

發明專利說明書

200408682

(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：

92123922

※ 申請日期：

P2-P. 2f

※IPC 分類：

C09B31/02

壹、發明名稱：(中文/英文)

製造有色塑膠或聚合性有色粒子之方法

METHOD OF PRODUCING COLOURED PLASTICS OR POLYMERIC COLOUR
PARTICLES

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

瑞士商·席巴特製品化學股份有限公司/CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

代表人：(中文/英文)

1. 尼可利·柯克/NICOLE KERKER

2. 漢斯-彼得·威特林/HANS-PETER WITTLIN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士貝斯爾·克里貝克街 141 號/Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, Switzerland

國籍：(中文/英文)

瑞士/Switzerland

參、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

艾恩·克里斯汀森/Ian Christensen

住居所地址：(中文/英文)

澳洲維多利亞艾夏姆·約克街 29 號

29 York Street, Eltham, Victoria, 3095, Australia

國籍：(中文/英文)

澳洲/Australia

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. 瑞 士；2002,08,30；2002 1483/02

2.

3.

4.

5.

☐ 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：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關於一種製造有色塑膠或聚合性有色粒子之方法。

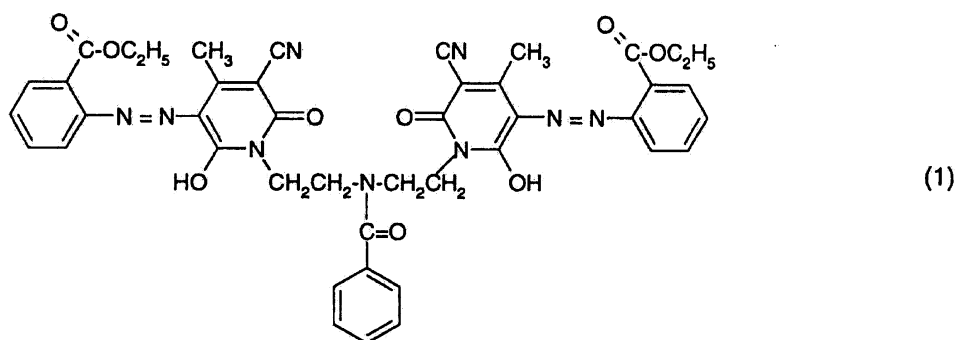
5 【先前技術】

染劑以及在有色塑膠及聚合性粒子的使用係為已知。然而已發現已知的染劑用於染色塑膠整體上無法完全符合日漸增加的需求，特別是有關於耐光性的特性。因此，有新染色方法的需要，該方法整體上所產生的著色可具有高色澤強度且特別具有耐光性及高溫耐光性，以及表現全面良好的耐性特性。

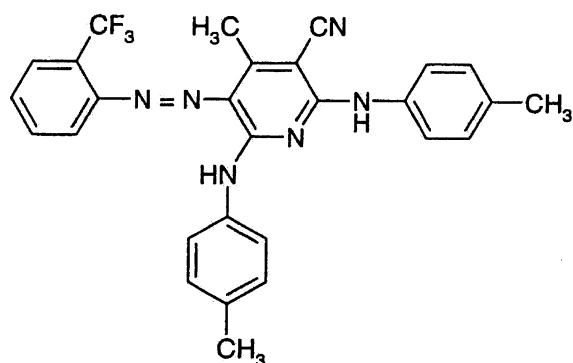
【發明內容】

令人驚訝的是，經發現依據本發明的方法大體上已符合上述標準。

15 因此，本發明有關於製造有色塑膠或聚合性有色粒子的方法，其中係利用下述化學式的染劑：



併用以下化學式的染劑：



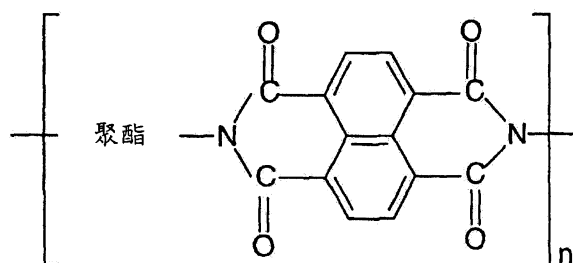
(2)

及UV吸收劑，以及

任擇的其他染劑。

- 與塑膠或聚合性粒子摻合使之著色的染劑用量可在一大範圍內變化，取決於所需色度的程度，一般而言，以欲染色之材料的重量計，0.001至5重量%、特別是0.01至2重量%、更特別是0.03至0.5重量%的染劑用量，經證實為有效。

- 適用於本發明之方法的UV吸收劑特別包括 2-(2'-羥苯基)苯並三唑、2-羥二苯基酮、經取代或未經取代之苯甲酸的酯類、丙烯酸酯、草醯胺、2-(2-羥苯基)-1,3,5-三嗪、間苯二酚及甲脒的單苯甲酸鹽，以及同樣在25°C具有1200至1400，較佳為1300至1350之比重之下列化學式的聚酯UV吸收劑：



(3)

- 就2-(2'-羥苯基)苯並三唑的種類，例如，可為以下所述：2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑、2-(3',5'-二-t-丁基-2'-羥苯基)苯並三唑、2-(5'-t-丁基-2'-羥苯基)苯並三唑、2-(2'-

- 羥基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯並三唑、2-(3',5'-二-t-
 丁基-2'-羥苯基)-5-氯苯並三唑、2-(3'-t-丁基-2'-羥基-5'-甲基
 苯基)-5-氯苯並三唑、2-(3'-sec-丁基-5'-t-丁基-2'-羥苯基)苯
 並三唑、2-(2'-羥基-4'-辛基羥苯基)苯並三唑、2-(3',5'-二-t-
 5 戊基-2'-羥苯基)苯並三唑、2-(3',5'-雙(α,α -二甲基苯甲基)-2'-
 羥苯基)苯並三唑、2-(3'-t-丁基-2'-羥基-5'-(2-辛基氧羰基乙
 基)苯基)-5-氯苯並三唑、2-(3'-t-丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)
 羰基乙基]-2'-羥苯基)-5-氯苯並三唑、2-(3'-t-丁基-2'-羥基
 -5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯並三唑、2-(3'-t-丁基
 10 -2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑、2-(3'-t-丁基
 -2'-羥基-5'-(2-辛基氧羰基乙基)苯基)苯並三唑、2-(3'-t-丁基
 -5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羥苯基)苯並三唑、2-(3'-
 十二烷基-2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑、2-(3'-t-丁基-2'-
 羥-5'-(2-異-辛基氧羰基乙基)苯基)苯並三唑、2,2'-亞甲基-
 15 雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯並三唑-2-基酚]; 2-[3'-t-丁基
 -5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羥苯基]-2H-苯並三唑與聚乙二

醇300之轉酯化作用產物； $\left[\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_2$ ，

- 其中R=3'-t-丁基-4'-羥基-5'-2H-苯並三唑-2-基苯基、2-[2'-
 羥基-3'-(α,α -二甲基苯甲基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]苯
 20 並三唑；以及2-[2'-羥基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α,α -二甲基
 苯甲基)苯基]苯並三唑。

就2-羥二苯基酮的種類，例如，可為以下所述：4-羥基、
 4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、

4,2',4'-三羥基以及2'-羥基-4,4'-二甲氧基之衍生物。

就2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三嗪的種類，例如，可為以下所述：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、
 5 2-(2,4-二苯基羥基)-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-4-三癸基氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-丁基氧丙基氧)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-辛基氧丙基氧)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(癸基十二烷基氧/三癸基氧-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-癸基十二烷基氧丙基氧)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)-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，以及2-(2-羥基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪。

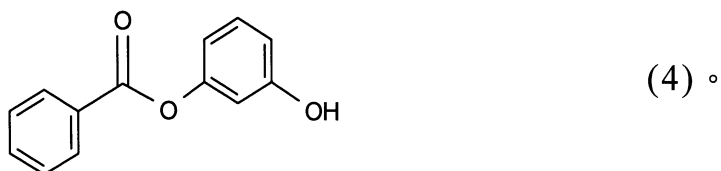
20 就草醯胺的種類，例如，可為以下所述：4,4'-二辛基氧草醯二胺苯、2,2'-二乙氧草醯二胺苯、2,2'-二辛基氧-5,5'-二-t-丁草醯二胺苯、2,2'-二癸基十二烷基氧-5,5'-二-t-丁草醯二胺苯、2-乙氧-2'-乙基草醯二胺苯、N,N'-雙(3-二甲基胺丙基)草醯胺、2-乙氧-5-t-丁基-2'-乙基草醯二胺苯，以及上

述與2-乙氧-2'-乙基-5,4'-二-t-丁草醯二胺苯之混合物、o-及p-經二取代之乙氧甲氧基草醯二胺苯的混合物，以及o-及p-乙氧經二取代之草醯二胺苯。

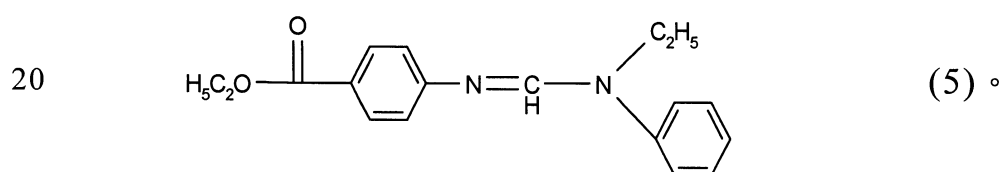
就經取代或未經取代之苯甲酸的種類，例如，可為以下所述：4-t-丁基-苯基柳酸鹽、苯基柳酸鹽、辛基苯基柳酸鹽、二苯甲醯基間苯二酚、雙(4-t-丁基苯甲醯基)間苯二酚、苯甲醯基間苯二酚、2,4-二-t-丁基苯基3,5-二-t-丁基-4-羥基苯甲酸鹽、己癸基3,5-二-t-丁基-4-羥基苯甲酸鹽、辛癸基3,5-二-t-丁基-4-羥基苯甲酸鹽以及2-甲基-4,6-二-t-丁基苯基3,5-二-t-丁基-4-羥基苯甲酸鹽。

就丙烯酸酯的種類，例如，可為以下所述：乙基- α -氰基- β , β -二苯基丙醯酸酯、異辛基- α -氰基- β , β -二苯基丙醯酸酯、甲基- α -甲氧基羰基肉桂酸鹽、甲基- α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸鹽、丁基- α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸鹽、甲基- α -甲氧基羰基-p-甲氧基肉桂酸鹽以及N-(β -甲氧基羰基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氮吡啶。

間苯二酚單苯甲酸鹽，例如，為下式之化合物：



甲脒，例如，為下式之化合物：



亦可用於組合物的UV吸收劑包含活性次甲基化合物，例如未經取代或經取代之丙二醯酯，如US-A-6 207 740、WO-A-02/14418、EP-A-0 350 386、US-A-4 661 566、US-A-4 749 772及EP-A-0 272 692所述。

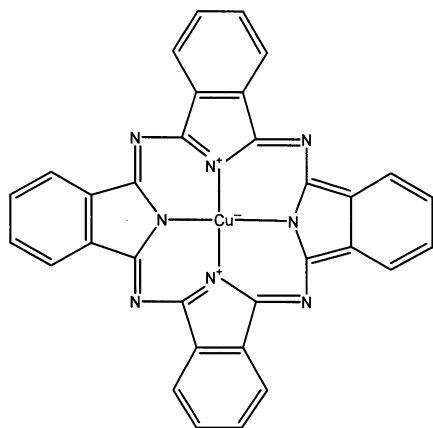
- 5 UV吸收劑的量可在一大範圍之內變化；以所用之塑膠或聚合性粒子的重量計，UV吸收劑的量較佳從0.01至1.0重量%，特別為0.02至0.6重量%，且更特別為0.05至0.4重量%。

化學式(1)至(5)之化合物係為已知，且可由本身已知的方法來製備。

- 10 依據本發明之製造有色塑膠或聚合性有色粒子的方法係由如以下步驟予以實施：利用滾筒磨粉機或混合或磨碎裝置混合這些基質、化學式(1)及(2)的染劑以及一UV吸收劑，結果為染劑與該UV吸收劑係溶解或均勻分散於高分子重量的材料中。該染劑及UV吸收劑的摻合物可同時地或依
15 序地且由所欲選擇之添加的順序來達成。

化學式(1)及(2)的染劑亦可併用其他的染劑。

與化學式(1)及(2)之染劑併用的較佳之染劑其化學式如下：



(6)。

經染劑及UV吸收劑摻合併用之高分子量有機材料接著利用本身已知的方法來生產，例如輪壓、壓縮模塑、擠壓、塗覆、旋壓、澆灌或噴射模塑，結果為該經染色的材料獲得最終的形狀。

- 5 該染劑以及該UV吸收劑的摻合物亦可在實際生產步驟之前立刻產生，例如連續且同時地提供以下者：粉末狀染劑、粉末狀及顆粒狀或粉狀的UV吸收劑、高分子量的有機材料以及任擇之額外的成分，例如直接投入擠壓機的進料區的添加物，其混合在加工前才發生。然而，一般而言，
- 10 較佳係將染劑及UV吸收劑預先混入高分子量的有機材料中，因為可獲得一致染色的產品。

為了非固定形狀的物件或降低其脆性，在成形之前常常將稱之為塑膠黏土的物質添加至高分子量的化合物中。可利用之塑膠黏土諸如磷酸、苯二甲酸或癸二酸的酯類。

- 15 在本發明的方法中，在著色劑的併入之前或之後，該塑膠黏土可合併於聚合物中。更可能的是，為了獲得不同的色度，亦可加至除了化學式(1)及(2)之染劑以外的高分子量有機物質，另外任意量的染劑或其他著色劑可任意的連同其他的添加劑來添加，如填充劑或乾燥劑。

- 20 較佳係給這些熱塑性塑膠著色，特別是以顆粒或模注的方式來達成。諸如用於固體或液體物質的容器，例如瓶子，特別是用於飲料的容器及瓶子，飲料較佳為啤酒。較佳可依據本發明來染色的高分子有機材料一般為具有介電常數 ≥ 2.5 的聚合物，特別是聚酯、聚碳酸酯(PC)、苯乙烯聚

苯乙烯(PS)、聚甲基甲基丙烯酸酯(PMMA)、聚烯胺、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯/丙烯腈(SAN)以及丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)。

較佳的例示為提供聚酯以及聚烯胺。更佳為線性芳香族聚酯，其可由對苯二甲酸與二醇，特別是乙二醇的聚縮合反應來獲得，或是對苯二甲酸與1,4-雙(羥基羥甲基)環己烷的聚縮合產物，如對苯二甲酸聚乙酯(PET)、苯二甲酸聚乙酯(PEN)或聚對苯二甲酸丁酯(PBTP)；亦可為聚碳酸酯，例如來自於 α,α -二甲基-4,4-二羥基-二苯化甲烷以及氯化碳醯，或以聚氯乙烷為主的聚合物及聚烯胺為主的聚合物，如聚烯胺6或聚烯胺6.6。

較佳地，化學式(1)及(2)的染劑係用於對苯二甲酸聚乙酯(PET)或苯二甲酸聚乙酯(PEN)所製成的有色啤酒瓶，亦可用於已生產但須著色的啤酒瓶，例如以噴霧或施用這些染劑或包含這些染劑及UV吸收劑的混合物在瓶子上。

以上所述的材料，特別是利用本發明的方法所染色的聚酯，具有非常好的不退色特性的水準以及色澤上的較強色度，特別是良好的不退色耐光性以及高溫不退色耐光性。

本發明亦有關於化學式(1)及(2)的染劑以及UV吸收劑的組合，在塑膠或可聚合顆粒之染色的用途。

本發明進一步有關於總體上藉由上述方法來染色的塑膠。

以下實施例作為本發明的說明。除非另有指定，份量

係以重量計，且百分比為重量百分比。溫度以攝氏計之。
重量份量及容積分量之間的關係與公克及立方公分之間的關係相同。

【實施方式】

5 較佳實施例之詳細說明

實施例1：

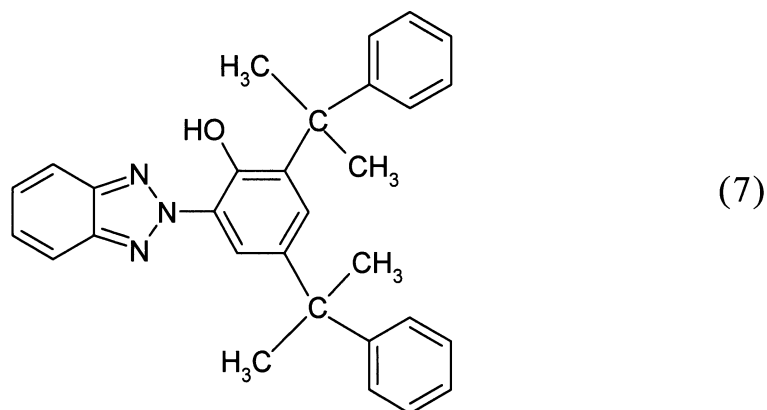
1200.00g的聚酯顆粒(PET Arnite D04-300, DSM)預先在130°C乾燥4小時，接著與以下物質均勻混合：

0.16g的化學式(1)染劑；

10 0.22g的化學式(2)染劑；

以及

2.4g的UV吸收劑，化學式如下：



以60轉數/秒速度在一滾筒混合裝置中混合15分鐘。

15 均勻的混合在最高為275°C的溫度從一具有六個加熱區的擠壓機(25 mm雙螺旋，購自Collin, D-85560 Ebersberg)中擠出，接著以水冷卻，在細碎機(Turb Etuve TE 25，購自MAPAG AG, CH-3001 Bern)中成為顆粒狀，接著在130°C乾燥4小時。

顏色為黃棕色的聚酯顆粒具有良好的全面不退色特性，特別是可獲得極佳的不退色耐光性以及高溫不退色耐光性。

實施例2：

- 5 1200.00g的聚酯顆粒(PET Arnite D04-300, DSM) 預先在130°C 乾燥4小時，接著與以下物質均勻混合：

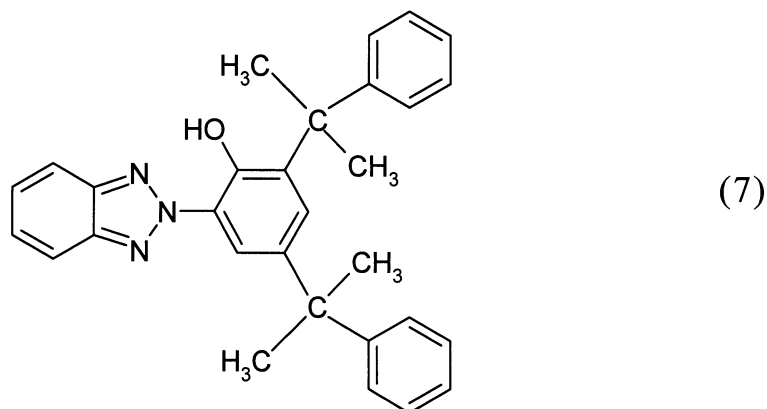
0.12g的化學式(1)染劑；

0.18g的化學式(2)染劑；

0.15g的化學式(6)染劑；

10 以及

2.4g的UV吸收劑，化學式如下：



以60轉數/秒速度在一滾筒混合裝置中混合15分鐘。

- 15 均勻的混合在最高為275°C 的溫度從一具有六個加熱區的擠壓機(25 mm雙螺旋，購自Collin, D-85560 Ebersberg)中擠出，接著以水冷卻，在細碎機(Turb Etuve TE 25，購自MAPAG AG, CH-3001 Bern)中成為顆粒狀，接著在130°C 乾燥4小時。

綠色的聚酯顆粒具有良好的全面不退色特性，特別是可獲得極佳的不退色耐光性以及高溫不退色耐光性。

【圖式簡單說明】

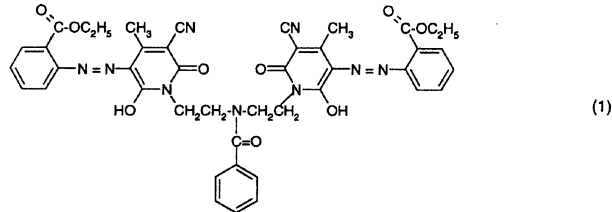
(無)

5 **【圖式之主要元件代表符號表】**

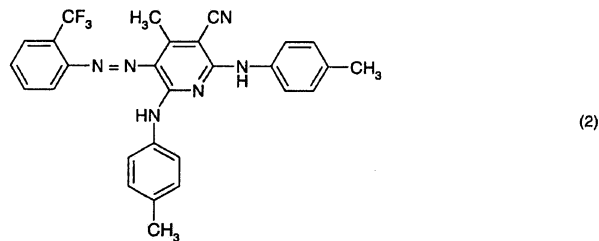
(無)

伍、中文發明摘要：

本發明有關於一種製造有色塑膠或聚合性有色粒子之方法，係利用以下化學式之染劑：



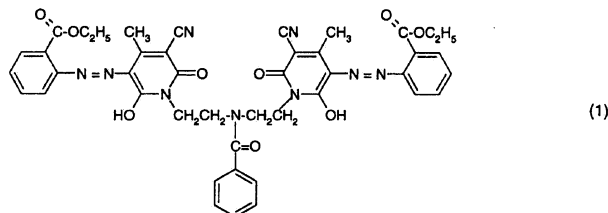
併用以下化學式之染劑：



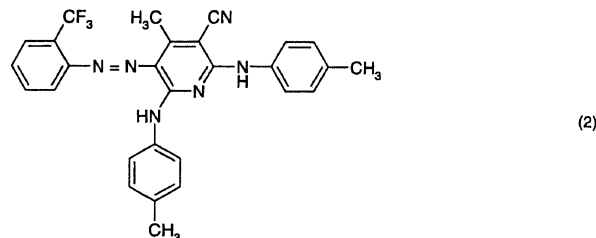
以及UV吸收劑，以及其他任擇的染劑，特別是用於苯二甲酸聚乙烯酯(PET)所製成之啤酒瓶的染色。

陸、英文發明摘要：

The present invention relates to a method of producing coloured plastics or polymeric colour particles, in which there is used the dye of formula



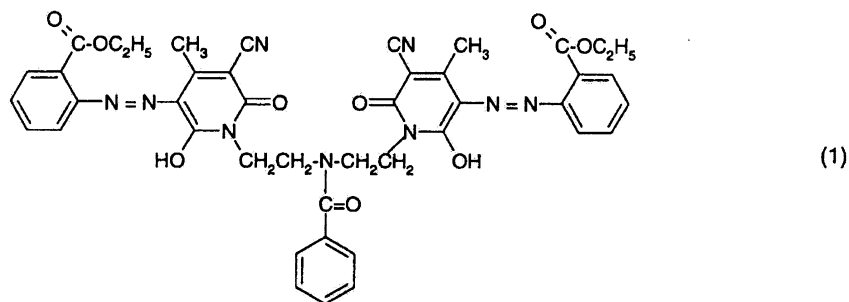
together with the dye of formula



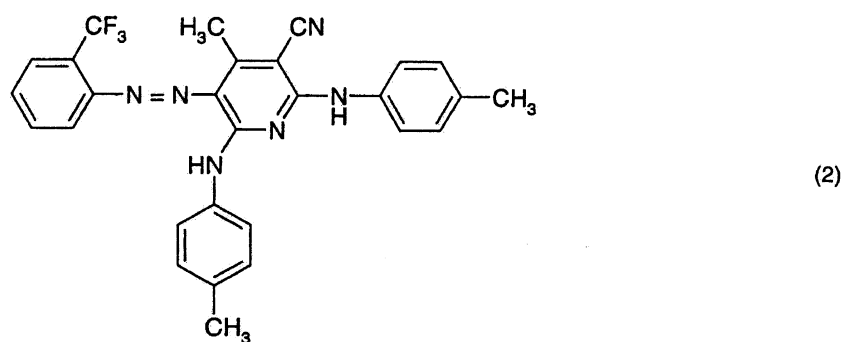
and a UV absorber and, optionally, further dyes, especially in the colouring of beer bottles of polyethylene terephthalate (PET).

拾、申請專利範圍：

1. 一種製造有色塑膠或聚合性有色粒子之方法，其中係利用下述化學式的染劑：



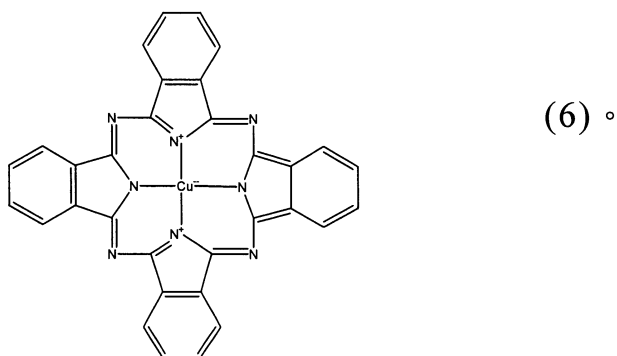
- 5 併用以下化學式的染劑：



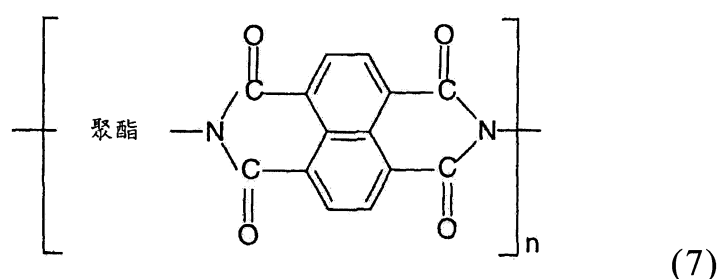
以及UV吸收劑，

以及其他任擇的染劑。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中所利用的除了化學式(1)及化學式(2)的染劑以外，還有以下化學式的染劑：

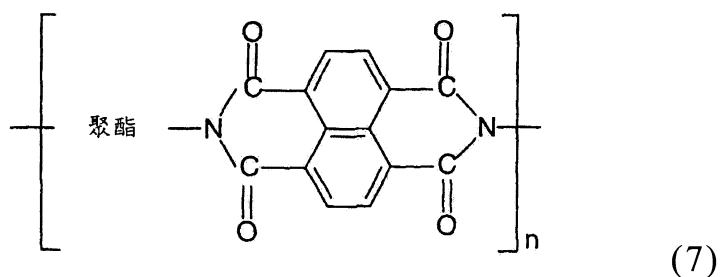


3. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中利用的作為UV吸收劑者，係選自以下的種類：2-(2'-羥苯基)苯並三唑、2-羥二苯基酮、經取代或未經取代之苯甲酸的酯類、丙烯酸酯、草醯胺、2-(2-羥苯基)-1,3,5-三嗪、間苯二酚的單苯甲酸鹽、甲脒、或下列化學式的聚酯UV吸收劑：



該聚酯UV吸收劑具有從1200至1400的比重，較佳地在25°C為1300至1350。

4. 一種染劑組合在塑膠或可聚合顆粒之染色的用途，該染劑組合係申請專利範圍第1項所述之化學式(1)及(2)的染劑以及UV吸收劑的組合。
5. 一種染劑組合在塑膠或可聚合顆粒之染色的用途，該染劑組合係申請專利範圍第2項所述之化學式(1)、(2)及(6)的染劑以及UV吸收劑的組合。
6. 如申請專利範圍第4或5項所述之用途，其中利用的作為UV吸收劑者，係選自以下的種類：2-(2'-羥苯基)苯並三唑、2-羥二苯基酮、經取代或未經取代之苯甲酸的酯類、丙烯酸酯、草醯胺、2-(2-羥苯基)-1,3,5-三嗪、間苯二酚的單苯甲酸鹽、甲脒、或下列化學式的聚酯UV吸收劑：



該聚酯UV吸收劑具有從1200至1400的比重，較佳地在25°C為1300至1350。

7. 一種染劑組合的用途，該染劑組合係如申請專利範圍第4至6項中任一項所述之染劑組合，用於苯二甲酸聚乙
- 5 酯(PET)所製成之啤酒瓶的染色。
8. 一種染劑組合的用途，該染劑組合係如申請專利範圍第4至6項中任一項所述之染劑組合，用於苯二甲酸聚乙
- 酯(PEN)所製成之啤酒瓶的染色。
- 10 9. 一種塑膠或可聚合顆粒，其係由如申請專利範圍第4至6項中任一項所述之染劑組合所染色。
10. 一種由苯二甲酸聚乙酯(PET)所製成之啤酒瓶，其係由如申請專利範圍第4至6項中任一項所述之染劑組合所染色。
- 15 11. 一種由苯二甲酸聚乙酯(PEN)所製成之啤酒瓶，其係由如申請專利範圍第4至6項中任一項所述之染劑組合所染色。

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：

(無)