。作為添加物者須為氧化乙烯加成物之酸性酯或其鹽。

EP 354174 記述 2-(2'-羥苯基)-苯並三唑之水性組成物，用於改善合成纖維染色之耐光性，尤其對於聚酯纖維或酸改質之聚酯纖維。其製劑包含作為其他成分的一種縮合生成物，由不以醚橋接之芳香族磺酸與甲醛生成。

EP 468921 記述一種鄰-羥苯基-三嗪水性製劑之製備，用於改善合成纖維染色之耐光性，尤其對聚酯纖維。

EP 474595 記述由有特別取代基之 2-(2'-羥苯基)苯並三唑單獨或與二苯甲酮混合而成之水性分散液，用於合成纖維，尤其聚酯纖維或酸改質之聚酯纖維之染色。

EP 490819 記述一種由苯並三唑化合物和 2-羥基二苯甲酮化合物所成混合物之水性製劑改善紡織品光安定性之處理。

DE-OS 3511924 記述以位阻胺光安定劑(HALS)作為清漆

組成物成分之水性製劑，其中均含 5 至 50 重量%，較佳 15 至 40 重量%之 HALD；和 2 至 30 重量%，較佳 3 至 20 重量%之一種非離子性分散劑。舉例而言，所用有效含量約為 32 重量%。

依此等公開文獻製成之分散液，特別具有高活性含量者，在較長的貯存時間仍然不具充份的貯存安定性，無法保證品質。

GB 2 187 746 公開之安定水性分散液，由 2-(2'-羥苯基)-苯三唑(紫外光吸收劑)之有自 20 至 45 重量%有效含量者；與 7 至 15 重量%非離子性分散劑構成。紫外光吸收劑之粒度較佳為 <1 微米。所用有效含量例如約為 40 重量%。

DE-OS 19946519 公開安定塑膠分散液用之極普遍之安定水性分散液，以及其製造方法。有效含量(含酚抗氧化劑)訂為自 0.1 至 59.9 重量%，用於分散作用之表面活心物質部份為自 0.5 至 15 重量%。

上列發明之課題是對高濃度耐光劑或其與抗氧化劑之混合物所成之水性分散液的貯存安定性，予以改良。

此課題是根據本發明加以解決，其特點是用耐光劑或其與抗氧化劑之混合物所成之水性分散液，使其有效含量高於 47 重量%，且至少含有一種作為分散劑之非離子性濕著劑，和作為溶解助劑；以及 0.2 至 5 重量%作為流動助劑之油酸。

此課題並在上述各成分之運用下，進一步以水性分散液之安定化方法加以解決。

本發明之目的是上述耐光劑與抗氧化劑各別或混合物之分散液及彼等在清漆和亮光漆的安定化上之用途，尤其對水性化之基本清漆、透明清漆和亮光漆。本發明關係以水難溶以致不溶之固體，粒度 D_{50} 小於 5 微米，作為耐光劑或抗氧化劑所成之特別有貯存安定性之水性製劑，用於穩水性清漆系統和亮光清之安定化。較佳者所用活性物質之粒度 $D_{50}=0.5-2$ 微米而 $D_{90}>3.5$ 微米。

本發明特徵在於高濃度貯存安定之水性分散液具有多於 47 重量 % 之有效含量，較佳 47-57 重量 %，特佳者 47-54 重量 %，而完全特別好者多於 50 至達 54 重量 %。

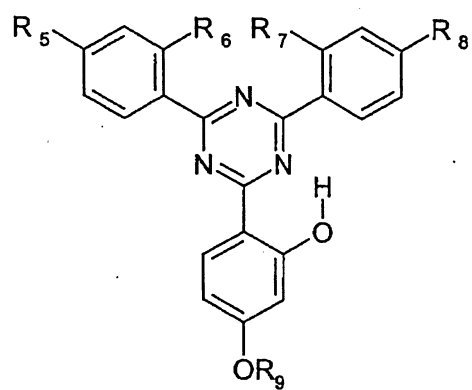
本發明之高濃度水性分散液含有 0.2-5.0 重量 % 作為流動改良劑之油酸，因而保持適當黏度而無須作大量稀釋。較佳加入 0.2-4.0 重量 % 之量，而特佳為 0.2-3.0 重量 %。

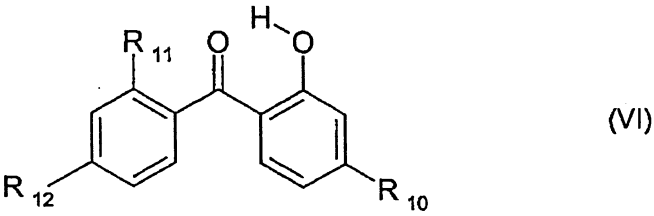
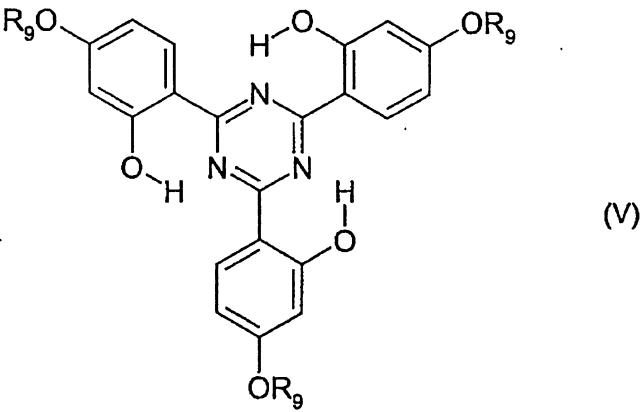
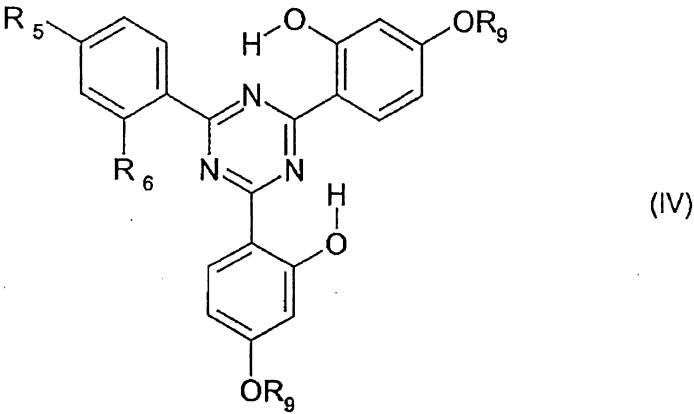
此種水性分散液較佳具有 0.01 至 2 巴士葛·秒 (Pa·s) 之黏度。

如本發明之高濃度水性分散液，除了非離子性濕著劑外，亦含陰離子性濕著劑，使活性物質有適當分散作用，並因而有較佳之貯存安定性。

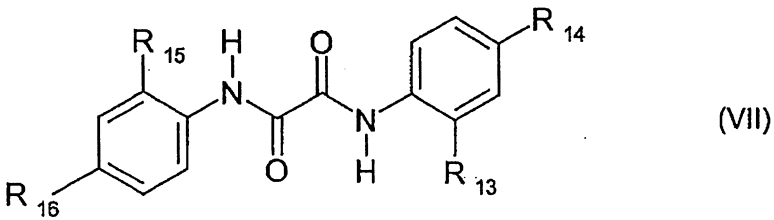
耐光劑或其與抗氧化劑之混合物，依本發明應具有至少 35°C 之熔點，使在用水分散處理而常升高溫度時不致熔融。

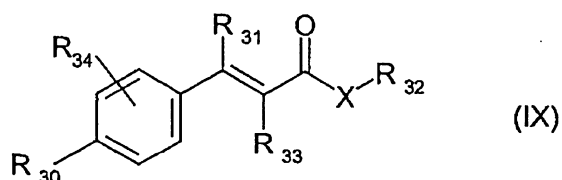
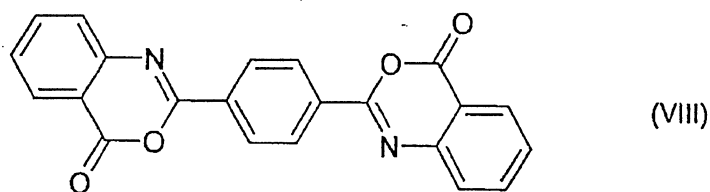
較佳之耐光劑為具式 I 至 VIII 各生成物：





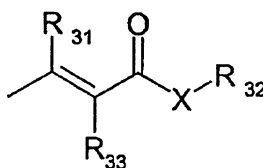
(例如於 EP 802 978A1 所述)



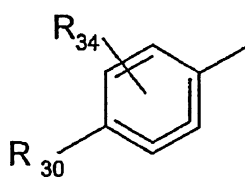


其中：

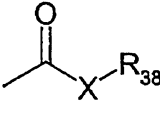
R_{30} 為 H、正烷基、異烷基、未取代或被取代之芳基、 OR_{35} 或如下結構



其 R_{35} 為所、正烷基、異烷基、未取代或被取代之芳基，
 R_{31} 為 H、正烷基、異烷基或如下結構：



X 為 -O- 或 $-(NR_{36})-$ ，其 R_{36} = H、正烷基、異烷基

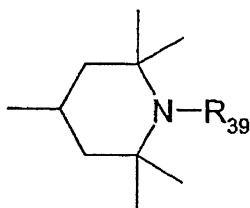
R_{33} = H、正烷基、異烷基、CN 或為  之基，其 X 如

上所示，而

R_{32} 與 R_{38} 互相獨立而具如下意義：

H、正烷基、異烷基、未取代或被取代之芳基，

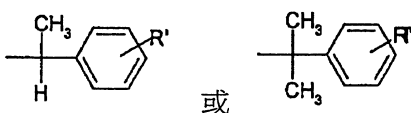
或一結構如：



其 R_{39} = 或或 C_1-C_{18} 烷基、 C_7-C_{18} 烷芳基、 $-O-C_1-C_{18}$ -烷基或乙鹽基。

符號 R_1 至 R_{16} 具如下意義：

R_1 、 R_2 和 R_3 互為獨立之氫、線性或分支之 C_1-C_{12} 烷基、環烷基、芳烷基；較佳為甲基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、第三辛基、環己基或如下之基：



其中 R' 為氫或 C_1-C_{12} 烷基。

R_4 為氫、鹵素如 Cl 或 Br、羧或磺酸基、線性或分支之 C_1-C_{12} 烷基、環烷基或低烷氧基；

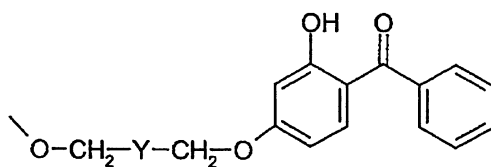
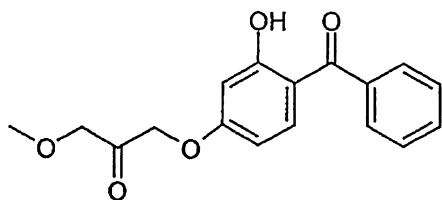
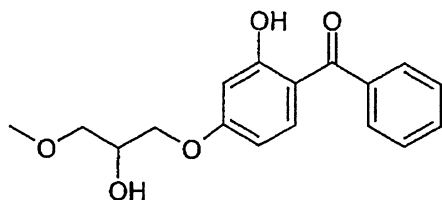
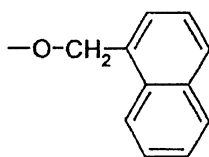
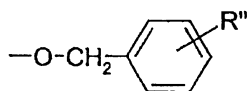
R_3' 、 R_3'' 和 R_3''' 互相獨立為氫、線性或分支之 C_1-C_{12} 烷基、環烷基、芳烷基；

T 為氫、 C_1-C_{12} 烷基或一個氧代基；

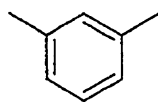
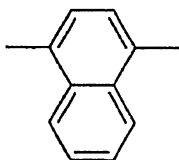
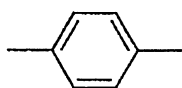
R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 互相獨立而為氫、線性或分支之 C_1-C_{12} 烷基、未被取代或由低級烷基取代之芳基；

R_9 可為氫或一線性或分支之脂族或環脂族具有 C_1-C_{12} 之烷基，其於需要時可由一或多個 OH 基，或一或多個烷氧基，或 OH 基與烷氧基混合而取代。

R_{10} 為 OH、有 C_1-C_{12} 之烷氧基、羥基乙氧基或一如下之基：



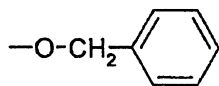
其中 Y 為一直接之鍵或一基如：



且其中 R'' 為氫、甲基或甲氧基，

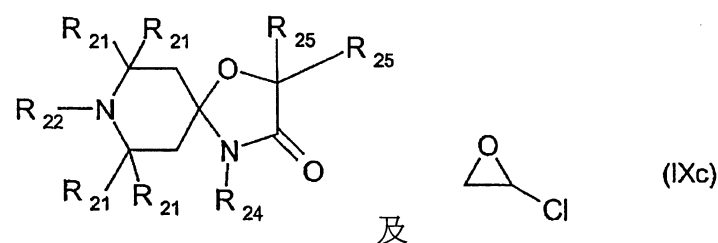
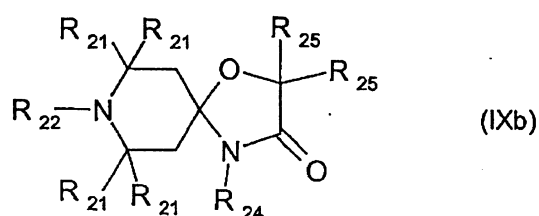
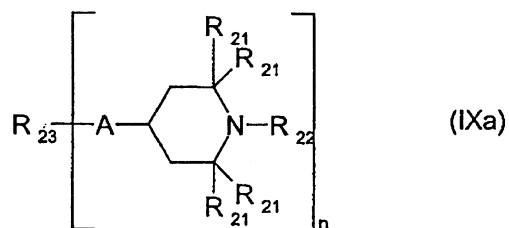
R₁₁ 為氫、鹵素、氰基、C₁-C₈ 烷基、環烷基、烷氧基、苯氧基、苯基、羥基或羥氧乙氧基；

R₁₂ 為氫、鹵素、氰、C₁-C₈ 烷基、環烷基、烷氧基、苯氧基、苯基、羥基或羥乙氧基或一基如：



R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 為相同或互相獨立而為氫、線性或分支之烷基、OH、烷氧基。

被採用於本發明之位阻哌啶衍生物(HA(L)S)，屬於安定劑極為熟知之基，為已用於改善耐光性或機械性質。此等位阻哌啶衍生物為例如式(IXa)-(IXc)者：

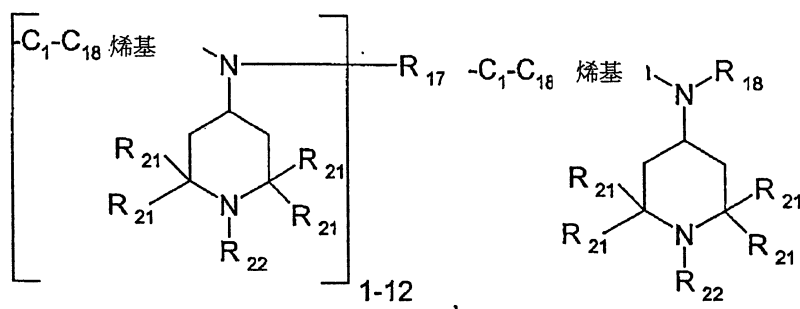


之反應生成物

其中：為互相獨立，

A 為 -O- 或 -NR₂₀-，

R₂₀ 為 H、C₁-C₁₈ 烷基或如下各基之一：



R_{17} 爲 H、 C_1-C_{18} 烷基，

R_{18} 爲 H、一個脂族、環脂、芳族或雜芳族基，

R_{21} 爲 C_1-C_{18} 烷基，

或在同一碳原子上同時連結之 R_{21} 或一 C_4-C_8 環烷基，

R_{22} 爲 H 或 C_1-C_{18} 烷基、 C_8-C_{18} -烷芳基，

R_{23} 爲 H、一個 n 價之脂族、環脂族、芳族或雜芳基，

R_{24} 爲 C_1-C_{18} 烷基或 $-C(O)-C_1-C_{18}$ 烷基；

R_{25} 爲 H、 C_1-C_{18} 烷基、 C_4-C_{18} 環烷基或兩個同時連結於同一碳原子上之 R_{25} 成爲一個 C_4-C_{18} 環烷基，

n 爲 >0 之整數。

在根據本發明之分散液中可以另含如下之抗氧化劑作爲其他添加劑：

1.1 烷化單分，例如 2,6-二第三丁基-4-甲基酚、2-丁基-4,6-二甲基酚、2,6-二第三丁基-4-乙基酚、2,6-二第三丁基-4-正丁基酚、2,6-二第三丁基-4-異丁基酚、2,6-二環戊基-4-甲基酚、2-(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、2,6-二第三丁基-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-十一-1'-基)酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十七烷基)酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三-1'基)酚及其間之混合物。

1.2 烷基硫甲基酚，例如：2,4-二-辛基硫甲基-6-第三丁基酚、2,4-二辛基硫甲基-6-乙基酚、2,6-二-十二烷硫甲基-4-壬基酚。

- 1.3 氫醌和烷基氫醌，例如 2,6-二第三丁基-4-甲氧基酚、2,5-二第三丁基氫醌、2,5-二第三戊基氫醌、2,6-二苯基-4-十八烷氧基酚、2,6-二第三丁基氫醌、2,5-二第三丁基-4-羥基茴香醚、3,5-二第三丁基-4-羥基茴香醚、3,5-二第三丁基-4-羥苯基-硬脂酸酯、雙-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)己二酸酯
- 1.4 生育酚，例如 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚和其間之混合物(維生素 E)。
- 1.5 羥基化之硫二苯基醚，例如 2,2'-硫-雙(6-第三丁基-4-甲基酚)、2,2'-硫-雙(4-辛基酚)、4,4'-硫-雙(6-第三丁基-3-甲基酚)、4,4'-硫-雙(6-第三丁基-2-甲基酚)、4,4'-硫-雙(3,6-二第二戊基酚)、4,4'-硫-雙(2,6-二甲基-4-羥苯基)二硫化物。
- 1.6 烷化雙酚，例如 2,2'-伸甲基-雙(6-第三丁基-4-甲基酚)、2,2'-伸甲基-雙(6-第三丁基-4-乙基酚)、2,2'-伸甲基-雙(4-甲基-6-(α -甲基-環己基)酚)、2,2'-伸甲基-雙(4-甲基-6-環己基酚)、2,2'-伸甲基-雙(6-壬基-4-甲基酚)、2,2'-伸甲基-雙(4,6-二第三丁基酚)、2,2'-伸乙基-雙(4,6-二第三丁基酚)、2,2'-伸乙基-雙(6-第三丁基-4-異丁基酚)、2,2'-伸甲基-雙[6-(α 甲基苯甲基)-4-壬基酚]、2,2'-伸甲基-雙[6-(α , α -二甲基苯甲基)-4-壬基酚]、4,4'-伸甲基-雙(2,6-二第三丁基酚)、4,4'-伸甲基-雙(6-第三丁基-1-甲基酚)、1,1-雙(5-第三丁基-4-羥-2-甲基苯基)丁烷、2,6-雙(3-第三丁基-5-甲基-2-羥苯

甲基)-4-甲基酚、1,1,3-參(5-第三丁基-4-羥-2-甲基苯基)丁烷、1,1-雙(5-第三丁基-4-羥-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巰基丁烷、乙二醇-雙[3,3-雙(3'-第三丁基-4'-羥苯基)丁酸酯]、雙-(3-第三丁基-4-羥-5-甲基-苯基)-二環戊二烯、雙-[2-(3'-第三丁基-2'-羥-5'-甲基-苯基)-6-第三丁基-4-甲基-苯基]對二甲酸酯、1,1-雙(3,5-二甲基-2-羥苯基)丁烷、2,2-雙(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(5-第三丁基-4-羥-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巰基丁烷、1,1,5,5-四(5-第三丁基-4-羥-2-甲基苯基)戊烷。

1.7 O-、N-和 S-苯甲基化合物，例如 3,5,3',5'-四第三丁基-4,4'-二羥二苯甲基醚、十八烷基-4-羥-3,5-二甲基苯甲基-巰基乙酸酯、參(3,5-二第三丁基-4-羥苯甲基)胺、雙(4-第三丁基-3-羥-2,6-二甲基甲苯基)-二-硫對二甲酸酯、雙(3,5-二第三丁基-4-羥基甲基)化硫、異辛基-3,5-二第三丁基-4-羥苯甲基-巰基乙酸酯。

1.8 羥苯甲基化之丙二酸酯，例如：二-十八烷基-2,2-雙(3,5-二第三丁基-2-羥苯甲基)丙二酸酯、二-十八烷基-2-(3-第三丁基-4-羥-5-甲基苯基)丙二酸酯、二-十二烷基巰基乙基-2,2-雙(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙二酸酯、二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]、2,2-雙(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙二酸酯。

1.9 羥基苯甲基芳香酸酯，例如 1,3,5-參(3,5-二第三丁基)-4-羥苯甲基-2,4,6-三甲基苯 1,4-雙(3,5-二第三丁基-4-

羥苯甲基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-參(3,5-二第三丁基-4-羥苯甲基)酚。

1.10 三嗪化合物，例如 2,4-雙-辛巰基-6(3,5-二第三丁基-4-羥苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛巰基-4,6-雙(3,5-二第三丁基-4-羥苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛巰基-4,6-雙(3,5-二第三丁基-4-羥基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苯氧基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基)異氰尿酸酯、1,3,5-參(4-第三丁基-3-羥-2,6-二甲基苯甲基)異氰尿酸酯、2,4,6-參(3,5-二第三丁基-4-羥苯基乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-參(3,5-二第三丁基-4-羥苯基丙醯基)六氫-1,3,5-三嗪、1,3,5-參(3,5-二環己基-4-羥苯甲基)異氰尿酸酯。

1.11 膦酸苯甲酯，例如：二甲基-2,5-二第三丁基-4-羥苯甲基膦酸酯、二乙基-3,5-二第三丁基-4-羥苯甲基膦酸酯、二-十八烷基-3,5-二第三丁基-4-羥苯甲基膦酸酯、二-十八烷基-5-第三丁基-4-羥-3-甲基苯甲基膦酸酯、3,5-二-第三丁基-4-羥苯甲基膦酸單乙基酯。

1.12 醯胺基酚、4-羥基全酸醯胺、4-羥基硬脂酸醯代苯胺、N-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)胺基甲酸辛酯。

1.13 β -(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)-丙酸之酯與一或多價之醇所成之酯，例如其與甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-任二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、參(羥乙基)異氰尿酸酯、N,N'-雙(羥乙基)-乙二

酸二醯胺、3-硫十一烷醇、3-硫十五烷醇、三甲基己二醇、三羥甲基丙烷、4-羥甲基-1-磷-2,6,7-三噁二環[222]辛烷。

1.14 β -(5-第三丁基-4-羥-3-甲基苯基)-丙酸與一或多價醇所成之酯，例如其與甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-任二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、參(羥)-乙基異氰尿酸酯、N,N'-雙(羥乙基)-乙二酸二醯胺、3-硫十二烷醇、3-硫十五烷醇、三甲基己二醇、三羥甲基丙烷、4-羥甲基-1-磷-2,6,7-三噁二環[2-22]辛烷。

1.15 β -(3,5-二環己基-4-羥苯基)-丙酸與一或多價醇所成之酯，例如其與甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-任二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、參-(羥)乙基-異氰尿酸酯、N,N'-雙(羥乙基)-乙二酸二醯胺、3-硫十一烷醇、3-硫十五烷醇、三甲基己二醇、三羥甲基丙烷、4-羥甲基-1-磷-2,6,7-三噁二環[222]辛烷。

1.16 3,5-二第三丁基-4-羥苯基乙酸酯與一或多價醇所成之酯，例如其與甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-任二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、參(羥乙基)異氰尿酸酯、N,N'-雙(羥乙基)-乙二酸二醯胺、

3-硫十一烷醇、3-硫十五烷醇、三甲基己二醇、三羥甲基丙烷、4-羥甲基-1-磷-2,6,7-三噁二環[222]辛烷。

- 1.17 β -(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸之醯胺，其為例如 N,N'-雙(3,5-二第三丁基-4-羥苯基丙醯)-六伸甲基-二胺、N,N'-雙(3,5-二第三丁基-4-羥苯基丙醯)-三伸甲基二胺、N,N'-雙(3,5-二第三丁基-4-羥苯基丙醯)肼。

其他添加劑，其可含於本發明分散液者，為：

2. 金屬鈍化劑，例如 N,N'-二苯基二乙酸二醯胺、N-水楊醛-N'-水楊醯肼、N,N'-雙(水楊醯)肼、N,N'-雙(3,5-二第三丁基-4-羥苯基丙醯)肼、3-水楊醯基胺基-1,2,4-三唑、雙(伸苯甲基)乙二酸二醯肼、乙二醯替苯胺、異苯二甲酸二醯肼、癸二酸-雙苯醯肼、N,N'-二乙醯基-己二酸-二醯肼、N,N'-水楊醯基-乙二醯-二醯肼、N,N'-雙-水楊醯基-硫丙酸-二醯肼。
3. 亞磷酸酯和膦酸酯，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、參(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、參(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯、二異十二烷基季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙-異十二烷氧基季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二第三丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4,6-三第三丁基)季戊四醇二亞磷酸酯、三硬脂醯基山梨醯醇三亞磷

酸酯、肆(2,4-二第三丁基苯基)-4,4'-二仲苯基二亞磷酸酯、6-異辛氧基-2,4,8,10-四第三丁基-12H-二苯基[d,g]-1,3,2-二 oxaphosphocin、6-氟-2,4,8,10-四-第三丁基-12H-二苯並[d,g]-1,3,2-二 oxaphosphocin、雙(2,4-二第三丁基-6-甲基苯基)甲基亞磷酸酯、雙(2,4-二第三丁基-6-甲基苯基)乙基亞磷酸酯。

4. 過氧化物分解化合物，例如 β -硫二丙酸之酯，例如月桂基-、硬脂醯-、肉豆蔻基-或十三烷基酯等；巰基苯並咪唑、2-巰基苯並咪唑之鋅鹽、鋅-二丁基-二硫氨基甲酸酯、二硫化二(十八烷)、季戊四醇-肆(β -十二烷巰基)丙酸酯。
5. 聚醯胺安定劑，例如與碘化物及/或磷化物結合的銅鹽，和二價錳鹽。
6. 鹼性共安定劑，例如蜜胺、聚乙炔基吡咯烷酮、二氰二醯胺、三烯丙基氰尿酸酯、尿素衍生物、胼衍生物、胺、醯胺、聚氨基甲酸酯、高級脂肪酸之鹼和鹼土族鹽，例如硬脂酸鈣、硬脂酸鋅、山萵酸鎂、硬脂酸鎂、蓖麻酸鈉、棕櫚酸鉀、焦兒茶酸銻或焦兒茶酸鋅。
7. 成核劑，例如 4-第三丁基油酸、己二酸、二苯基乙基。
8. 填充劑和補強劑，例如碳酸鈣、矽酸鹽、玻璃纖維、石棉、滑石、高嶺土、雲母、硫酸鋇、金屬氧化物和氫氧化物、碳黑和石墨
9. 其他添加劑，例如助塑劑、助滑劑、乳化劑、顏料、亮光劑、防焰劑、抗靜電劑、推進劑。

本發明高濃度水性分散液具有在 50℃ 超過 4 星期的貯存安定性，相當於在室溫超過 1 年的貯存經驗。

在一較佳實施形態中，依實驗之水性分散液含有作為其他成分之一種生物殺劑。生物殺劑的存在進一步提高貯存安定性，其原因在於分散劑及/或光保護劑被菌或細菌攻擊所生之分解(或局部分解)被阻止或最低限度大為減緩。

生物殺劑例如出自異噻唑啉-3-酮衍生物類之化合物。其係以其溶液、乳液或與另一成分為複合混合物而加入。較佳為市售習用生物殺劑，例如 Schnellke & Mayr 公司之 PARMETOL®或 Thor 公司之 ACTICIDE®等上市產品。

依本發明之特佳水性分散液，具有自 47-54 重量%活性物質、5-10 重量%濕著劑、5-10 重量%溶劑、0.2-3 重量%油酸和 <1 重量%生物殺劑於 30-40 重量%水中之組成。

本發明安定劑之製劑可以製於用粉狀、固狀或粒狀之安定劑，於油酸、聚二醇和分散劑及/或其他習用添加劑等之存在中予以分散。分散劑及/或添加劑最好先用油酸混合，攪入安定劑，依所加入安定劑之顆粒硬度用攪拌機、溶入機、轉部-定部-磨機、球磨機、攪拌球磨機，如砂磨機和珠磨機、快混機、捏合機或高效珠磨機予以分散。所得製劑有時再用油酸稀釋。

本發明高濃度水性分散液被加入水性清漆料內，其間加入者為全配方 0.3 至 3 重量%之量，並與所有已知之膠合劑系統相容。此等系統例如為基於可交聯之醇酸樹脂、丙烯酸分散液、聚酯纖維或聚氨基甲酸酯樹脂之一種膠合劑的

水性分散液、水乳液或水溶液。

在以下各實施例中使用如下各產品：

UVA1= Tinuvin® 326	2-(2'-羥-3'-第三丁基-5'-甲基 苯基)-5-氯苯並三唑
UVA2= Tinuvin® P	2-(2'-羥-5'-甲基苯基)苯並三唑
UVA3= Tinuvin® 328	2-(2'-羥-3',5'-二第三丁基)苯 基)苯並三唑
UVA4= Tinuvin® 329	雙-[2-羥-5-第三丁基-3-(苯並 三唑-2-基)-苯基]甲烷
UVA5= Cyasorb® 1164P	2-[4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5- 三嗪-2-基]-5-(辛氧基)酚
UVA6= Tinuvin® 405	2-(4,6-二甲基苯基)-1,3,5-三 嗪-2-基]-5-[3-[(2-乙基己基) 氧]-2-羥基丙氧基]酚
UVA7= Tinuvin® 1577	2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2- 基)-5-己氧基酚
UVA8= Sanduvor® 3041	2-羥-4-甲氧基二苯甲酮
UVA9= Uninul® 3040	2,2'-二羥-4-甲氧基二苯甲酮
UVA10= Sanduvor® 3035	2-羥-4-正辛氧基二苯甲酮
UVA11= Sanduvor® VSU	N-(2-乙氧基苯基)-N'-(2-乙基 苯基)乙烷二醯胺
UVA12= Sanduvor® EPU	N-(2-乙氧基-5-第三丁基苯基) -N'-(2-乙基苯基)乙烷二醯胺
UVA13= Cyasorb® UV-3638	2,2'-(1,4-伸苯基)雙[4H-3,1- 苯噁嗪-4-酮]

UVA14	桂皮酸甲酯
UVA15=Uvinul®3035	乙基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯
UVA16=Hostavin®B-CAP	四乙基-2,2'-(1,4-伸苯基-二伸甲基)雙丙二酸酯
UVA17=Cyasorb®UV-3346	聚[(6-嗎啉代-s-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基]
HALS1=Tinuvin®770	雙-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯
HALS2=Tinuvin®144	雙-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)(3,5-二第三丁基-4-羥苯甲基)丁基丙二酸酯
HALS3=Sanduvor®PR-31	丙二酸、[(4-甲氧基苯基)伸甲基]-雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯
HALS4=Sanduvor®3051	2,2,4,4-四甲基-7-噁-3,20-二吡-二螺旋[5,1,11,2]二十一烷-21-酮
HALS5=Hostavin®N30	由2,2,4,4-四甲基-7-噁-3,2-二吡-二螺旋[5,1,11,2]二十一烷-21-酮與氯代環氧丙烷所成聚合物

HALS6 = Chimassorb® 944

聚[(6-異辛胺基-s-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基]-六伸甲基[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亞胺基]

HALS7 = Chimassorb® 119

1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺、N,N'"-[1,2-伸乙基-雙[[[4,6-雙-[丁基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)胺基]-1,3,5-三嗪-2-基]亞胺基]-3,1-丙烷二基]]雙[N,N"-二丁基-N,N"-雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)]

HALS8

4-羥-2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-氧代

分散劑-混合物 M1

油醯基-8-乙氧基化十[四鈉-N-(1,2-二羧乙基)-N-十八烷基硫代琥珀醯胺酸酯]

分散劑-混合物 M2

油醯基-10-乙氧基化十[四鈉-N-(1,2-二羧乙基)-N-十八烷基硫代琥珀醯胺酸酯]

所用聚二醇為具有 470-530 克/莫耳平均質量範圍之聚乙二醇單甲基醚。

實施例 1

在一立式磨機內混合：

10 份聚二醇

8.5 份分散劑混合物 M1

1.0 份油酸和

2.0 份一種生物殺劑於 32.3 份水中

然後加入 48 份 UVA1，並用玻璃珠(直徑/毫米)磨混 5-6 小時，直至粒度 <5 微米。獲得一種有貯存安定性之分散液(黏度 1.0Pas)。

實施例 2

用相同方法混合：

20 份聚二醇

6 份分散劑混合物 M2

1.0 份油酸和

0.2 份一種生物殺劑於 24.8 份水內，並加入 48 份 UVA1。
。獲得一種貯存安定性之分散液(黏度 1.8Pas)。

實施例 3

用相同方法混合：

5 份聚二醇

6 份分散劑混合物 M2

1.0 份油酸和

0.2 份一種生物殺劑於 39.8 份水內，並加入 48 份 UVA1。
。獲得一種貯存安定性之分散液(黏度 0.8Pas)。

實施例 4

用相同方法混合：

10 份聚二醇

6 份分散劑混合物 M2

1.0 份油酸和

0.2 份一種生物殺劑於 39.8 份水中，並加入 48 份 UVA3。
。獲得一種貯存安定性之分散液(黏度 0.2Pas)。

實施例 5

用相同方法混合：

5 份聚二醇

6 份分散劑混合物 M2

1.0 份油酸和

0.2 份一種生物殺劑於 39.8 份水中，並加入 48 份 UVA3。
。獲得一種貯存安定性之分散液(黏度 0.2Pas)。

實施例 6

用相同方法混合：

5 份聚二醇

6 份分散劑混合物 M2

1.0 份油酸和

0.2 份一種生物殺劑 37.8 份水中，並加入 50 份 UVA4。
獲得一種貯存安定性之分散液(黏度 0.4Pas)。

實施例 7-28

用相當於實施例 3 或 5 之相同方法混合：

5 份聚二醇

6 份分散劑混合物 M2

1.0 份油酸和

0.2 份一種生物殺劑於
37.8 份水中，並加入
48 份如下之安定劑：

實施例 7 UVA5

實施例 8 UVA6

實施例 9	UVA7
實施例 10	UVA8
實施例 11	UVA9
實施例 12	UVA10
實施例 13	UVA11
實施例 14	UVA12
實施例 15	UVA13
實施例 16	UVA14
實施例 17	UVA15
實施例 18	UVA16
實施例 19	HALS1
實施例 20	HALS2
實施例 21	HALS3
實施例 22	HALS4
實施例 23	HALS5
實施例 24	HALS6
實施例 25	HALS7
實施例 26	UVA17
實施例 27	HALS4+ HALS8
實施例 28	HALS4+ HALS11

改良貯存安定性之試驗

依 DE-OS 3511924 實施例 1 和實施例 2 所製成之分散液之每一試樣，與前述實施例 22 或 27 之分散液試驗其在室溫與 50℃ 之相關貯存安定性。作為安定性之高低是依產品開始沉澱之時間而定：

	貯於室溫	貯於 50℃
DE-OS 3511924 實施例 1 (有效含量 32 重量 %)	8-9 週	6 週
實施例 22(有效含量 48 重量 %)	22 週	18-19 週
DE-OS 3511924 實施例 2 (有效含量 32 重量 %)	12 週	8-9 週
實施例 27(有效含量 48 重量 %)	24 週	20 週

加入一種生物殺劑所改良貯存安定性之試驗

重複實施例 1 至 6，但不含在配方內之生物殺劑組分(實施例 1a 至 6a)。

在室溫經過 6 個月貯存後檢驗菌和細菌之狀況。

所用測試系統為獲自 Biotest Diagnostics 公司之 GK-T/HS，其為可一面測定胚芽總數 TTC，另一面測定酵母和霉菌。各分散液慢慢滴上指示器面之兩面，使各面均被濕著，或用已消毒之接種環浸過分散液而予抹拭。接著封閉試管並置入在 30-35℃ 之增殖箱增殖 3-5 天。各指示器之評定是依每一包裝所附指引比較而完成。若依規定增殖時間有高於 10^2 KBE/毫升 (KBE=生殖育成位 Kolnienbildende Einheiten)，則分散液產生強烈污染，對分散液寬廣之貯存安定性有強烈的負面影響(分散劑之分解)。

有 生 物 殺 劑	K B E	無 生 物 殺 劑	K B E
實 施 例 1	$<10^2$	實 施 例 1 a	$\geq 10^5$
實 施 例 2	$<10^2$	實 施 例 2 a	$>10^4$
實 施 例 3	$<10^2$	實 施 例 3 a	$>10^3$
實 施 例 4	$<10^2$	實 施 例 4 a	$>10^3$
實 施 例 5	$<10^2$	實 施 例 5 a	$>10^4$
實 施 例 6	$<10^2$	實 施 例 6 a	$>10^3$

應 用 例

一種以水為基質之樹脂系統，由苯乙烯改質之丙烯酸酯乳液依以下方法製法：

一種由：

106.0 份丁二醇和

132.1 份去礦物質水所組成之混合物，在妥適攪拌中，緩慢加至

761.9 份 Teilen Neocryl®XK-62(Avecia)內

此系統在進一步檢驗中被用作基本材料以供在實施例中用作所稱之分散液試驗，例如關於澄清溶解性，其係使有良好的相容性和分佈。

將所已安定化之「清漆」用醫用抹布(膜寬 80 毫米)，以濕膜厚 100 微米，佈於高透明度之聚酯膜片及/或暗黑著色之 LENETA 圖片上，於通空氣之爐內在 50℃ 和 80℃ 烘乾。接著判定聚酯膜片之透明性，LENETA 圖片逐漸顯現花紋，是在清漆中所得不滿意或滿意的指標。

在一種水性 (ZK-PUR(二成分 PU)透明清漆於 OEM 用途中之應用

多元醇成分依如下組分組成：

Bayhydrol®VP LS 2271	28.33	(Bayer)
Bayhydrol®VP LS	31.03	(Bayer)
Byk®345 如交貨形狀	0.29	(Byk Chemie)
Byk®333 25%水液	0.28	(Byk Chemie)
蒸餾水	12.86	

多元醇成分用手或快攪機 (1000rpm) 攪拌。各組分之混合應依預定之順序執行。

硬化劑成分

Desmodur®N 3600	17.28	(Bayer)
丁二醇乙酸酯 / Solvesso®100(1:1)	7.33	(Exxon Mobile)

在各實施例所述之分散液，在與硬化劑成分混合之前，先加於多元醇成分。因此，與硬化劑成分之混合，最早在多元醇成分製備後 12 小時完成。多元醇成分與硬化劑成分之混合完成於二步驟：

- 1) 用手攪拌各成分製成前乳液，或
- 2) 用實驗室攪拌機

最後之混合是用噴射分散法於 50 巴完成 (例如無空氣泵 Merkur 060.020-DPF, Fa. Walther/Wuppertal)，或藉用一種分散機 (在 2000rpm，5 分鐘) 完成。

利用加入液態 HALS-安定劑於丁二醇基料中成為清漆溶液：

Tinuvin®292(Ciba)

短時間後強烈膠化

Sanduvor®3052(Clariant)

短時間後強烈膠化

在一種柔質清漆中之應用

柔質清漆製成如下：

項次	原 材 料	用 量	說 明
1	CUR 21	54.7	膠 合 劑 (Alberdingk-Boley)
2	Byk 024	0.60	除 泡 劑
3	Dow Corning 67	0.40	濕 著 劑 (Dow Corning)
4	Byk 044	0.20	除 泡 劑
5	Worlée-Pol 1181/03	5.00	聚 酯 (Worlée)
6a	丁 二 醇 *	3.50	溶 劑 (BASF)
6b	水 *	30.00	溶 劑
7	Acematt TS-100	1.50	去 亮 光 劑 (Degussa)
8	DS×1514	0.10	流 阻 添 加 劑 (Cognis)
9	Colanyl 黑 N230	4.00	流 阻 添 加 劑 (Clariant)
		100.00	顏 料 製 劑

*=加入前混合！

於此清漆加入 0.5 重量%之上述分散液。用醫用抹布(膜寬 80 毫米)，以濕膜厚度 100 微米，將如此安定化之「清漆」塗佈於高透明性之聚酯膜片上，並在室溫和在 50℃ 乾燥於空氣流通爐內。繼在聚酯膜片上檢驗透明性。

(五)圖式簡單說明

無

伍、中文發明摘要：

耐光劑或其與抗氧化劑之混合物之一種高濃度、貯存安定之水性分散液，具有多於 47 重量 % 之活性物質含量，且含有至少一種作為分散劑用之非離子性濕著劑和作為溶解助劑用之聚二醇，以及 0.2 至 5 重量 % 之作為流動改良劑用之油酸。其他組成可為陰離子濕著劑和生物殺劑。

本發明之分散液可簡易地加入至清漆料中，例如可加入至水性分散液、水性乳液或一種以可交聯之酸醇樹脂、丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、或氨基甲酸酯樹脂等為主之膠合劑之水性溶液中。

陸、英文發明摘要：

High-concentrated storage-stable aqueous dispersions of a light-protection medium or a mixture of a light-protection medium and an antioxidant, with an active substance content of more than 47 Wt.%, contain at least a non-ionic wetting agent as dispersant and a polyglycol as solutizer, as well as 0.2 to 5 Wt.% oleic acid as flow-improver. Other components can be anionic wetting agent and biocide.

The dispersions in this invention can be easily added into lacquer substances, for example, an aqueous dispersion, an aqueous emulsion or an aqueous solution of a bonding agent on the basis of cross-linkable alkyd resin, acryl resin, polyester resin or polyurethane resin.

拾、申請專利範圍：

1. 一種耐光劑或其與抗氧化劑之混合物之高濃度、貯存安定之水性分散液，其特徵為其具有多於 47 重量 % 之活性物質含量，且含有至少一種作為分散劑用之非離子性濕著劑；和一種作為溶解助劑用之聚二醇；以及 0.2 至 5 重量 % 之作為流動改良劑用之油酸。
2. 如申請專利範圍第 1 項之水性分散液，其中耐光劑或其與抗氧化劑之混合物具有至少為 35°C 之熔點。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之水性分散液，其中計有 47-57 重量 % 之活性物質含量。
4. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之水性分散液，其中具有自 0.01 至 2 巴斯噶·秒 (Pa·s) 之黏度。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之水性分散液，其中除了非離子性濕著劑外，另含有一種陰離子性濕著劑。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之水性分散液，其中該活性物質具有 $D_{50} < 5$ 微米之粒度，較佳是 $D_{50} = 0.5 - 2$ 微米，且 $D_{90} < 3.5$ 微米。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之水性分散液，其中在 50°C 具有高於 4 星期之貯存安定性。
8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之水性分散液，其中含有作為其他成分之一種生物殺劑。
9. 如申請專利範圍第 1 至 7 項之水性分散液，其中含有：
47-54 重量 % 之活性物質，

5-10 重量 %之濕著劑(作為分散劑)，

5-10 重量 %之聚二醇(作為溶解助劑)，

0.2-3 重量 %之油酸(作為流動改良劑)，

<1 重量 %之生物殺劑，於

30-40 重量 %之水中。

10.一種改良由耐光劑或其與抗氧化劑之混合物所形成之水性分散液之貯存安定性之方法，其特徵為在第一步驟中使一種分散劑及/或其他添加劑與油酸相混合；並在第二步驟中加入耐光劑或其與抗氧化劑之混合物，其形式是一種粉末、固體或顆粒狀，然後在油酸，分散劑和多元醇存在時，使其他添加劑分散。

11.如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之水性分散液之用途，其係用於清漆料之製造。

12.一種清漆料，為水性分散之形式，含有如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之水性分散液，和一種水性分散液、水性乳液或一種以可交聯之酸醇樹脂、丙烯酸樹脂、聚酯纖維或聚氨基甲酸酯樹脂等為主之膠合劑之水性溶液。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：