



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I574985 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：101147418

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 14 日

(51)Int. Cl. : C08G59/18 (2006.01)

B05D5/00 (2006.01)

B32B27/28 (2006.01)

(30)優先權：2011/12/15 美國

61/576,055

(71)申請人：太陽化學公司(美國) SUN CHEMICAL CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：懷特 麥可 WHITE, MICHAEL (US)；羅森 裘西 ROSEN, JOSIE (US)；休特蘭

菲利普 SCHOTTLAND, PHILIPPE (FR)；亞裘里歐 瑞夫 ARCURIO, RALPH

(US)

(74)代理人：王彥評；丁國隆

(56)參考文獻：

TW 500781

審查人員：趙偉志

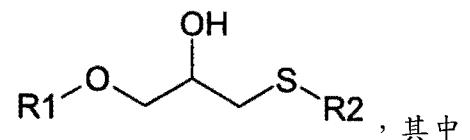
申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

經硫化物延伸的環氧樹脂及其作為障蔽塗層的應用

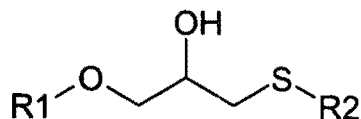
SULFIDE EXTENDED EPOXY RESINS AND BARRIER COATINGS APPLICATIONS THEREOF

(57)摘要



本發明提供一種氧障蔽塗層組成物，其包括下式的化合物： $\text{R1-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-S-R2}$ ，其中 R1 為烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基，其中烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基係經一個或以上的環氧丙基取代，R1 之烷基進一步地經一個或以上的 OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚、或其組合取代，且 R1 之環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基視情況係經一個或以上的烷基、OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚、或其組合取代，及 R2 為烷基、環烷基、芳基、或雜芳基，其中烷基、環烷基、芳基、或雜芳基係經一個或以上的硫醇基取代，且芳基、烷基芳基、烷基、環烷基、或雜芳基視情況係經一個或以上的烷基、OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚、或其組合取代。本發明亦提供降低氣體通過基材的穿透率之方法，該方法包括在基材上塗布在此提供的氣體障蔽塗層組成物，及將該氣體障蔽塗層組成物乾燥。

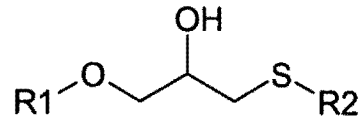
Provided is an oxygen barrier coating composition includes a resin including a compound of the



following formula:  $\text{R1-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-S-R2}$ , where R1 is an alkyl, cycloalkyl, aryl, alkyl aryl, glycol or polyol group, where the alkyl, cycloalkyl, aryl, alkyl aryl, glycol or polyol group is substituted with one or more glycidyl groups, the alkyl group of R1 is further substituted with one or more OH, cycloalkyl, aryl,

heteroaryl or glycidyl ethers or combinations thereof, and the cycloalkyl, aryl, alkyl aryl, glycol or polyol group of R1 optionally is substituted with one or more alkyl, OH, cycloalkyl, aryl, heteroaryl or glycidyl ethers or combinations thereof, and R2 is an alkyl, cycloalkyl, aryl or heteroaryl group, where the alkyl, cycloalkyl, aryl or heteroaryl group is substituted with one or more mercapto groups, and the aryl, alkyl aryl, alkyl, cycloalkyl or heteroaryl group optionally is substituted with one or more alkyl, OH, cycloalkyl, aryl, heteroaryl or glycidyl ethers or combinations thereof. Also provided are methods of reducing the transmission rate of a gas through a substrate, the method including applying the gas barrier coating composition provided herein on the substrate and drying the gas barrier coating composition.

特徵化學式：



公告本
-----

## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101147418

C08G 59/18 (2006.01)

※ 申請日：101.12.14

※ IPC 分類：

B05D 5/00 (2006.01)

B32B 2758 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

經硫化物延伸的環氧樹脂及其作為障蔽塗層的應用  
SULFIDE EXTENDED EPOXY RESINS AND BARRIER  
COATINGS APPLICATIONS THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明提供一種氧障蔽塗層組成物，其包括下式的

化合物：
$$\text{R1-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-S-R2}$$
，其中 R1 為烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基，其中烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基係經一個或以上的環氧丙基取代，R1 之烷基進一步地經一個或以上的 OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚、或其組合取代，且 R1 之環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基視情況係經一個或以上的烷基、OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚、或其組合取代，及 R2 為烷基、環烷基、芳基、或雜芳基，其中烷基、環烷基、芳基、或雜芳基係經一個或以上的硫醇基取代，且芳基、烷基芳基、烷基、環烷基、或雜芳基視情況係經一個或以上的烷基、OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚、或其組合取代。本發明亦提供降低氣體通過基材的穿透率之方法，該方法包括在基材上塗布在此提供的氣體障蔽塗層組成物，及將該氣體障蔽塗層組成物乾燥。

### 三、英文發明摘要：

Provided is an oxygen barrier coating composition includes a resin including a compound of the following

formula: 
$$\text{R1-O-CH(OH)-CH}_2\text{-S-R2}$$
, where R1 is an alkyl,

cycloalkyl, aryl, alkyl aryl, glycol or polyol group, where the alkyl, cycloalkyl, aryl, alkyl aryl, glycol or polyol group is substituted with one or more glycidyl groups, the

alkyl group of R1 is further substituted with one or more OH, cycloalkyl, aryl, heteroaryl or glycidyl ethers or combinations thereof, and the cycloalkyl, aryl, alkyl

aryl, glycol or polyol group of R1 optionally is substituted with one or more alkyl, OH, cycloalkyl, aryl, heteroaryl or glycidyl ethers or combinations thereof, and

R2 is an alkyl, cycloalkyl, aryl or heteroaryl group, where the alkyl, cycloalkyl, aryl or heteroaryl group is substituted with one or more mercapto groups, and the

aryl, alkyl aryl, alkyl, cycloalkyl or heteroaryl group optionally is substituted with one or more alkyl, OH, cycloalkyl, aryl, heteroaryl or glycidyl ethers or combinations thereof.

Also provided are methods of reducing the transmission rate of a gas through a substrate, the method including applying the gas barrier coating composition provided herein on the substrate and

drying the gas barrier coating composition.

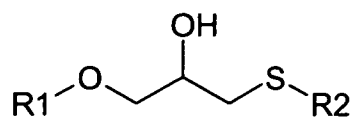
## 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

## 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明請求在 2011 年 12 月 15 日所提出的美國臨時申請案第 61/576,055 號之權益，其標的在此全部納入作為參考。

本發明關於一種氧障蔽塗層組成物，及一種製備該氧障蔽塗層組成物之方法。

### 【先前技術】

目前已知兩型聚合物產生良好的氧障蔽塗層。其為氯化聚合物及聚(乙烯醇)(PVA)或乙烯/乙烯醇共聚物(EVOH)。氯化聚合物(如聚氯亞乙烯(PVDC))所承受的法規壓力漸增，尤其是為了棄置而必須焚化由氯化聚合物所製造之膜時。因此希望以非氯化聚合物取代氯化聚合物。基於 PVA 或 EVOH 之聚合物及奈米複合物在低相對濕度產生氧障蔽性質，但是相對濕度高於 75% 則為高氧穿透率。此缺點使得在處於如美國南部之氣候時效果受限。

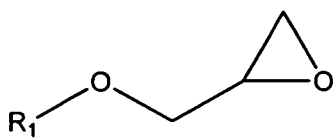
目前市面上尚無可產生良好的氧障蔽性，尤其是在相對濕度高於 75% 時，之高速連線的可印刷或可塗覆、非氯化、單成分透明障蔽塗層。現在需要發展在相對濕度高於 75% 時具有優良的氧障蔽性質，且所結合的氯化物不為高濃度之塗層組成物。這些樹脂產生溶劑系塗層，其可例如在凹版或凸版印刷機上，或甚至使用疊合機之塗覆站，以高速印刷。

### 【發明內容】

本發明之一種應用提供氣體障蔽塗層，尤其是氧障蔽塗層組成物，其包括在樹脂內含有至少一個  $\beta$ -羥基硫醚部分（或  $\beta$ -羥基硫醚鍵聯）之樹脂。該  $\beta$ -羥基硫醚鍵聯可藉由將多官能性環氧丙基醚以多官能性硫醇化合物反應而形成，其獲得含有由下式所表示的部分之樹

脂：
$$\text{R1}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R2}$$
，其中 R1 為視情況係經取代烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基，及 R2 為視情況係經取代芳基、烷基芳基、烷基、環烷基、或雜芳基。在 R1 中，烷基可視情況經一個或以上的 OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚、或其組合取代。在 R1 中，環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基可視情況經一個或以上的烷基、OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚、或其組合取代。在 R2 中，芳基、烷基芳基、烷基、環烷基、或雜芳基可視情況經一個或以上的烷基、OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚、或其組合取代。

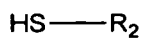
用以形成樹脂之  $\beta$ -羥基硫醚鍵聯的多官能性環氧丙基醚可為任何由以下結構所表示的多官能性芳香族或環脂肪族環氧丙基醚：



其中 R1 為視情況經取代烷基、環烷基、烷基芳基、或芳基。該視情況經取代烷基、環烷基、烷基芳基、與芳基可經一個或以上的環氧丙基醚取代。例如芳基、烷基芳

基或環烷基可經 2 至 15 個之間的環氧丙基醚取代，如 2 至 10 個之間的環氧丙基醚、或 2 至 5 個之間的環氧丙基醚。該視情況經取代芳基或環烷基可經 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、或 15 個環氧丙基醚取代。R1 之任何環氧丙基醚取代基均可與 R2 之硫醇取代基反應而形成一個或以上的  $\beta$ -羥基硫化物部分。在如此取代時，R1 之烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇取代基上的任何環氧丙基醚取代基均可與硫醇基反應。在某些情形，R1 取代基之端基包括硫醇基。在氧化性後處理時，此硫醇官能基可被部分或完全轉化成二硫化物基。

用以形成樹脂中  $\beta$ -羥基硫醚鍵聯之多官能性硫醇化合物可為任何由以下結構所表示的多官能性硫醇化合物：



其中 R2 為視情況經取代烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、或雜芳基。該視情況經取代烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、與雜芳基可經一個或以上的硫醇基取代。例如芳基、烷基芳基、烷基、環烷基、或雜芳基可經 2 至 16 個之間的硫醇基取代，如 2 至 10 個之間的硫醇基、或 2 至 5 個之間的硫醇基。該視情況經取代芳基、烷基芳基、烷基、環烷基、或雜芳基可經 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、或 16 個硫醇基取代。R2 之硫醇取代基及 R1 之環氧丙基醚取代基可進一步形成一個或以上的  $\beta$ -羥基硫化物部分。在如此取代時，R2 之烷

基、環烷基、芳基、烷基芳基、或雜芳基取代基上的任何環氧丙基醚取代基均可與硫醇基反應。在某些情形，R2 取代基之端基包括硫醇基。在氧化性後處理時，此硫醇官能基可被部分或完全轉化成二硫化物基。

在本發明之一些應用中，R1 為經 1 至 14 個環氧丙基醚取代之芳基。

在本發明之一些應用中，R2 為芳基或烷基芳基或雜芳基，該芳基、烷基芳基與雜芳基經 1 至 15 個硫醇基取代。

在本發明之一些應用中，乾燥的氣體障蔽塗層在 50% 或以上的相對濕度具有小於 50 cc/平方米-日之氣體穿透率。在一些應用中，該氣體障蔽塗層為氧障蔽塗層組成物，其為乾燥時在 50% 或以上的相對濕度具有約 0.05 cc/平方米-日至約 50 cc/平方米-日之氧穿透率。

在本發明之一些應用中，乾燥的塗層之氧穿透率在 50% 或以上的相對濕度為約 0.5 cc/平方米-日至約 25 cc/平方米-日。

在本發明之一些應用中，乾燥的塗層之氧穿透率在 50% 或以上的相對濕度為約 1 cc/平方米-日至約 15 cc/平方米-日。

在本發明之一些應用中，該氣體障蔽塗層之使用環境的相對濕度為 75%。

在本發明之一些應用中，該氧障蔽塗層組成物具有每平方米小於約 2 克之塗層重量。

在本發明之一些應用中，該氣體障蔽塗層為氧障蔽

塗層組成物，其以每平方米小於約 2 克之塗層重量在 75% 的相對濕度具有小於約 35 cc/平方米-日之氧穿透率。

在本發明之一些應用中，該氧障蔽塗層組成物以每平方米小於約 2 克之塗層重量在 75% 的相對濕度具有小於約 10 cc/平方米-日之氧穿透率。

在本發明之一些應用中， $\beta$ -羥基硫醚鍵聯為多官能性環氧丙基醚與多官能性硫醇化合物之反應產物。

在本發明之一些應用中，該多官能性環氧丙基醚選自 1-苯基-1,2-乙二醇二環氧丙基醚、1,2-苯二醇二環氧丙基醚（焦兒茶酚二環氧丙基醚）、1,3-苯二醇二環氧丙基醚（間苯二酚二環氧丙基醚）、1,4-苯二醇二環氧丙基醚、甲基兒茶酚二環氧丙基醚、三環氧丙基-對胺基酚、1,2-環己烷二羧酸二環氧丙酯、甲基間苯二酚二環氧丙基醚、1,2,4-苯三醇三環氧丙基醚、2-羥基苄醇二環氧丙基醚、3-羥基苄醇二環氧丙基醚、二環氧丙基鄰苯二甲醯基二酯、二環氧丙基對苯二甲醯基二酯、二環氧丙基間苯二甲醯基二酯、3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯、異三聚氰酸參(2,3-環氧基丙酯)、四苯醯基乙烷環氧丙基醚、Tetrad-X、間苯二甲基四環氧丙基胺、4,4'-亞甲雙(N,N-二環氧丙基苯胺)、4-羥基苄醇二環氧丙基醚、1,4-環己烷二甲醇二環氧丙基醚（順式/反式的混合物）、3,5-二羥基苄醇二環氧丙基醚、酚醛環氧樹脂、1,2-苯二甲醇二環氧丙基醚、1,3-苯二甲醇二環氧丙基醚、1,4-苯二甲醇二環氧丙基醚、參(4-羥基苯基)甲烷三環氧丙基醚、2-(2-羥基苯基)乙醇二環氧丙基醚、2-(3-

羥基苯基)乙醇二環氧丙基醚、2-(4-羥基苯基)乙醇二環氧丙基醚、2-苯基-1,2-丙二醇二環氧丙基醚、丙二醇二環氧丙基醚、PEG二環氧丙基醚、與聯苯基-4,4'-二環氧丙基醚。

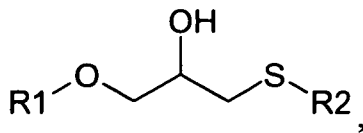
在本發明之一些應用中，該多官能性硫醇化合物選自2,5-二硫醇基-1,3,4-噻二唑、烷基2,5-二硫醇基-1,3,4-噻二唑、5,5-二硫醇雙(1,3,4-噻二唑-2(3H)-硫酮)、2-胺基-5-硫醇基-1,3,4-噻二唑、2-硫醇基-5-甲硫基-1,3,4-噻二唑、5-甲基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、二硫醇基噻二唑二聚物、1-甲基-2,3-二硫醇基苯、1,2-二硫醇基乙烷、三羥甲基丙烷三氫硫乙酸酯、新戊四醇四氫硫乙酸酯、二新戊四醇六氫硫乙酸酯、1,2-乙烷二硫醇、1,2-丙烷二硫醇、1,3-丙烷二硫醇、1,10-癸烷二硫醇、雙戊烯二硫醇、乙基環己基二硫醇、1,4-苯二硫醇、1,3-苯二硫醇、與1,2-苯二硫醇。

在本發明之一些應用中，該氧障蔽塗層組成物進一步包括著色劑、填料及延伸劑。

在本發明之一些應用中，該氧障蔽塗層組成物被塗布於食品、藥物或化妝品用之包裝。

本發明亦提供一種降低基材的氧穿透率之方法，該方法包括在基材上塗布在此所述的氧障蔽塗層組成物，及將該氧障蔽塗層組成物乾燥。該方法之步驟可包括測量在該基材上的乾燥氧障蔽塗層組成物之氧穿透率。

本發明亦提供一種製備氧障蔽塗層組成物之方法，其包括提供包括由下式所表示的部分之樹脂：



其中 R1 為經一個或以上的環氧丙基醚取代之視情況經取代烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基，其中烷基可視情況經一個或以上的 OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚、或其組合取代，且環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基可視情況經一個或以上的烷基、OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚、或其組合取代，及其中 R2 為經一個或以上的硫醇基取代之烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、或雜芳基，其中芳基、烷基芳基、烷基、環烷基、或雜芳基可視情況經一個或以上的烷基、OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚、或其組合取代，其中 R1 之環氧丙基醚取代基及 R2 之硫醇取代基可進一步形成一個或以上的  $\beta$ -羥基硫化物部分；將該樹脂塗布於基材；及將該樹脂乾燥而獲得氧障蔽塗層組成物。該製備氧障蔽塗層組成物之方法可進一步包括提供著色劑、填料及延伸劑的混合物，且將該混合物加入該樹脂。

應了解，以上的綜合說明及以下的詳細說明以及附圖均為例示性及解釋性，且意圖進一步解釋本發明。

### 【實施方式】

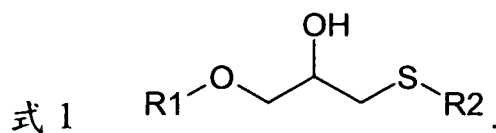
可作為氧障蔽塗層之環氧樹脂的實例在所屬技術領域為已知的。例如已知基於間苯二酚二環氧丙基醚 (RDGE) 之環氧樹脂。RDGE 可與胺類形成二成分系統。

可與二環氧丙基醚反應之硫醇化合物的實例相當

少，例如二硫醇基噻二唑(DMTD)。JP2011042620 (2010)號專利揭示將 1,6-己二醇二環氧丙基醚以 DMTD 反應作為表面處理化合物。US 5,274,102 (1993)號專利揭述甲基化環氧丙基與 DMTD 之反應產物作為大批潤滑劑組成物的一部分。硫醇化合物與芳香族或環脂肪族多官能性環氧化物（包括例如聯酚 A 二環氧丙基醚、聯酚 F 二環氧丙基醚、與間苯二酚環氧丙基醚）之反應極具利益。

本發明人已發現，包括基於多官能性芳香族環氧丙基醚與多官能性硫醇化合物（例如間苯二酚二環氧丙基醚與二硫醇基噻二唑）之樹脂的氣體障蔽塗層組成物，尤其是氧障蔽塗層組成物，可形成在 75% 的相對濕度氧穿透率比 EVOH 低至多 7 倍，且在 PVDC 中無結合氣之膜。

在一種應用中，該氧障蔽塗層組成物為一種樹脂，且該樹脂包括由下式 1 所表示的部分：



在式 1 中，R1 為視情況經取代烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基，且 R1 之烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基經一個或以上的環氧丙基醚取代。較佳為 R1 之烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基經 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、或 15 個環氧丙基醚取代。在 R1 中，烷基亦可視情況經一個或以上的 OH、環烷基、芳基、雜芳基、或環氧丙基醚、或其組合取代。在 R1 中，環烷基、

芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基可視情況經一個或以上的烷基、OH、環烷基、芳基、雜芳基、或環氧丙基醚、或其組合取代。R1 之任何環氧丙基醚取代基均可與 R2 之硫醇取代基反應而形成一個或以上的  $\beta$ -羥基硫化物部分。R1 之烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇取代基上的任何環氧丙基醚取代基均可與硫醇基反應。在某些情形，R1 取代基之端基包括硫醇基。在氧化性後處理時，此硫醇官能基可被部分或完全轉化成二硫化物基。

在式 1 中，R2 為視情況經取代烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、或雜芳基，且 R2 之烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、或雜芳基經一個或以上的硫醇基取代。較佳為 R2 之烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、或雜芳基經 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、或 16 個硫醇基取代。在 R2 中，芳基、烷基芳基、烷基、環烷基、或雜芳基亦可視情況經一個或以上的烷基、OH、環烷基、芳基、雜芳基、或環氧丙基醚、或其組合取代。R1 之環氧丙基醚取代基及 R2 之硫醇取代基可進一步形成一個或以上的  $\beta$ -羥基硫化物部分。R2 之烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、或雜芳基取代基上的任何環氧丙基醚取代基均可與硫醇基反應。在某些情形，R2 取代基之端基包括硫醇基。在氧化性後處理時，此硫醇官能基可被部分或完全轉化成二硫化物基。

在此所提供的氣體障蔽塗層組成物可為無鹵素。在一些應用中，在此所提供的氣體障蔽塗層組成物可包括

其他聚合物。在一些應用中，在此所提供的氣體障蔽塗層組成物可排除聚合物，如聚(乙烯醇)(PVA)或乙烯/乙烯醇共聚物(EVOH)、聚(甲基丙烯酸)(PMAA)，或氯化聚合物，如聚氯亞乙烯(PVDC)。

在此所提供的氣體障蔽塗層組成物可藉由將在此所提供的氣體障蔽塗層組成物乾燥而製造膜，因而用以減少氣體穿透。可減少其穿透之例示性氣體包括氧、氮及二氧化碳。在此所提供的氣體障蔽塗層組成物可用以防止氣體進入含有該氣體障蔽塗層組成物之包裝。在一些應用中可將該氣體障蔽塗層組成物塗布於包裝材料內部或包裝材料外部或兩者。在一些應用中可將該氣體障蔽塗層組成物用於將氣體，例如氮，保留在包裝內部，而將氧化或腐敗最小化。在一些應用中可將該氣體障蔽塗層組成物用於保留香味。其他的應用包括將該氣體障蔽塗層組成物塗布於包裝之外表面，而將氧進入包裝中最小化。

在此使用的烷基係指具有 1 至約 100 個碳原子之直鏈或分支鏈烴基。

在此使用的環烷基係指一般含有約 3 至約 50 個碳原子之範圍的環狀(即含環)烷基部分。

在此使用的芳基係指具有 5 至 50 個碳原子之範圍的芳香族基。

在此使用的術語「烷基芳基」係指經芳基取代之烷基。

在此使用的雜芳基係指含有一個或以上的雜原子

(例如 N、O、S 等) 作為環結構之一部分，且在環結構中總共具有 5 至 50 個原子 (即碳原子與雜原子) 之範圍的芳香族部分。

在此使用的有機基係指任何無關其官能基型式而在碳原子具有一個自由價之有機取代基，例如  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ 、 $\text{ClCH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-$ 。

在此使用的多元醇係指含有超過一個羥基 (OH) 之化合物。

式 1 之  $\beta$ -羥基硫化物部分或  $\beta$ -羥基硫醚鍵聯可為多官能性環氧丙基醚與多官能性硫醇化合物之反應產物。多官能性硫醇化合物可單獨地或以多官能性硫醇化合物的混合物而使用，亦可將多官能性硫醇化合物連同胺類或酚類一起使用。

該多官能性環氧丙基醚可為芳香族多元醇環氧丙基醚，其可單獨地或以任何組合而使用。芳香族多元醇環氧丙基醚可為例如 1-苯基-1,2-乙二醇二環氧丙基醚、1,2-苯二醇二環氧丙基醚 (焦兒茶酚二環氧丙基醚)、1,3-苯二醇二環氧丙基醚 (間苯二酚二環氧丙基醚)、1,4-苯二醇二環氧丙基醚、甲基兒茶酚二環氧丙基醚、甲基間苯二酚二環氧丙基醚、1,2,4-苯三醇三環氧丙基醚、2-羥基苄醇二環氧丙基醚、3-羥基苄醇二環氧丙基醚、4-羥基苄醇二環氧丙基醚、3,5-二羥基苄醇二環氧丙基醚、1,2-苯二甲醇二環氧丙基醚、1,3-苯二甲醇二環氧丙基醚、1,4-苯二甲醇二環氧丙基醚、2-(2-羥基苯基)乙醇二環氧丙基醚、2-(3-羥基苯基)乙醇二環氧丙基醚、2-(4-

羥基苯基)乙醇二環氧丙基醚、或 2-苯基-1,2-丙二醇二環氧丙基醚。

該多官能性環氧丙基醚亦可為酚醛多環氧丙基醚(酚醛樹脂之環氧丙基醚產物)。酚醛多環氧丙基醚可單獨地或以任何組合而使用。酚醛多環氧丙基醚可為例如甲醛-酚醛多環氧丙基醚、經甲醛取代酚醛多環氧丙基醚、甲醛-兒茶酚醛多環氧丙基醚、經甲醛取代兒茶酚醛多環氧丙基醚、甲醛-間苯二酚醛多環氧丙基醚、經甲醛取代間苯二酚醛多環氧丙基醚、甲醛-1,4-苯二醇酚醛多環氧丙基醚、經甲醛取代 1,4-苯二醇酚醛多環氧丙基醚、甲醛-1,2,4-苯三醇酚醛多環氧丙基醚、甲醛-聯酚 A 酚醛多環氧丙基醚、甲醛-聯酚 AP 酚醛多環氧丙基醚、甲醛-聯酚 F 酚醛多環氧丙基醚、甲醛-聯酚 M 酚醛多環氧丙基醚、甲醛-聯酚 P 酚醛多環氧丙基醚、甲醛-聯酚 S 酚醛多環氧丙基醚、或甲醛-聯酚 Z 酚醛多環氧丙基醚。

酚醛多環氧丙基醚可由醛及酚系化合物製造。用以製造酚醛樹脂之醛可為例如甲醛。用以製造酚醛樹脂之酚系化合物可為任何可以醛進行縮合反應之酚系化合物。酚系化合物可為例如酚、經取代酚、兒茶酚(焦兒茶酚)、經取代兒茶酚、間苯二酚、經取代間苯二酚、1,4-苯二醇、經取代 1,4-苯二醇、1,2,4-苯三醇、聯酚 A、聯酚 AP、聯酚 F、聯酚 M、聯酚 P、聯酚 S、聯酚 Z、或其任何組合。

在酚醛樹脂之經取代酚系化合物部分內，取代基較

佳為  $C_1$  至  $C_{20}$  有機基、 $C_1$  至  $C_{20}$  烴基、鹵素原子、或任何組合。

多官能性環氧丙基醚亦可為環狀多元醇環氧丙基醚，其可單獨地或以其任何組合而使用。環狀多元醇環氧丙基醚可為例如 1,2-環戊二醇二環氧丙基醚、1,3-環戊二醇二環氧丙基醚、1,2-環己二醇二環氧丙基醚、1,3-環己二醇二環氧丙基醚、1,4-環己二醇二環氧丙基醚、1,2-環己烷二甲醇二環氧丙基醚、1,4-環己烷二甲醇二環氧丙基醚、雙(4-羥基環己基)甲烷二環氧丙基醚、或 2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷二環氧丙基醚。

多官能性環氧丙基醚亦可為脂肪族多元醇環氧丙基醚，其可單獨地或以其任何組合而使用。脂肪族多元醇環氧丙基醚可為例如乙二醇二環氧丙基醚、二乙二醇二環氧丙基醚、三乙二醇二環氧丙基醚、四乙二醇二環氧丙基醚、三丙二醇二環氧丙基醚、分子量為 106 至 8500 的聚乙二醇之二環氧丙基醚、分子量為 400 至 2000 的聚乙二醇之二環氧丙基醚、1,2-丙二醇二環氧丙基醚、1,3-丙二醇二環氧丙基醚、1,2-丁二醇二環氧丙基醚、1,3-丁二醇二環氧丙基醚、1,4-丁二醇二環氧丙基醚、1,5-戊二醇二環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、1,2-己二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、1,2-環己二醇二環氧丙基醚、1,4-環己二醇二環氧丙基醚、1,2-辛二醇二環氧丙基醚、1,8-辛二醇二環氧丙基醚、1,2-癸二醇二環氧丙基醚、1,10-癸二醇二環氧丙基醚、甘油三環氧丙基醚、2,2-二羥甲基丙烷二環氧丙基醚、三羥

甲基乙烷三環氧丙基醚、三羥甲基丙烷二環氧丙基醚、新戊四醇四環氧丙基醚、二新戊四醇四環氧丙基醚、二新戊四醇六環氧丙基醚、山梨醇四環氧丙基醚、山梨醇六環氧丙基醚、1,2,4-丁三醇三環氧丙基醚、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇三環氧丙基醚、丙二醇二環氧丙基醚、PEG二環氧丙基醚、或其組合。脂肪族多元醇環氧丙基醚亦可為乙氧化物、丙氧化物之多環氧丙基醚，或多元醇或多元醇混合物的混合乙氧化物/丙氧化物之多環氧丙基醚。脂肪族多元醇環氧丙基醚亦可為每莫耳多元醇含有2至400莫耳的環氧乙烷的多元醇乙氧化物產物之多元醇環氧丙基醚。

在一些應用中，多官能性環氧丙基醚選自由以下所組成的群組：1-苯基-1,2-乙二醇二環氧丙基醚、1,2-苯二醇二環氧丙基醚（焦兒茶酚二環氧丙基醚）、1,3-苯二醇二環氧丙基醚（間苯二酚二環氧丙基醚）、1,4-苯二醇二環氧丙基醚、甲基兒茶酚二環氧丙基醚、三環氧丙基-對胺基酚、1,2-環己烷二羧酸二環氧丙酯、甲基間苯二酚環氧丙基醚、1,2,4-苯三醇三環氧丙基醚、2-羥基苻醇二環氧丙基醚、3-羥基苻醇二環氧丙基醚、二環氧丙基鄰苯二甲醯基二酯、二環氧丙基對苯二甲醯基二酯、二環氧丙基間苯二甲醯基二酯、3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯、異三聚氰酸參(2,3-環氧基丙酯)、四苯醯基乙烷環氧丙基醚、Tetrad-X®(N,N,N',N'-四環氧丙基間苯二甲基二胺)、間苯二甲基四環氧丙基胺、4,4'-亞甲雙(N,N-二環氧丙基苯胺)、4-羥基苻醇二

環氧丙基醚、1,4-環己烷二甲醇二環氧丙基醚（順式/反式的混合物）、3,5-二羥基苄醇二環氧丙基醚、酚醛環氧樹脂(CAS#: 158163-01-0)、1,2-苯二甲醇二環氧丙基醚、1,3-苯二甲醇二環氧丙基醚、1,4-苯二甲醇二環氧丙基醚、參(4-羥基苯基)甲烷三環氧丙基醚、2-(2-羥基苯基)乙醇二環氧丙基醚、2-(3-羥基苯基)乙醇二環氧丙基醚、2-(4-羥基苯基)乙醇二環氧丙基醚、2-苯基-1,2-丙二醇二環氧丙基醚、與聯苯基-4,4'-二環氧丙基醚。

在一些應用中，多官能性環氧丙基醚較佳為間苯二酚二環氧丙基醚。

多官能性硫醇化合物可為例如 2,5-二硫醇基-1,3,4-噻二唑、烷基 2,5-二硫醇基-1,3,4-噻二唑、5,5-二硫醇雙(1,3,4-噻二唑-2(3H)-硫酮)、2-胺基-5-硫醇基-1,3,4-噻二唑、2-硫醇基-5-甲硫基-1,3,4-噻二唑、5-甲基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、二硫醇基噻二唑二聚物（得自 Vanderbilt chemical 之 VanLube® 829）、1-甲基-2,3-二硫醇基苯、1,2-二硫醇基乙烷、三羥甲基丙烷三氫硫乙酸酯、新戊四醇四氫硫乙酸酯、二新戊四醇六氫硫乙酸酯、1,2-乙烷二硫醇、1,2-丙烷二硫醇、1,3-丙烷二硫醇、1,10-癸烷二硫醇、雙戊烯二硫醇、乙基環己基二硫醇、1,4-苯二硫醇、1,3-苯二硫醇、1,2-苯二硫醇、或其兩種或以上的組合。

在一些應用中可使用一種或以上的多官能性硫醇化合物的混合物。

在一些應用中可將一種或以上的多官能性硫醇化合物混合一種或以上的胺類、酚類及/或羧酸類而使用。

在一種較佳應用中，該多官能性硫醇化合物為二硫醇基噻二唑。

習知的氧障蔽系統必須在水、有機溶劑或水/溶劑混合物中製備障蔽塗料而藉凸版或凹版法塗布於聚對苯二甲酸乙二酯 (PET)、耐綸、聚乙烯 (PE)、或定向聚丙烯 (OPP) 膜，繼而乾燥。在乾燥之後塗布黏著劑，然後以雙輥式黏著劑疊合機將第二層膜對黏著劑積層。然後以合適的時間及溫度將黏著劑硬化，例如黏著劑製造者所推薦者。

在一種應用中，包括單層式 1 化合物之樹脂可在水、溶劑或水/溶劑混合物中藉凸版或凹版法塗布於 PET、耐綸、PE、或 OPP 膜，然後乾燥。如此免除一層（黏著劑）而對應地節省材料、循環時間、設備、及能量。包括式 1 化合物之樹脂可用以調配可以單成分而使用的塗料，如此免除一層（障蔽塗層及黏著劑係含於單層）。亦不必將積層黏著劑後硬化，如此提供快速的處理時間且節省能量。用以溶解或稀釋樹脂之溶劑可與反應用之溶劑相同或不同。

多官能性環氧丙基醚及多官能性硫醇化合物之反應可在溶劑存在下發生。該反應亦可實質上無溶劑而發生。該反應可在 20°C、25°C、30°C、35°C、40°C、45°C、50°C、55°C、60°C、65°C、70°C、75°C、80°C、85°C、90°C、95°C、100°C、105°C、110°C、115°C、120°C、125°C、130°C、135°C、140°C、145°C、150°C、155°C、或 160°C 之溫度發生。

溶劑可為芳香族烴類、脂肪族烴類、有機醇類、有

機醚類、有機碳酸酯類、有機酯類、鹵化脂肪族烴類、鹵化芳香族烴類、及其組合。可作為溶劑之脂肪族烴類包括  $C_4$  至  $C_{20}$  烴類、或  $C_5$  至  $C_{10}$  烴類，且可為環狀或非環狀及包括線形或分支異構物，除非另有指示。合適的非環狀脂肪族溶劑之非限制實例包括戊烷、己烷、庚烷、辛烷、及其組合。合適的環狀脂肪族溶劑之非限制實例包括環己烷、甲基環己烷、及其組合。可作為溶劑之芳香族烴類包括  $C_6$  至  $C_{20}$  芳香族烴類、或  $C_6$  至  $C_{10}$  芳香族烴類。合適的芳香族烴類之非限制實例包括苯、甲苯、二甲苯（包括鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、或其混合物）、及乙基苯，或其組合。可作為溶劑之有機醇類、有機醚類、有機酯類包括  $C_2$  至  $C_{20}$  有機醇類、有機醚類、有機碳酸酯類、有機酯類、有機酮類、或有機醛類，或  $C_2$  至  $C_{10}$  有機醇類、有機醚類、有機碳酸酯類、有機酯類、有機酮類、或有機醛類，或  $C_2$  至  $C_5$  有機醇類、有機醚類、有機碳酸酯類、有機酯類、有機酮類、或有機醛類。合適的醇溶劑之非限制實例包括甲醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇、或其混合物。

合適的醚溶劑可為環狀或非環狀。可作為溶劑之合適的醚類之非限制實例包括二甲基醚、二乙基醚、甲基乙基醚、二醇之單醚或二醚（例如二甲基乙二醇醚）、吡喃、經取代吡喃、二氫吡喃、經取代二氫吡喃、四氫吡喃 (THF)、經取代四氫吡喃、四氫吡喃、經取代四氫吡喃、1,3-二氧陸圓、經取代 1,3-二氧陸圓、1,4-二氧陸圓、經取代 1,4-二氧陸圓、或其混合物。在一種應用中，經取

代咪喃、經取代二氫咪喃、經取代四氫咪喃、經取代四氫吡喃、經取代 1,3-二氧陸園、或經取代 1,4-二氧陸園之各取代基可為  $C_1$  至  $C_5$  烷基。可作為溶劑之合適的有機碳酸酯類之非限制實例包括碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、及其組合。可作為溶劑之合適的有機酯類之非限制實例包括乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、異丁酸異丁酯、及其組合。可作為溶劑之合適的鹵化脂肪族烴類包括  $C_1$  至  $C_{15}$  鹵化脂肪族烴類、或  $C_1$  至  $C_{10}$  鹵化脂肪族烴類、或  $C_1$  至  $C_5$  鹵化脂肪族烴類。此種可作為溶劑之鹵化脂肪族烴類的非限制實例包括四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、及其組合。可作為溶劑之鹵化芳香族烴類包括  $C_6$  至  $C_{20}$  鹵化芳香族烴類、或  $C_6$  至  $C_{10}$  鹵化芳香族烴類。合適的鹵化芳香族烴類之非限制實例包括氯苯、二氯苯、及其組合。

在一種應用中，溶劑相較於乙酸丁酯係具有大於 0.1 且較佳為大於 0.5 之相對蒸發率。例如該溶劑可為丙二醇甲基醚 (Dowanol® PM)，其相對乙酸丁酯之蒸發率為 0.6。

本發明之包括樹脂的氧障蔽塗層組成物可視情況混合填料、著色劑/顏料、或延伸劑，如黏土、滑石、氧化矽、或其他的有機粒子。

用於氧障蔽塗層組成物之填料可為黏土。黏土較佳為奈米粒子。亦較佳為一部分之黏土礦物在分散處理期間被剝開或剝離。用於本發明之黏土的型式並無限制，

只要其足以分散於水性介質中，及在分散處理期間可被剝開或剝離。剝離形式之黏土的縱橫比（即單一黏土「片」的長度與厚度之間的比例）會影響所獲得的氧障蔽程度。該縱橫比越大則氧通過乾燥塗層之擴散率越大且減少積層。較佳為使用縱橫比為 20 至 10,000 之間的黏土礦物。特佳為縱橫比大於 100 之礦物。合適的黏土之實例包括高嶺石、微晶高嶺石、鎂質膨土、伊利石、膨土、禾樂石、高嶺土、雲母、矽藻土、漂白土、煨燒矽酸鋁、水合矽酸鋁、矽酸鎂鋁、矽酸鈉、與矽酸鎂。合適的材料之市售實例包括 Cloisite® Na<sup>+</sup>（得自德州 Gonzales 之 Southern Clay Products, Inc.）、及 Bentone® ND（得自紐澤西州 East Windsor 之 Elementis）。

雖然主要應用為透明的氣體障蔽塗層，但亦可將著色劑加入調配物而提供有色的氣體障蔽塗，視情況使其為半透明或甚至不透明。大部分的印刷機具有多個用於某些處理或點彩之印刷站。即使是最新的凸版印刷機也僅有有限量之站（至多 12 個），且經常無連線塗布氣體障蔽塗層之備用站。一個選項為使用一般完全覆蓋地塗布之背景白色專屬站，且將其以白色氣體障蔽塗層取代。因而可將本發明之樹脂混合白色顏料，如銳鈦礦或金紅石二氧化鈦及/或可能的替代品，包括碳酸鈣、重晶石（硫酸鋇）、硫化鋅、鋅鋁白、三氫氧化鋁、高嶺黏土、矽酸鎂、及其組合。其可組合如碳酸鈣與矽酸鈣之分隔體而分隔主要白色顏料（一般為 TiO<sub>2</sub>）且改良遮蔽力。

合適的著色劑包括但不限於有機或無機顏料及染

料。染料包括但不限於偶氮染料、蔥醌染料、二苯并呋喃染料、噁染料。有機顏料可為一種顏料或顏料之組合，例如黃色顏料 12、13、14、17、74、83、114、126、127、174、188 號；紅色顏料 2、22、23、48:1、48:2、52、52:1、53、57:1、112、122、166、170、184、202、266、269 號；橙色顏料 5、16、34、36 號；藍色顏料 15、15:3、15:4 號；紫色顏料 3、23、27 號；及/或綠色顏料 7 號。無機顏料可為以下非限制顏料之一：鐵氧化物、二氧化鈦、鉻氧化物、亞鐵氰化鐵銨、氧化鐵黑、黑色顏料 7 號及/或白色顏料 6 與 7 號。亦可使用其他的有機及無機顏料及染料，以及獲得所欲顏色之組合。

亦應注意，在必要時可使用白色顏料或填料（如碳酸鈣）的細粒作為抗阻塞劑而抵消樹脂/塗層之阻塞影響。

本發明之氣體障蔽塗層可包括奈米複合黏土，如可膨脹的無機黏土或有機黏土。適合包括於在此所提供的氣體障蔽塗層之可膨脹的分層無機黏土材料包括天然或合成頁矽酸鹽，尤其是層列黏土，如微晶高嶺石、矽鐵石、鋁膨潤石、鉻膨潤石、合成鋰皂石、水輝石、皂石、鋅膨潤石、水矽鈉石、斜水矽鈉石、滑鎂皂石等，以及蛭石、禾樂石、氧化鋁酸鹽、水滑石等。這些分層黏土通常包含粒子，其含有複數個厚度為 8-12 埃之矽酸鹽薄板以 4 埃或以下的層間間隔緊密地鍵結，且在層間表面含有可交換的陽離子，如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、或  $\text{Mg}^{2+}$ 。

分層黏土亦可藉可與存在於分層矽酸鹽之層間表面

的陽離子進行離子交換反應之有機分子處理（膨脹或剝離「劑」或「添加劑」）而剝開或剝離。合適的剝離添加劑包括陽離子性界面活性劑，如銨離子、烷基胺類或烷基銨離子（一級、二級、三級、及四級）；脂肪族、芳香族或芳基脂肪族胺類、膦類及硫化物之磷或銻衍生物；以及陽離子性聚合物，包括聚氯化二烯丙基銨；胺官能性丙烯酸系，包括但不限於含有二甲胺基甲基丙烯酸酯者或其共聚物；胺官能性環氧樹脂及聚胺基甲酸酯及聚乙二亞胺。希望的化合物（或對應的銨離子）為具有結構  $R_aR_bR_cN$ ，其中  $R_a$ 、 $R_b$  與  $R_c$  在一種應用中為  $C_1$  至  $C_{30}$  烷屬或烯屬烴，在另一種應用中為  $C_1$  至  $C_{30}$  烷屬或烯屬烴，其可為相同或不同。

剝離劑亦可為二胺化合物（或對應的銨或二銨離子），如二胺基烷屬烴、 $N$ -烷基二胺基烷屬烴、 $N,N$ -二烷基二胺基烷屬烴、 $N,N,N'$ -三烷基二胺基烷屬烴、 $N,N,N',N'$ -四烷基二胺基烷屬烴等。希望的二胺類可具有結構  $R_dR_eNR_fNR_gR_h$ ，其中  $R_d$ 、 $R_e$ 、 $R_f$ 、 $R_g$ 、與  $R_h$  在一種應用中為  $C_1$  至  $C_{30}$  烷屬或烯屬烴，在另一種應用中為  $C_1$  至  $C_{30}$  烷屬或烯屬烴，其可為相同或不同。在希望為長鏈二胺類時， $N$ -烷基或  $N$ -烯基至少之一具有 8 至 30 個碳原子，較佳為 14 至 20 個碳原子。指定的非限制例證性實例包括  $N$ -可可基-1,3-二胺基丙烷、 $N$ -油醯基-1,3-二胺基丙烷、 $N$ -牛脂基-1,3-二胺基丙烷、 $N,N,N'$ -三甲基- $N'$ -牛脂基-1,3-二胺基丙烷等。

另一類剝離添加劑包括可共價地鍵結層間界面者。

其包括結構  $\text{SiR}_9\text{R}_{10}$  之聚矽氧烷，其中  $\text{R}_9$  在各種情形為相同或不同，且係選自烷基、烷氧基或氧矽烷，及  $\text{R}_{10}$  為與該複合物之基質聚合物相容的有機自由基。

其他合適的剝離添加劑包括含有 2-30 個碳原子之質子化胺基酸及其鹽，如 12-胺基十二碳酸、 $\epsilon$ -己內醯胺、及相似材料。合適的膨脹劑、及剝開分層矽酸鹽之方法係揭示於美國專利第 4,472,538、4,810,734、4,889,885 號，及 WO92/02582 號專利。

● 在一些應用中，剝離添加劑可與互聚物上的鹵素位置反應而形成錯合物，其有助於將黏土剝離。在一些應用中，該添加劑包括所有的一級、二級及三級胺類及膦類；烷基及芳基硫化物及硫醇類；以及其多官能性型式。希望的添加劑包括：長鏈三級胺，如 N,N-二甲基十八胺、N,N-二-十八碳基甲胺、所謂的二氫化牛脂烷基甲胺等、及以胺封端的聚四氫呋喃；長鏈硫醇及硫代硫酸鹽化合物，如硫代硫酸六亞甲鈉。

● 剝離添加劑視情況於組合物中以達成根據在此所述的滲透力測試所測量的最適空氣停留之用量存在。例如該添加劑可為 0.1 至 70 重量百分比，較佳為 0.2 至 15 重量百分比，且更佳為 0.3 至 10 重量百分比。剝離添加劑可在任何階段被加入組成物；例如可將該添加劑加入互聚物，繼而添加黏土，或者可加入互聚物與黏土的混合物；或者在又一應用中可先將該添加劑摻合黏土，繼而摻合互聚物。

如同印墨而可使用單獨或組合的其他添加劑以強化

各種性質，其包括但不限於蠟、氫、消泡劑、分散劑、安定劑、矽酮、流變調節劑、塑化劑、黏附促進劑、光安定劑、脫氣添加劑、流動促進劑、除沫劑、抗氧化劑、UV 安定劑、界面活性劑等。

本發明之氧障蔽塗層組成物在高相對濕度，例如 50-100% 的相對濕度，具有優良的氧障蔽性質。其可將氧障蔽塗層組成物塗布於基材，然後乾燥。氧障蔽塗層組成物之氧穿透率可藉已知方法測量。例示方法包括使用氧透明係數測量裝置測量氧穿透率，而測量在指定的相對濕度之氧穿透係數。氧障蔽塗層組成物之塗層重量亦可藉任何已知方法測量。例示方法包括測量一平方米之基材上的已乾燥氧障蔽塗層組成物之總重量。在一些應用中，氧障蔽塗層之乾燥塗層重量可為任何合適的乾燥塗層重量，如每平方米小於 5 克，或每平方米約 2 克，或每平方米小於 2 克，或每平方米小於 1.5 克，或每平方米小於 1 克。

在一些應用中，氧障蔽塗層組成物在 50% 或以上的相對濕度具有約 0.05 cc/平方米-日至約 50 cc/平方米-日之氧穿透率。在一些應用中，氧障蔽塗層組成物在 50% 或以上的相對濕度具有約 0.5 cc/平方米-日至約 25 cc/平方米-日之氧穿透率。在一些應用中，氧障蔽塗層組成物在 50% 或以上的相對濕度具有約 1 cc/平方米-日至約 15 cc/平方米-日之氧穿透率。

在一些應用中，氣體障蔽塗層之使用環境的相對濕度為 75%。

在一些應用中，氧障蔽塗層組成物具有每平方米小於約 2 克之塗層重量。

在一些應用中，氧障蔽塗層組成物在 75% 或以上的相對濕度具有小於約 35 cc/平方米-日之氧穿透率，及每平方米小於約 2 克之塗層重量。在一些應用中，氧障蔽塗層組成物在 75% 或以上的相對濕度具有小於約 30 cc/平方米-日之氧穿透率，及每平方米小於約 2 克之塗層重量。在一些應用中，氧障蔽塗層組成物在 75% 或以上的相對濕度具有小於約 25 cc/平方米-日之氧穿透率，及每平方米小於約 2 克之塗層重量。在一些應用中，氧障蔽塗層組成物在 75% 或以上的相對濕度具有小於約 20 cc/平方米-日之氧穿透率，及每平方米小於約 2 克之塗層重量。在一些應用中，氧障蔽塗層組成物在 75% 或以上的相對濕度具有小於約 15 cc/平方米-日之氧穿透率，及每平方米小於約 2 克之塗層重量。在一些應用中，氧障蔽塗層組成物在 75% 或以上的相對濕度具有小於約 10 cc/平方米-日之氧穿透率，及每平方米小於約 2 克之塗層重量。在一些應用中，氧障蔽塗層組成物在 75% 或以上的相對濕度具有 0.05 cc/平方米-日至約 5 cc/平方米-日之氧穿透率，及每平方米小於約 2 克之塗層重量。

#### [ 實施例 ]

以下實施例係例證本發明之指定態樣，及在任何方面均不限制其範圍且不應視為如此。

#### [ 實施例 1-7：一般聚合物合成 ]

合成環氧樹脂之步驟為將共反應物（含硫醇或不合

硫醇之化合物) 與 Dowanol® PM 在無水 N<sub>2</sub> 流下加入裝有加料漏斗及回流冷凝器之圓底燒瓶。然後使用以加熱錶控制的加熱軸將樣品加熱至 90°C。然後將二環氧丙基醚經由加料漏斗歷時 20-30 分鐘而加入，繼而以 Dowanol® PM 清洗。反應放熱至 120°C，然後在 120°C 保持 2.5 小時。

表 1：一般聚合物合成

樹脂 實施例	二環氧丙基醚	二環氧丙基醚 之重量 (克)	共反應物	共反應物 之重量 (克)	Dowanol PM 之重量 (克)
1	RDGE	47	DMBPC	31	136
2	RDGE	35	DMTD	26	46
3	RDGE	42	DMTD+哌井	27+7	52
4	BiFDGE	56	DMTD	30	59
5	RDGE	35	DMTD	44	55
6	THPMTGE	19.7	DMTD	19.2	71.3
7	RDGE	68	哌井	35	48
8	NPGDE	39	DMTD	30	47
9	BPADGE	42	BPA	32	52

RDGE=間苯二酚二環氧丙基醚

NPGDE=新戊二醇二環氧丙基醚

BiFDGE=聯酚 F 二環氧丙基醚

DMTD=二硫醇基噻二唑

DMBPC=二甲基聯酚環己烷

BPA=聯酚 A

BPADGE=聯酚 A 二環氧丙基醚

THPMTGE=參(4-羥基苯基)甲烷三環氧丙基醚

### [ 實施例 10-18：塗層成品 ]

使用溶劑將在實施例 1-9 所製備的聚合物稀釋成 30 固體百分比而製造塗層成品，然後在 Model 101 K 塗布機(德拉瓦州 New Castle 之 Testing Machine)上使用 1K 棒(bar)塗抹於 48 規 SP65 聚對苯二甲酸乙二酯膜(以 1k 棒於基板上沈積 6 微米之濕薄膜)。將膜在 80°C 乾燥 15

秒，且每平方米之重量為約 1.8 克。然後以 Mocon Model 2/21 Oxtran 在 50% 或 75% RH 測量氧穿透率 (OTR)。OTR 資料 (cc/平方米-秒) 係示於表 3。

表 2：塗料成品

塗料實施例	樹脂實施例	表 1 聚合物之重量 (克)	添加的溶劑	添加的溶劑 (克)
EVOH <sup>1</sup> (對照)	Kuraray AQ-4104 <sup>3</sup>	8.0	水/異丙醇	87.0/5.0
10 (本發明)	1	5.0	無	0.0
11 (本發明)	2	4.0	四氫呋喃	4.0
12 (本發明)	3	2.4	四氫呋喃	2.4
13 (本發明)	4	3.2	四氫呋喃	3.1
14 (本發明)	5	4.0	四氫呋喃	4.0
15 (本發明)	6	8.0	Dowanol PM	1.33
16 (比較例)	7	9.4	異丙醇	12.5
17 (比較例)	8	2.4	四氫呋喃	2.4
18 <sup>2</sup> (比較例)	9	2.5	四氫呋喃	2.7

<sup>1</sup> EVOH 係因其可用於障蔽塗層而選擇作為對照樹脂。

<sup>2</sup> 實施例 18 亦可視為對照，因為其係基於用於障蔽塗層之傳統原料。

<sup>3</sup> Kuraray 之 Excelval® AQ-4104 (完全水解的乙烯-乙醇共聚物)。

表 3：OTR 資料

塗料實施例	OTR @ 50% RH	OTR @ 75% RH
EVOH (對照)	7	75
10 (本發明)		71
11 (本發明)	8	11
12 (本發明)	27	35
13 (本發明)	43	61
14 (本發明)		6.9
15 (本發明)		28
16 (比較性)	53	95
17 (比較性)		106
18 (比較性)		91

OTR：氧穿透率（25 cc/平方米-日）。RH：相對濕度。

表 3 顯示以下：

實施例 10 及 16 顯示聯酚(DMBC)及胺反應物(哌井)對 OTR 的效果不如 DMTD。

由 RGGE 及 DMTD(實施例 11)所製造的塗層之 OTR 在 75% RH 比 EVOH 對照低幾乎 7 倍。

實施例 12 顯示哌井與 DMTD 的混合物產生適度的 OTR 結果。然而，此混合樹脂因改良與填料（如剝離的奈米黏土）的交互作用而可能有利。

實施例 13 顯示由另一種芳香族聯酚(BiFDGE)與 DMTD 所製造的塗層之 OTR 在 50% RH 為 43 cc/平方米-日，及在 75% RH 為 61 cc/平方米-日。

實施例 14 顯示由 RDGE 與 DMTD 所製造的塗層之 OTR 在 75% RH 為 6.9 cc/平方米-日。

實施例 15 顯示由 THPMTGE 與 DMTD 所製造的塗層之 OTR 在 75% RH 為 28 cc/平方米-日。

實施例 17 顯示脂肪族二環氧丙基醚(NPGDGE)產生比 RDGE 差的 OTR 性能。

另一對照的實施例 18 之塗層顯示具有比本發明差的 OTR。

不背離本發明之精神或範圍而可對本發明進行各種修改及變化對所屬技術領域者為顯而易知的。因此，本發明涵蓋本發明之修改及變化，只要其在所附的申請專利範圍及其等效物之範圍內。

**【圖式簡單說明】**

無。

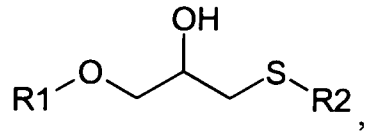
**【主要元件符號說明】**

無。

## 七、申請專利範圍：

1. 一種氧障蔽塗層組成物，其包含：

a) 包括下式之  $\beta$ -羥基硫醚鍵聯的聚合物：



其中：

R1 為烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基，其中烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基係經一個或以上的環氧丙基取代，其中 R1 之烷基進一步地經一或多個的 OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚基、或其組合取代，且 R1 之環烷基、芳基、烷基芳基、二醇或多元醇基係視情況經一個或以上的烷基、OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚基、或其組合取代；

R2 為烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、或雜芳基，其中烷基、環烷基、芳基、烷基芳基、或雜芳基係經一個或以上的硫醇基取代，其中芳基、烷基芳基、烷基、環烷基、或雜芳基係視情況經一個或以上的烷基、OH、環烷基、芳基、雜芳基或環氧丙基醚基、或其組合取代，其中該包含  $\beta$ -羥基硫醚鍵聯的聚合物為多官能性環氧丙基醚與多官能性硫醇化合物之反應產物；及

b) 水或選自由脂肪族烴類、有機醇類、有機醚類、有機碳酸酯類、有機酯類、鹵化脂肪族烴類、及其組合所組成的群組之溶劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之氧障蔽塗層組成物，其中 R1 為經 1 至 14 個環氧丙基取代之芳基。
3. 如申請專利範圍第 1 項之氧障蔽塗層組成物，其中 R2 為芳基或雜芳基，該芳基或雜芳基經 1 至 15 個硫醇基取代。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之氧障蔽塗層組成物，其中該氧障蔽塗層組成物在基材上乾燥成塗層重量為每平方米小於 2 克，而在 50% 或以上的相對濕度具有 0.05 cc/平方米-日至 50 cc/平方米-日之氧穿透率。
5. 如申請專利範圍第 4 項之氧障蔽塗層組成物，其中氧穿透率在 50% 或以上的相對濕度為 0.5 cc/平方米-日至 25 cc/平方米-日。
6. 如申請專利範圍第 4 項之氧障蔽塗層組成物，其中氧穿透率在 50% 或以上的相對濕度為 1 cc/平方米-日至 15 cc/平方米-日。
7. 如申請專利範圍第 4 項之氧障蔽塗層組成物，其中該氧障蔽塗層組成物具有每平方米小於 1.5 克之塗層重量。
8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之氧障蔽塗層組成物，其中該氧障蔽塗層組成物在基材上乾燥成塗層重量為每平方米小於 2 克而在 75% 的相對濕度具有小於 35 cc/平方米-日之氧穿透率。
9. 如申請專利範圍第 8 項之氧障蔽塗層組成物，其中氧穿透率在 75% 的相對濕度小於 10 cc/平方米-日。

10.如申請專利範圍第1項之氧障蔽塗層組成物，其中該多官能性環氧丙基醚選自 1-苯基-1,2-乙二醇二環氧丙基醚、1,2-苯二醇二環氧丙基醚（焦兒茶酚二環氧丙基醚）、1,3-苯二醇二環氧丙基醚（間苯二酚二環氧丙基醚）、1,4-苯二醇二環氧丙基醚、甲基兒茶酚二環氧丙基醚、三環氧丙基-對胺基酚、1,2-環己烷二羧酸二環氧丙酯、甲基間苯二酚二環氧丙基醚、1,2,4-苯三醇三環氧丙基醚、2-羥基苄醇二環氧丙基醚、3-羥基苄醇二環氧丙基醚、二環氧丙基鄰苯二甲醯基二酯、二環氧丙基對苯二甲醯基二酯、二環氧丙基間苯二甲醯基二酯、3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯、異三聚氰酸參(2,3-環氧基丙酯)、四苯醯基乙烷環氧丙基醚、Tetrad-X、間苯二甲基四環氧丙基胺、4,4'-亞甲雙(N,N-二環氧丙基苯胺)、4-羥基苄醇二環氧丙基醚、1,4-環己烷二甲醇二環氧丙基醚（順式/反式的混合物）、3,5-二羥基苄醇二環氧丙基醚、酚醛環氧樹脂、1,2-苯二甲醇二環氧丙基醚、1,3-苯二甲醇二環氧丙基醚、1,4-苯二甲醇二環氧丙基醚、參(4-羥基苯基)甲烷三環氧丙基醚、2-(2-羥基苯基)乙醇二環氧丙基醚、2-(3-羥基苯基)乙醇二環氧丙基醚、2-(4-羥基苯基)乙醇二環氧丙基醚、2-苯基-1,2-丙二醇二環氧丙基醚、丙二醇二環氧丙基醚、PEG 二環氧丙基醚、與聯苯基-4,4'-二環氧丙基醚。

11.如申請專利範圍第1項之氧障蔽塗層組成物，其中該多官能性硫醇化合物選自 2,5-二硫醇基-1,3,4-噁二

唑、烷基 2,5-二硫醇基-1,3,4-噻二唑、5,5-二硫醇雙(1,3,4-噻二唑-2(3H)-硫酮)、2-胺基-5-硫醇基-1,3,4-噻二唑、2-硫醇基-5-甲硫基-1,3,4-噻二唑、5-甲基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、二硫醇基噻二唑二聚物、1-甲基-2,3-二硫醇基苯、1,2-二硫醇基乙烷、三羥甲基丙烷三氫硫乙酸酯、新戊四醇四氫硫乙酸酯、二新戊四醇六氫硫乙酸酯、1,2-乙烷二硫醇、1,2-丙烷二硫醇、1,3-丙烷二硫醇、1,10-癸烷二硫醇、雙戊烯二硫醇、乙基環己基二硫醇、1,4-苯二硫醇、1,3-苯二硫醇、與 1,2-苯二硫醇。

12. 一種包裝，係應用於食品、藥物或化妝品，該包裝包含如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之氧障蔽塗層組成物。

13. 一種降低基材的氧穿透率之方法，其包含：

在基材上塗布如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之氧障蔽塗層組成物，及

將該氧障蔽塗層組成物乾燥。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其進一步包含測量該氧障蔽塗層組成物之氧穿透率。

15. 一種以氧障蔽塗層組成物塗布基材之方法，其包含：

提供如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之氧障蔽塗層組成物；

將該氧障蔽塗層組成物塗布於基材；及

將該氧障蔽塗層組成物乾燥。