

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. 歐洲專利；2002.11.26；02406023.8

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]

本發明係有關於一種製備固體粒子的方法且該固體粒子包含實質晶形之酚抗氧劑，得自於該方法之固體粒子，該固體粒子的進一步加工方法，包含該酚抗氧劑之水性分散液，新穎的季戊四醇肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]晶體變體(μ -形式)，新穎的 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]晶體變體(β -形式)，包含這些晶體變體的水性分散液，及製備這些晶體變體的方法。

[先前技術]

固態酚添加劑，例如衍生自 Irganox®(汽巴特用化學品的商標名)系列的一些商用抗氧化劑，如 IRGANOX 1010：季戊四醇肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]，CAS 編號 6683-19-8，或 IRGANOX 1098：N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]，CAS 編號 23128-74-7，可使用於極多樣性的技術應用，例如使用於阻抗氧化、熱或光引致降解作用的聚合物穩定作用。

這些添加劑的商業性配送係以固體粒子形式，例如粉末，細微粉末或粒狀。由液態反應混合物中製備這些粒子需要進行與液相分離的步驟。

由液體反應混合物中分離出晶形固體粒子具有一些缺點。在液相中形成晶體粒子是一種耗時的過程，其必須小心地監視液相的組成，濃度和溫度。

相對於結晶作用的由熔融相中製備固體酚抗氧化劑，例如 IRGANOX 1010 或 1098，亦具有一些缺點。這些產品的熔融相含有大量的非晶形粒子。經發現，這些酚抗氧化劑的非晶形粒子會造成不欲的褪色過程，俗稱為發綠。對這種現象的解釋可能是由於氧在非晶形物質中遷移。晶形物質的晶格則可避免氧的遷移。

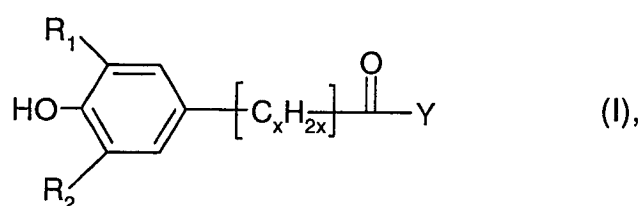
因此，目前固體酚抗氧化劑，例如 IRGANOX 1010 或 1098，係以結晶形式與不想要的甲醇溶劑分離，進而排除任何非晶形物質的形成。甲醇的選用是基於可由其他液體混合物中得到晶形和非晶形固體混合物的事實。在晶形固體中若有非晶形固體的殘餘量(低於 1%)，即會有褪色作用。

目前強烈地需要有另一種改良方法，其可避免目前使用結晶形成方法製備固體酚抗氧化劑，例如 IRGANOX 1010 或 1098，所產生的問題。

[發明內容]

令人驚訝地發現，當酚抗氧化劑的粒子與含有加入的選用非離子性界面活性劑和晶種的水相分離時，可以避免由於非晶形粒子形成而造成的不受歡迎褪色效應。

因此，本發明係有關於一種製備固體粒子的方法，該固體粒子包含實質上晶形之下式化合物：



其特徵在於製備均質的水性分散液，其包含化合物(I)或它的混合物，其中 R_1 ， R_2 ， R_1' ， R_2' ，Y，x，y 及 z 如上文中所定義者，藉由加入聚氧乙烯山梨糖醇的脂肪酸偏酯和晶種而形成結晶，及所得到之結晶與分散液分離。

本發明的一個較佳具體實例係有關於一種製備固體粒子的方法，該固體粒子包含實質晶形之化合物(I)或它的混合物，其中

R_1 和 R_2 相互獨立且其中一個代表氫或第三丁基，及另一個代表第三丁基；

x 代表 2；及

Y 代表 C_8-C_{22} 烷氧基；或部分式(A)，(B)或(C)的基團

,

其中

R_1' 和 R_2' 相互獨立且其中一個代表氫或第三丁基，及另一個代表第三丁基；

x 代表 2；y 代表 6；及 z 代表 3，

其特徵在於藉由加入聚氧乙烯-(20 或 5)-山梨糖醇單油酸酯而形成結晶。

於本發明敘述中所使用的一般名詞除非特別定義，否則定義如下：

固體粒子形式一詞係用於定義固體粒子物質，例如粉末，結晶，細微結晶或製備自結晶和相似者的顆粒，的任何聚集體或附聚物。

晶形一詞係用於定義任何的固體物質，其中的分子係

相對於非晶形形式，依幾何規律圖案地排列。

實質晶形一詞係用於定義在晶體粒子的任何組成物或附聚物中不具實質數量的非晶形粒子。在本發明的一個較佳具體實例中，在晶體離析物中存有低於 1% 的非晶形粒子。在本發明的一個特別佳具體實例中，在晶體離析物中存有低於 0.5% 的非晶形粒子。

在式(I)化合物中， R_1 和 R_2 定義為 C_1 - C_4 烷基時係包含未分枝和分枝(若可能時)的甲基，乙基，正-丙基，異丙基，正-丁基，異丁基和第三丁基基團。

R_1 和 R_2 定義為 C_3 - C_4 烷基時係包含未分枝且較佳為分枝的基團，例如異丙基，異丁基或第三丁基。

在本發明的一個較佳具體實例中，其中一個 R_1 和 R_2 代表氫或 C_1 - C_4 烷基，特別為甲基或第三丁基，且另一個代表 C_3 - C_4 烷基，特別為第三丁基。

在式(I)化合物中，指數 x 代表 0(直接鍵結)或由 1 至 3 的數字。

當 x 為 0 時，即定義為直接鍵結。

當 x 為 1 時， $-[C_xH_{2x}]$ -基代表亞甲基。

在一個較佳具體實例中， x 代表 2。此時 $-[C_xH_{2x}]$ -基代表 1,1-或較佳為 1,2-乙烯。

當 x 代表 3 的數字時， $-[C_xH_{2x}]$ -基代表 1,1-，1,2-或較佳為 1,3-丙烯。

Y 定義為 C_8 - C_{22} 烷氧基時例如代表正-辛氧基，2-乙基己氧基，1,1,3,3-四甲基丁氧基，1-甲基庚氧基，正-壬氧

基或 1,1,3-三甲基己氧基或 C_{10} - C_{22} 烷氧基，特別為直鏈的 C_{10} - C_{22} 烷氧基，例如正-癸氧基，正-十二烷氧基，正-十四烷氧基，正-十六烷氧基或正-十八烷氧基或它們的更高碳同系物。

在部分式(A)，(B)和(C)基團中， R_1' 和 R_2' 定義為 C_1 - C_4 烷基且相同於上文中 R_1 和 R_2 的定義。

在部分式(A)基團中， x 代表 0(直接鍵結)或由 1 至 3 的數字，及 y 代表由 2 至 10 的數字。在一個較佳具體實例中， x 代表 2 且 y 代表 6。

在部分式(B)基團中， x 代表 0(直接鍵結)或由 1 至 3 的數字，及 z 代表由 2 至 10 的數字。在一個較佳具體實例中， x 代表 2 且 z 代表 3。

在部分式(C)基團中， x 代表 0(直接鍵結)或由 1 至 3 的數字，及 z 代表由 2 至 10 的數字。在一個較佳具體實例中， x 代表 2。

特別佳者為化合物(I)，其中 Y 代表部分式(A)的基團，其中一個 R_1 和 R_2 以其相對應之其中一個 R_1' 和 R_2' 代表甲基，以及另一個代表第三丁基， x 代表 2 及 y 代表 6，其即為 IRGANOX 1098：N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]。

特別佳者為化合物(I)，其中 Y 代表部分式(B)的基團，其中一個 R_1 和 R_2 以其相對應之其中一個 R_1' 和 R_2' 代表甲基，以及另一個代表第三丁基， x 代表 2 及 z 代表 3，其即為 IRGANOX 245：乙烯-雙(氧乙烯基)-雙[3-(5-第三丁基

-4-羥基-m-甲苯基)丙酸酯]，CAS 編號 36443-68-2。

特別佳者之化合物為其中 Y 代表部分式(C)的基團， R_1 和 R_2 以其相對應之 R_1' 和 R_2' 代表第三丁基，其即為 IRGANOX 1010：季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]。

水性分散液一詞包含任何二相的混合物，其中分散的粒子係分配在分散劑相(散佈相(dispersens))且在本發明案例中係為水。

均質水性分散液一詞所定義之限定範圍為俗稱為液體/液體，例如乳液，或固體/液態，例如懸浮液，的分散系統，它們係相對於其他類型的分散體，例如固體/氣體分散體如煙霧，或氣體/液體分散體如泡沫。液態/液態分散液被普遍地定義為乳液且是由兩種不同極性的分離液態相所組成。在本發明案例中，係為得自於熔融化合物(I)的非極性性質相分散於極性相中，例如水。

在另一個具體實例中，固體/液態分散液普遍地被定義為懸浮液。在本發明案例中，固體粒子，例如化合物(I)的晶種或非晶形粒子，被分散於極相，例如水或水性醇溶液。

所提及的聚氧乙烯山梨糖醇的脂肪酸偏酯較佳為實質地由山梨糖醇的純酯或山梨糖醇的不同酯混合物所組成，其中脂肪酸基的結構與聚氧乙烯鏈的長度會改變。山梨糖醇較佳是被三個聚氧乙烯鏈醚化，以及被一個脂肪酸基酯化。然而，山梨糖醇可另外地只被一或二個聚氧乙烯鏈醚

化，依此被二或三個脂肪酸基酯化。總而言之，山梨糖醇基本結構是由最少二個且最多四個的親水基所組成。親水基一詞適用於聚氧乙烯鏈和脂肪酸基。

聚氧乙烯鏈為直鏈，及其較佳具有由 4 至 10 個，尤其由 4 至 8 個，環氧乙烷單位。在山梨糖醇基本結構上的酯基係衍生自具有平均數目由 8 至 20 個碳原子的飽和或不飽和的直鏈羧酸。衍生自羧酸的酯基較佳為直鏈且具有 12，14，16 或 18 個碳原子，例如正-十二烷醯基，正-十四烷醯基，正-十六烷醯基或正-十八烷醯基。衍生自具有平均數目由 8 至 20 個碳原子之不飽和羧酸的酯基較佳為直鏈且具有 12，14，16 或 18 個碳原子，例如油醯基。

適當的聚氧乙烯山梨糖醇的脂肪酸偏酯可為 ICI 公司所製，商標名為 Tween®(吐溫)的商用品。依據本發明方法的一個較佳具體實例，結晶之形成係加入聚氧乙烯山梨糖醇的脂肪酸偏酯，且其係選自由下列所組成之族群：聚氧乙烯-(20 或 4)-山梨糖醇單月桂酸酯(吐溫 20 和 21)，聚氧乙烯-(20)-山梨糖醇單棕櫚酸酯或單硬脂酸(吐溫 40 和 60)，聚氧乙烯-(4 或 20)-山梨糖醇單硬脂酸或三硬脂酸(吐溫 61 和 65)，聚氧乙烯-(20 或 5)-山梨糖醇單油酸酯(吐溫 80 或 81)和聚氧乙烯-(20)-山梨糖醇三油酸酯(吐溫 85)。

依據本發明方法的一個較佳具體實例，結晶之形成係加入聚氧乙烯-(20 或 5)-山梨糖醇單油酸酯。

於上文中所定義固體粒子的製備方法係具有新穎性和發明性。在第一個步驟中係水性分散液之製備。該水性分

散液包含

- a) 實質晶形之化合物(I)或其混合物，其中 R_1 ， R_2 ， R_1' ， R_2' ，Y，x，y 和 z 如上文中所定義者；
- b) 聚氧乙烯山梨糖醇的脂肪酸偏酯；及
- c) 水。

本發明亦有關於一種如上文中所定義之水性分散液及一種製備該分散液之方法。

本發明的一個特別佳具體實例係有關於一種水性分散液，其包含做為成分 a) 之實質晶形季戊四醇肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]。

本發明的另一個特別佳具體實例係有關於一種水性分散液，其包含做為成分 a) 之實質晶形 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]。

依據本發明方法的第一個步驟係製備一種 o/w-類型乳液，其包含在水相中的成分 a)。該乳液之特徵為具有長的儲存穩定性。

另一個具體實例係製備一種懸浮液，其包含在水相中的成分 a)。該水性懸浮液之特徵為具有長的儲存穩定性。乳液之製備為藉由加熱化合物(I)或其他化合物(I)或其他添加劑的混合物至溫度較佳為 80°C 至 200°C 之間，因此得到熔融物，然後將其分散於水性分散液內，其中水性分散液包含 0.1 至 10.0% (以重量計)，較佳為 0.1 至 5.0%，最佳為 0.5 至 1.0% 之聚氧乙烯山梨糖醇的脂肪酸偏酯，及較佳為 0.1 至 10.0%，更佳為 0.1 至 5.0%，及最佳為 0.1 至

1.0%之晶種。

其中熔融物亦可直接得自製備化合物(I)的進行方法。可藉由 3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸甲基酯與季戊四醇進行催化性酯基轉移作用，且接著在提高溫度的真空下蒸餾該熔融物而得到不存有溶劑的 IRGANOX 1010。

加入熔融物的水性分散液中所存有的水數量可在廣限度範圍內變化。但需存有足夠數量的水，因此可確定熔融物相在水中為完全溶解。最大數量需為可在所給予溫度下進行可得到足夠產率的結晶作用。在一個較佳具體實例中，水的存在範圍為由當量重量之 1:1 至過量數量之 10:1。

水性懸浮液的製備係藉由加熱粒度為約 1-50 μ ，較佳為 5-50 μ ，且包含化合物(I)或其他化合物(I)與其他添加劑的混合物的非晶形或晶形晶種粒子至溫度較佳為 80°C 至 90°C 之間，並分散該晶種粒子於水內，其中之水包含由 0.1 至 10.0% (以重量計)，較佳為 0.1 至 5.0%，最佳為 0.5 至 1.0% 之聚氧乙烯山梨糖醇的脂肪酸偏酯，及 1.0 至 50.0%，較佳為 30 至 50.0% 之晶種。

其中可視情況選用地存有共溶劑。適當的共溶劑為水溶性的極性質子溶劑，例如選自由乙醇，異丙醇和 2-丁醇所組成之低碳醇。

加入水溶性添加劑，例如氯化鈉或醋酸鋰，可藉由施加俗稱之鹽析效應而選擇性地改良所得到晶體的產率，並且加速結晶形成之速率。

在本發明的一個較佳具體實例中，加入熔融物或非晶

形或晶形晶體粒子的水性分散液係包含聚氧乙烯-(20或5)-山梨糖醇單油酸酯。

在本發明的一個進一步較佳具體實例中，IRGANOX 1010 和 IRGANOX 1098 係得自包含低碳醇的水性分散液，並於其中加入聚氧乙烯-(20或5)-山梨糖醇單油酸酯，其中該低碳醇係做為共溶劑並選自由乙醇，異丙醇和 2-丁醇所組成的族群。在溫度高於 90°C 時，可形成將於下文中詳細說明之新的季戊四醇肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]晶體變體(μ -形式)，及 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]晶體變體(β -形式)。

本發明亦有關於一種新的晶形，特別為新的季戊四醇肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]晶體變體(μ -形式)，及此種新的晶體變體與其他晶體變體，例如述於美國專利 4,683,326 之說明書者，的混合物。

本發明亦有關於一種新的晶形，特別為新的 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]晶體變體(β -形式)，及此種新的晶體變體與可得自習知方法之其他晶體變體的混合物。

在另一個具體實例中，化合物(I)或其他化合物(I)或其他添加劑的混合物的熔融物或非晶形或晶形晶體粒子被加至水中，於其中再加入聚氧乙烯山梨糖醇的脂肪酸偏酯而得到包含成份 a)和 b)為相同重量百分率的乳液或懸浮液。

該分散液藉由習用之混合方法均質化，例如使用製備乳液或懸浮液的習知方法。可對分散液有效地完全混合是

利用分散機的劇烈搖動，例如使用漩渦混合器，或使用®POLYTRON 類型(Kinematica AG, Littau, 瑞士)的分散機或由 IKA (Staufen, 德國)所生產的分散機，靜態混合器，及習用攪拌器中具有螺旋漿，錨或槳葉者，或使用相混合器。

為了得到特別均質的混合物，係在高速下進行攪拌，例如使用 Y-標攪拌器(®Y-Strahl, ®Ultraturrax)或由 Polytron 所生產的攪拌器，例如 Polytron PT 3000 或 DH 30/30，或使用高壓轉片/定片混合器，例如 BUSS 混合葉輪機。

若需要時，接著進行結晶作用，其係藉由在液中播種入適當的晶種。在一個本發明方法的較佳具體實例中，晶種係與形成熔融物及接著的乳液的化合物(I)或其混合物相同。

在此情況下，均勻分散液係由懸浮液製備而得，所使用的晶種則與形成熔融物及接著的乳液的化合物(I)或其混合物相同。

形成結晶所需的時間週期可在廣限度中改變，並且依分批或連續的步驟而定。在一個分批步驟中，適當的時間週期為由 1 至 60 分鐘，較佳由 10 至 60 分鐘，及最佳由 10 至 30 分鐘。

由此方法所形成的結晶為幾乎 100% 晶形且實質上不存有非晶形粒子。晶形分離物，例如顆粒，可達到與光穩定性相關的嚴格品質要求。

接著，存在於水性分散液中的結晶與水性分散液分離再進而乾燥，如果需要時則可利用習知的研磨方法轉換成更小的顆粒，例如利用球磨機進行濕式研磨。此方法可避免空氣或其他不需要粒子的進入。

由水性分散液的分離，可包括應用在分離二元固體/液體混合物相關技藝中所述的習知方法，例如過濾，離心或傾析。為了移除任何的雜質，晶體殘餘物可藉由加入水或含有上述醇類的水溶液進行純化，再而利用習知的乾燥技術乾燥，特別為藉由在昇高溫度至 100°C 時進行減壓或真空。

本發明的進一步較佳具體實例係有關於一種進一步加工包含實質為晶形之化合物(I)的固體粒子後續處理步驟，其特徵在於製備包含式(I)化合物或它的混合物的均質水性分散液，其中 R_1 ， R_2 ， R_1' ， R_2' ，Y，x，y 和 z 如上文中所定義者，藉由加入聚氧乙烯山梨糖醇的脂肪酸偏酯和晶種而形成晶體，及將所得到之結晶由分散液中分離，及進一步加工成為其他固體粒子形式。

依據本發明方法的一個較佳具體實例，所得到的結晶自分散液分離出後並轉換為顆粒。

固體粒子一詞亦定義為經進一步加工壓縮的粒子形式，即為當粒子由固體聚集體或附聚物形成時施加壓力。

得自於上文中所定義之方法，並包含實質晶形之化合物(I)或其混合物的經壓縮粒子，例如顆粒，亦屬於本發明的標的。

經壓縮粒子形式的得到係藉由習用機械的應用，例如密閉式混合機，擠製機如單或雙螺桿擠製機或行星式滾筒擠製機，或揉合機。如果使用密閉式混合機或擠製機，該方法較佳係連續進行，然而若在揉合機時則該方法較佳係以分批式進行。所得到的乾燥壓縮物(comprimates)，例如擠出物，可利用習用的研磨或研碾技術將粒度降低至所需的大小。

壓縮粒子形式一詞係特別地關於進一步加工的顆粒，其係利用習知的製粒方法，例如濕式製粒或緊壓，而由粉末或任何其他細微粒子形成。

許多方法可使用於製造顆粒和相關的附聚物。顆粒可在存有適當的黏合液體，例如水，在適當的攪拌下由粉末或其他細微粒子形成。顆粒亦可藉由施加壓力的加壓緊壓和擠出方法而由粉末形成。對粉末加熱可造成適當粒度附聚物的燒結和形成。表面的乾燥和固化亦可製造出顆粒產物。可將溶液，懸浮液或熔融物加至已加熱或冷卻的表面，再刮除固體。在噴霧乾燥中，可將可唧取和可分散的進料液體，其可能為溶液，凝膠，糊，乳液，漿或熔融物，噴霧至操作室內而於其中產生固化。操作室加熱至可蒸發溶解化或乳化的液體，或冷卻至熔融物固化。

固體粒子形式，或另一種由之製備固體粒子形式之水性分散液，或於上文中所定義之壓縮粒子形式可視情況選用地包含適用於聚合物中的額外添加劑，較佳之添加劑為傳統上用於改良含有這些添加劑之聚合物的化學和物理性

質。這些助劑的存在可為不同的比率，例如數量為以組成物總重量為基準的至多 40.0 重量%，較佳由 0.05 至 40.0 重量%，更佳由 0.05 至 25.0 重量%，特別佳為由 0.05 至 10.0 重量%。額外添加劑的適當族群係以例舉方式列於文中：抗氧化劑係選自由下列所組成之族群：烷基化一元酚，烷基硫代甲基酚，對苯二酚和烷基化對苯二酚，生育酚，羥基化硫基二苯醚，亞烷基-雙酚，O-，N-及 S-苯甲基化合物，羥基苯甲基化丙二酸酯，芳香族羥基苯甲基化合物，三嗪化合物，苯甲基膦酸鹽，鹽基胺基酚， β -(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸的酯類和鹽基胺類， β -(3,5-二-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯基)丙酸，或 β -(3,5-二環己基-4-羥基苯基)丙酸，抗壞血酸，胺類型抗氧化劑，光穩定劑，亞磷酸鹽，膦，亞膦酸酯，羥基胺，硝酮，硫基協乘劑，過氧化清除劑，聚鹽基胺穩定劑，鹼性共穩定劑，成核試劑，填充劑和強化劑，增塑劑，潤滑劑，乳化劑，染料，液流添加劑，均化助劑，光學增亮劑，防火劑，抗靜電劑，發泡劑，苯並呋喃酮及二氫吡喃酮。

可視情況存在於本發明水性分散液中的適當添加劑可為選自下列特定添加劑的非限定性例子：

1. 抗氧化劑

1.1. 烷基化一元酚類，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-(α -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，線性或於旁鏈分枝的壬基酚；例如 2,6-二壬基-4-甲基酚，2,4-二甲基-6-(1-甲基十一烷-1'-基)酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)酚及它們的混合物。

1.2. 烷基硫代甲基酚類，例如 2,4-二辛基硫代甲基-6-第三丁基酚，2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基酚，2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基酚，2,6-二(十二烷基)硫代甲基-4-壬基酚。

1.3. 對苯二酚類和烷基化對苯二酚類，例如 2,6-二第三丁基-4-甲氧基酚，2,5-二-第三丁基對苯二酚，2,5-二第三戊基對苯二酚，2,6-二苯基-4-十八烷氧基酚，2,6-二第三丁基對苯二酚，2,5-二第三丁基-4-羥基甲氧基苯，3,5-二第三丁基-4-羥基甲氧基苯，硬脂酸 3,5-二第三丁基-4-羥基苯基酯，雙-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)己二酸酯。

1.4. 生育酚類，例如 α -， β -， γ -或 δ -生育酚及它們的混合物(維生素 E)。

1.5. 羥基化硫代二苯基醚類，例如 2,2'-硫代雙(6-第三丁基-4-甲基酚)，2,2'-硫代雙(4-辛基酚)，4,4'-硫代雙(6-第三丁基-3-甲基酚)，4,4'-硫代雙(6-第三丁基-2-甲基酚)，4,4'-硫代雙(3,6-二-次戊基酚)，4,4'-雙(2,6-二甲基-4-羥基苯基)二硫化物。

1.6. 亞烷基雙酚類，例如 2,2'-亞甲基雙(6-第三丁基-4-甲基酚)，2,2'-亞甲基雙(6-第三丁基-4-乙基酚)，2,2'-亞

甲基雙[4-甲基-6-(甲基環己基)酚]，2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-環己基酚)，2,2'-亞甲基雙(6-壬基-4-甲基酚)，2,2'-亞甲基雙(4,6-二-第三丁基酚)，2,2'-亞乙基雙(4,6-二第三丁基酚)，2,2'-亞乙基雙(6-第三丁基-4-異丁基酚)，2,2'-亞甲基雙[6-(α -甲基苯甲基)-4-壬基酚]，2,2'-亞甲基雙[6-(α , α -二甲基苯甲基)-4-壬基酚]，4,4'-亞甲基雙(2,6-二第三丁基酚)，4,4'-亞甲基雙(6-第三丁基-2-甲基酚)，1,1-雙(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷，2,6-雙(3-第三丁基-5-甲基-2-羥基苯甲基)-4-甲基酚，1,1,3-參(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷，1,1-雙(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基氫硫基丁烷，乙二醇雙[3,3-雙(3'-第三丁基-4'-羥基苯基)丁酸酯]，雙(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)二環戊二烯，對苯二甲酸雙[2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-甲基苯甲基)-6-第三丁基-4-甲基苯基]酯，1,1-雙(3,5-二甲基-2-羥基苯基)丁烷，2,2-雙(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙烷，2,2-雙(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基氫硫基丁烷，1,1,5,5-肆(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯基)戊烷。

1.7. O-，N-及S-苯甲基化合物，例如 3,5,3',5'-四第三丁基-4,4'-二羥基二苯甲基醚，4-羥基-3,5-二甲基苯甲基氫硫基乙酸十八烷基酯，4-羥基-3,5-二第三丁基苯甲基氫硫基乙酸十三烷基酯，參(3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基)胺，雙(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苯甲基)二硫代對苯二甲酸酯，雙(3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基)硫化物，3,5-二

第三丁基-4-羥基苯甲基氫硫基乙酸異辛基酯。

1.8. 羥基苯甲基化丙二酸酯類，例如 2,2-雙(3,5-二第三丁基-2-羥基苯甲基)丙二酸二(十八烷基)酯，2-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯甲基)丙二酸二(十八烷基)酯，氫硫基乙基-2,2-雙(3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基)丙二酸二(十八烷基)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-羥基苯甲基)丙二酸酯。

1.9. 芳香族羥基苯甲基化合物，例如 1,3,5-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基)-2,4,6-三甲基苯，1,4-雙(3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基)-2,3,5,6-四甲基苯，2,4,6-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基)酚。

1.10. 三嗪化合物，例如 2,4-雙辛基氫硫基-6-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯胺基)-1,3,5-三嗪，2-辛基氫硫基-4,6-雙(3,5-二第三丁基-4-羥基苯胺基)-1,3,5-三嗪，2-辛基氫硫基-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)-1,2,3-三嗪 1,3,5-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基)-異氰脲酸酯，1,3,5-參(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苯甲基)-異氰脲酸酯，2,4,6-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基乙基)-1,3,5-三嗪，1,3,5-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基丙基)-六氫-1,3,5-三嗪，1,3,5-參(3,5-二環己基-4-羥基苯甲基)-異氰脲酸酯。

1.11. 苯甲基膦酸酯類，例如 2,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基膦酸二甲基酯，3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基膦酸二乙基酯，3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基膦酸二(十八烷

基)酯，5-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯甲基膦酸二(十八烷基)酯，3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基膦酸一元乙基酯的鈣鹽。

1.12. 鹽基胺基酚類，例如 4-羥基金酸鹽苯胺，4-羥基硬脂酸鹽苯胺，N-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)胺基甲酸辛基酯。

1.13. β -(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙鹽酸的酯類，其具有一元-或多元-含羥醇類，例如具甲醇，乙醇，正辛醇，異辛醇，十八烷醇，1,6-己二醇，1,9-壬二醇，乙二醇，1,2-丙二醇，1,2-新戊基二醇，硫代二甘醇，二甘醇，三甘醇，季戊四醇，參(2-羥基乙基)-異氰脲酸酯，N,N'-雙(2-羥基乙基)-草酸二鹽胺，3-噻十一烷醇，3-噻十五烷醇，三甲基己二醇，三羥甲基丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2,6,7-三氧二環[2.2.2]辛烷。

1.14. β -(5-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯基)丙鹽酸的酯類，其具有一元-或多元-含羥醇類，例如具甲醇，乙醇，正辛醇，異辛醇，十八烷醇，1,6-己二醇，1,9-壬二醇，乙二醇，1,2-丙二醇，1,2-新戊基二醇，硫代二甘醇，二甘醇，三甘醇，季戊四醇，參(2-羥基乙基)-異氰脲酸酯，N,N'-雙(羥基乙基)-草酸二鹽胺，3-噻十一烷醇，3-噻十五烷醇，三甲基己二醇，三羥甲基丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2,6,7-三氧二環[2.2.2]辛烷。

1.15. β -(3,5-二環己基-4-羥基苯基)丙鹽酸的酯類，其具有一元-或多元-含羥醇類，例如具甲醇，乙醇，辛醇

，十八烷醇，1,6-己二醇，1,9-壬二醇，乙二醇，1,2-丙二醇，1,2-新戊基二醇，硫代二甘醇，二甘醇，三甘醇，季戊四醇，參(2-羥基乙基)-異氰脲酸酯，N,N'-雙(2-羥基乙基)-草酸二醯胺，3-噻十一烷醇，3-噻十五烷醇，三甲基己二醇，三羥甲基丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2,6,7-三氧二環[2.2.2]辛烷。

1.16. 3,5-二第三丁基-4-羥基苯基乙酸的酯類，其具有一元-或多元-含羥醇類，例如具甲醇，乙醇，辛醇，十八烷醇，1,6-己二醇，1,9-壬二醇，乙二醇，1,2-丙二醇，1,2-新戊基二醇，硫代二甘醇，二甘醇，三甘醇，季戊四醇，參(2-羥基乙基)-異氰脲酸酯，N,N'-雙(2-羥基乙基)-草酸二醯胺，3-噻十一烷醇，3-噻十五烷醇，三甲基己二醇，三羥甲基丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2,6,7-三氧二環[2.2.2]辛烷。

1.17. β -(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙醯酸的醯胺類，例如 N,N'-雙(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)六亞甲基二胺，N,N'-雙(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)三亞甲基二胺，N,N'-雙(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)-聯胺，N,N'-雙[2-(3-[3,5-二第三丁基-4-羥基苯基]丙醯氧基)乙基]-草醯胺(由 Uniroyal 製造之 Naugard®XL-1)。

1.18. 抗壞血酸(維生素 C)。

1.19. 胺類型抗氧化劑，例如 N,N'-二異丙基-p-亞苯基二胺，N,N'-二叔丁基-p-亞苯基二胺，N,N'-雙(1,4-二甲基苯基)-p-亞苯基二胺，N,N'-雙(1-乙基-3-甲基苯基)-p-亞

苯基二胺，N,N'-雙(1-甲基庚基)-p-亞苯基二胺，N,N'-二環己基-p-亞苯基二胺，N,N'-二苯基-p-亞苯基二胺，N,N'-二(2-萘基)-p-亞苯基二胺，N-異丙基-N'-苯基-p-亞苯基二胺，N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-亞苯基二胺，N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-p-亞苯基二胺，N-環己基-N'-苯基-p-亞苯基二胺，4-(p-甲苯基亞磺醯胺基)-二苯基胺，N,N'-二甲基-N,N'-二次丁基-p-亞苯基二胺，二苯基胺，N-烯丙基二苯基胺，4-異丙氧基二苯基胺，N-苯基-1-萘基胺，N-(4-第三辛基苯基)-1-萘基胺，N-苯基-2-萘基胺，辛基化之二苯基胺，例如 p,p'-二第三辛基二苯基胺，4-正丁基胺基酚，4-丁醯基胺基酚，4-壬醯基胺基酚，4-十二烷醯基胺基酚，4-十八烷醯基胺基酚，二(4-甲氧基苯基)胺，2,6-二第三丁基-4-二甲基胺基甲基酚，2,4'-二胺基二苯基甲烷，4,4'-二胺基二苯基甲烷，N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷，1,2-二[(2-甲基苯基)胺基]乙烷，1,2-二苯基胺基丙烷，(o-甲苯基)雙胍，二[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺，第三辛基化之 N-苯基-1-萘基胺，單-及二烷基化之第三丁基-/第三辛基-二苯基胺的混合物，單-及二烷基化之壬基二苯基胺的混合物，單-及二烷基化之十二烷基二苯基胺的混合物，單-及二烷基化之異丙基-/異己基-二苯基胺的混合物，單-及二烷基化之第三丁基二苯基胺的混合物，2,3-二氫-3,3-二甲基-4H-1,4-苯並噻嗪，吩噻嗪，單-及二烷基化之第三丁基-/第三辛基-吩噻嗪的混合物，單-及二烷基化之第三辛基吩噻嗪的混合物，N-烯丙基吩噻嗪，

N,N,N',N'-四甲基-1,4-二胺基丁-2-烯，N,N-雙(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亞甲基二胺，雙(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯，2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮及2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇。

1.20. 多酚類型抗氧化劑類，例如 p-甲苯酚與二環戊二烯的衍生物，如®WINGSTAY L(Goodyear)，CAS 註冊號 68610-51-5。

2. UV 吸收劑和光穩定劑類

2.1. 2-(2'-羥基苯基)苯並三唑，例如 2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑，2-(3',5'-二第三丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(5'-第三丁基-2'-羥基苯基)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'-二第三丁基-2'-羥基苯基)-5-氯苯並三唑，2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-5-氯苯並三唑，2-(3'-次丁基-5'-第三丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(2'-羥基-4'-辛氧基苯基)苯並三唑，2-(3',5'-二第三戊基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(3',5'-雙(二甲基苯甲基)-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯並三唑，2-(3'-第三丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羥基苯基)-5-氯苯並三唑，2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯並三唑，2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑，2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑，2-(3'-第三丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-

(3'-十二烷基-2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑，2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-(2-異辛氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑，2,2'-亞甲基雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯並三唑-2-基酚]；2-[3'-第三丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羥基苯基]-2H-苯並三唑與聚乙二醇 300 之酯基轉移作用產物；[R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]₂，其中 R 代表 3'-第三丁基-4'-羥基-5'-2H-苯並三唑-2-基苯基；2-[2'-羥基-3'-(二甲基苯甲基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基]苯並三唑；2-[2'-羥基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(二甲基苯甲基)苯基]苯並三唑。

2.2. 2-羥基二苯酮，例如 4-羥基，4-甲氧基，4-辛氧基，4-癸氧基，4-十二烷氧基，4-苯甲氧基，4,2',4'-三羥基及 2'-羥基-4,4'-二甲氧基的衍生物。

2.3. 經取代或未經取代苯甲酸之酯類，例如水楊酸 4-四丁基苯基酯，水楊酸苯基酯，水楊酸辛基苯基酯，二苯甲醯基間苯二酚，雙(4-第三丁基苯甲醯基)間苯二酚，苯甲醯基間苯二酚，3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲酸 2,4-二第三丁基苯基酯，3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲酸十六烷基酯，3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲酸十八烷基酯，3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲酸 2-甲基-4,6-二第三丁基苯基酯。

2.4. 丙烯酸酯類，例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙基酯或 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸異辛基酯， α -甲氧羰基肉桂酸甲基酯， α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸甲基酯或 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸丁基酯， α -甲氧基

羧基-p-甲氧基肉桂酸甲基酯及 N-(α -甲氧基羧基- β -氰乙烯基)-2-甲基二氮。

2.5. 含鎳化合物，例如 2,2'-硫-雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚]之鎳錯合物，如 1:1 或 1:2 錯合物，視情況選用性地具有另外的配位體，如正丁基胺，三乙醇胺或 N-環己基二乙醇胺，二丁基二硫代胺基甲酸鎳，4-羥基-3,5-二第三丁基苯甲基膦酸的單烷基酯，如甲基或乙基酯，的鎳鹽，酮肟的鎳錯合物如 2-羥基-4-甲基苯基十一基酮肟，視情況選用地具有另外配位體的 1-苯基-4-十二烷醯基-5-羥基吡唑鎳錯合物。

2.6. 空間位阻胺類，例如癸二酸雙(2,2,6,6-四甲基吡啶-4-基)酯，琥珀酸雙(2,2,6,6-四甲基吡啶-4-基)酯，癸二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基吡啶-4-基)酯，癸二酸雙(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基吡啶-4-基)酯，正丁基-3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基丙二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基吡啶基)酯，1-羥基乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基吡啶和琥珀之縮合產物，N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)六亞甲基二胺和 4-第三辛基胺基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪之線性或環狀縮合產物，次氮基三乙酸參(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)酯，1,2,3,4-丁基四羧酸肆(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)酯，1,1'-(1,2-乙二基)-雙(3,3,5,5-四甲基吡啶酮)，4-苯甲醯基-2,2,6,6-四甲基吡啶，4-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基吡啶，丙二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基吡啶基)-2-正丁基-2-(2-羥基-3,5-二第三丁基苯甲基)酯，3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮雜螺環[4.5]癸基-

2,4-二酮，癸二酸雙(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯，琥珀酸雙(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯，N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亞甲基二胺和 4-嗎啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪之線性或環狀縮合物，2-氯-4,6-二(4-正丁基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷之縮合產物，2-氯-4,6-二(4-正丁基胺基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷之縮合產物，8-乙醯基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮雜螺環[4.5]癸基-2,4-二酮，3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮，3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮，4-十六烷氧基-及 4-十八烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物，N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亞甲基二胺和 4-環己基胺基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪之縮合產物，1,2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和 4-丁基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶的縮合產物(CAS 註冊號 136504-96-6)；N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)正十二烷基琥珀醯亞胺，N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正十二烷基琥珀醯亞胺，2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧雜-3,8-二氮雜-4-氧代螺環[4.5]癸烷，7,7,9,9-四甲基-2-環十一烷基-1-氧雜-3,8-二氮雜-4-氧代螺環[4.5]癸烷和表氯醇之反應產物，1,1-雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯，N,N'-雙-甲醯基-N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亞甲基二胺，具有 1,2,2,6,6-五甲基-4-羥基哌啶的 4-甲氧基亞甲基丙二酸二酯

，聚[甲基丙基-3-氧-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]矽氧烷，順丁烯二酸酐- α -烯烴共聚物和 2,2,6,6-四甲基-4-胺基哌啶或 1,2,2,6,6-五甲基-4-胺基哌啶的反應產物。

2.7. 草酸二醯胺類，例如 4,4'-二辛氧基草醯二苯胺，2,2'-二乙氧基草醯二苯胺，2,2'-二辛氧基-5,5'-二第三丁基草醯二苯胺，2,2'-二(十二烷氧基)-5,5'-二第三丁基草醯二苯胺，2-乙氧基-2'-乙基草醯二苯胺，N,N'-雙(3-二甲基胺基丙基)草醯胺，2-乙氧基-5-第三丁基-2'-乙基草醯二苯胺，及其與 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二第三丁基草醯二苯胺之混合物，及經間-與對-甲氧基-以及經間-及對-乙氧基雙取代的草醯二苯胺混合物。

2.8. 2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三嗪類，例如 2,4,6-參(2-羥基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪，2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-(2,4-二羥基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2,4-雙(2-羥基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4,6-雙(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-(2-羥基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-(2-羥基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-丁氧基丙氧基)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-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-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-3-十二

烷氧基丙氧基)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-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪，2,4,6-參[2-羥基-4-(3-丁氧基-2-羥基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪，2-(2-羥基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪，2-{2-羥基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羥基丙氧基]苯基}-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

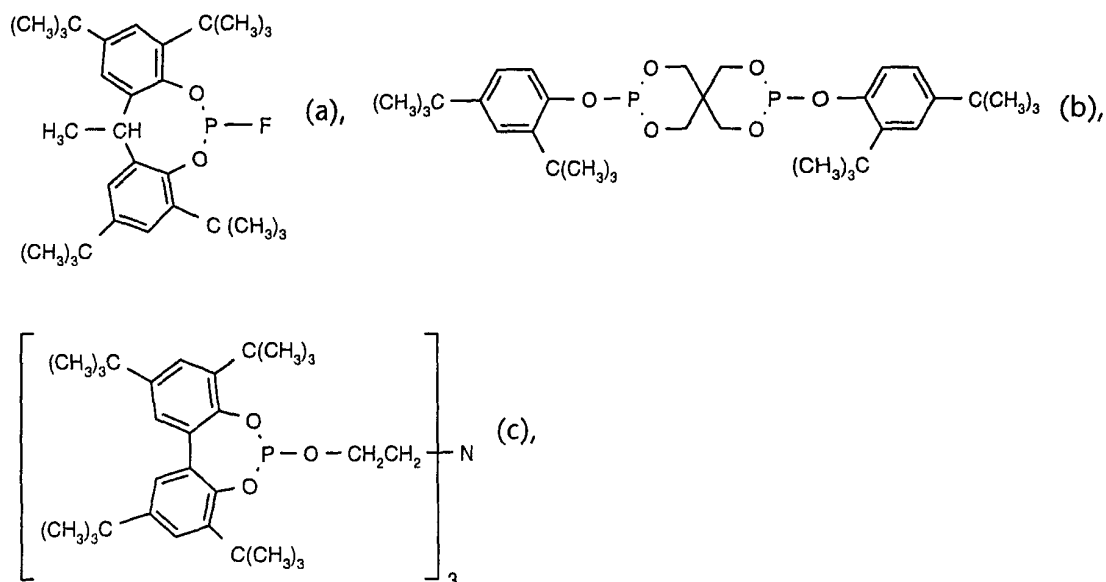
3. 金屬去活化劑，例如 N,N'-二苯基草酸二醯胺，N-水楊醛基-N'-水楊醯基聯胺，N,N'-雙(水楊醯基)聯胺，N,N'-雙(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)聯胺，3-水楊醯基胺基-1,2,4-三唑，雙(亞苄基)草酸二醯肼，草醯二苯胺，間苯二酸二醯肼，癸二酸雙苯基醯肼，N,N'-二乙醯基己二酸二醯肼，N,N'-雙(水楊醯基)草酸二醯肼，N,N'-雙(水楊醯基)硫代丙醯酸二醯肼。

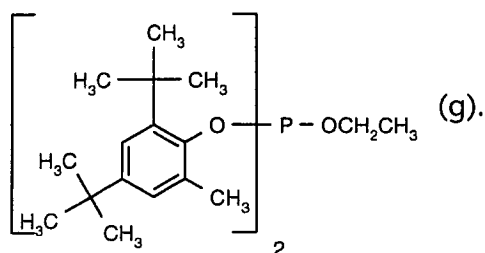
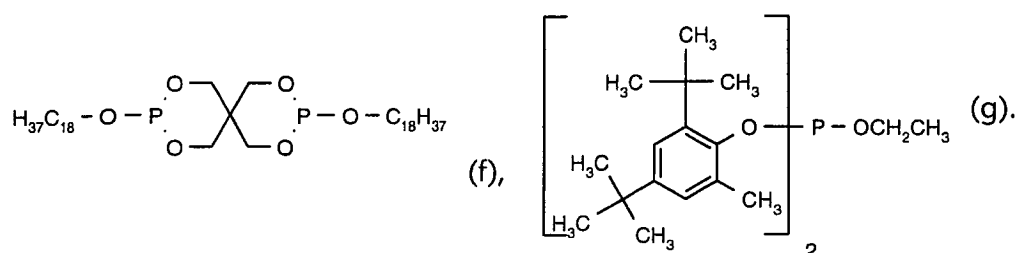
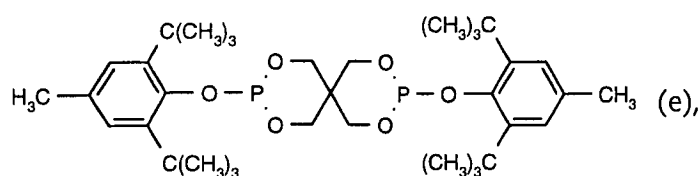
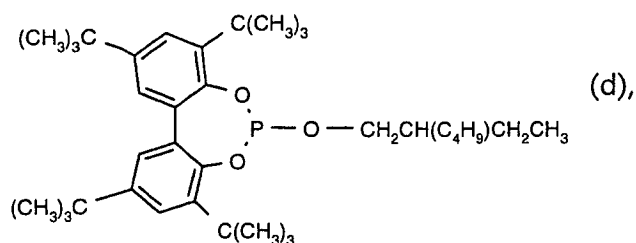
4. 亞磷酸酯，膦和亞膦酸酯，例如亞磷酸三苯基酯，亞磷酸二苯基烷基酯，亞磷酸苯基二烷基酯，參(壬基苯基)亞磷酸酯，亞磷酸三月桂基酯，亞磷酸三(十八烷基)酯，三甲基亞膦，三第三丁基膦，三苯基膦，二硬脂基-季戊四醇二亞磷酸酯，參(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯，二異癸基季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2,4-二第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙異癸氧基-季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2,4-二第三丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2,4,6-三第三丁基苯基)季戊四醇亞磷酸酯，三硬脂基山梨醇三亞磷酸酯

，肆(2,4-二第三丁基苯基)4,4'-二亞苯基二亞磷酸酯，6-異辛氧基-2,4,8,10-四第三丁基-12H-二苯並[d,g]-1,3,2-二噁磷酸素(phosphocine)，6-氟-2,4,8,10-四第三丁基-12-甲基-二苯並[d,g]-1,3,2-二噁磷酸素，亞磷酸雙(2,4-二第三丁基-6-甲基苯基)甲基酯，亞磷酸雙(2,4-二第三丁基-6-甲基苯基)乙基酯，2,2',2''-次氮基[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]，亞磷酸 2-乙基己基-(3,3', 5,5'-四第三丁基-1,1'-聯苯基-2,2'-二基)酯。

特別佳者為使用下列之亞磷酸酯：

參(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯(Irgafos®168，汽巴特用化學品)，參(辛基苯基)亞磷酸酯，及選自於下文中所提並由結構式(a)，(b)，(c)，(d)，(e)，(f)及(g)所組成之族群之亞磷酸酯：





5. 羥基胺類，例如 N,N-二苯甲基羥基胺，N,N-二乙基羥基胺，N,N-二辛基羥基胺，N,N-二月桂基羥基胺，N,N-二(十四烷基)羥基胺，N,N-二(十六烷基)羥基胺，N,N-二(十八烷基)羥基胺，N-十六烷基-N-十八烷基羥基胺，N-十七烷基-N-十八烷基羥基胺，衍生自氫化動物脂肪胺之 N,N-二烷基羥基胺。

6. 硝基酮類，例如 N-苯甲基- α -苯基硝基酮，N-乙基- α -甲基硝基酮，N-辛基- α -庚基硝基酮，N-月桂基- α -十一烷基硝基酮，N-十四烷基- α -十三烷基硝基酮，N-十六烷基- α -十五烷基硝基酮，N-十八烷基- α -十七烷基硝基酮，N-十六烷基- α -十七烷基硝基酮，N-十八烷基- α -十五烷基硝基酮，N-十七烷基- α -十七烷基硝基酮，N-十八烷基- α -十六烷基硝基酮，及由製備自氫化動物脂肪胺之 N,N-二烷基羥基胺衍生的硝基酮。

7. 硫協乘劑，例如硫代二丙酸二月桂基酯或二硬脂基酯。

8. 過氧化清除劑，例如 β -硫代二丙醯酸之酯類，如月桂基，硬脂基，肉豆蔻基或十三烷基的酯類，硫氫基苯並咪唑，2-硫氫基苯並咪唑的鋅鹽，二丁基二硫代胺基甲酸化鋅，二(十八烷基)二硫化物，季戊四醇肆(β -十二烷基硫氫基)丙醯酸酯。

9. 聚醯胺穩定劑，例如銅鹽與碘化物及/或磷化合物的組合和二價錳鹽。

10. 鹼性共穩定劑，例如蜜胺，聚乙烯吡咯烷酮，雙氰胺，氰脲酸三烯丙基酯，尿素衍生物，聯胺衍生物，胺類，聚醯胺類，聚胺基甲酸乙酯，高碳脂肪酸之鹼金屬鹽類和鹼土金屬鹽類，如硬脂酸鈣，硬脂酸鋅，二十二烷酸鎂，硬脂酸鎂，蓖麻酸鈉及棕櫚酸鉀，焦几茶酸銻或焦几茶酸鋅。

11. 成核試劑，例如無機性基質，如滑石，金屬氧化物如二氧化鈦或氧化鎂，較佳為鹼土金屬之磷酸鹽，碳酸鹽或硫酸鹽；有機性化合物，如一元-或多元-羧酸及它們的鹽類如 4-第三丁基苯甲酸，己二酸，二苯基乙酸，琥珀酸鈉或苯甲酸鈉；及聚合性化合物，如離子性共聚物(離聚物)。

12. 苯並呋喃酮與二氫吡啶酮，例如揭示於 U.S. 4,325,863；U.S. 4,338,244；U.S. 5,175,312；U.S. 5,216,052；U.S. 5,252,643；DE-A-4 316 611；DE-A-4 316

7.6	弱	7.1	極強
6.6	弱	6.3	極弱
5.94	弱	5.81	極弱
5.63	中	5.45	弱
5.35	極弱	5.26	中
5.06	中	4.93	弱
4.82	中	4.74	強
4.58	中	4.52	弱
4.43	極強	4.30	弱
4.13	極弱	4.09	弱
3.93	弱	3.75	弱
3.59	極弱	3.42	極弱
3.33	極弱	3.25	極弱
3.16	極弱	3.06	極弱

新的晶形，特別為新穎的季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]晶體變體(μ -形式)，係此類化合物的較佳晶形，其相較於其他晶形更為優異。例如，在製備上文中所定義之固體粒子方法中，使用季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]晶體變體(μ -形式)做為晶種，並併用聚氧基乙烯山梨糖醇的偏酯，特別為聚氧乙烯-(20 或 5)-山梨糖醇單油酸酯時特別優異，其可保證得到迅速和完全的結晶作用。

本發明亦有關於一種包含新晶形，特別是季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]晶體變體(μ -形式)，

的水性分散液。

本發明的進一步較佳具體實例係有關於一種水性分散液，其包含新的晶形，特別是季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]晶體變體(μ -形式)，混合有其他晶形。

本發明亦有關於一種製備該晶形，特別是如上文中所定義之季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]晶體變體(μ -形式)，的方法，其特徵在於製備均質的醇類水性分散液，其包含季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]及選自由乙醇，異丙醇和 2-丁醇所組成族群的低碳醇，及在溫度高於 90°C 時加入聚氧乙烯-(20 或 5)-山梨糖醇單油酸酯和晶種而形成晶體。

該方法包含之步驟為將在醇類水溶液中的季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]熔融物或懸浮液加熱至溫度範圍由 90°C 至懸浮液之沸點，其中該醇類水溶液包含選自由乙醇，異丙醇和 2-丁醇所組成族群的低碳醇。該分散液利用劇烈攪拌完全混合。結晶形式的形成可藉由加入具有於上一批次得到之 μ -變體結晶的醇類水溶液而加速。不同變體結晶，例如述於 U.S.專利 4,683,326 之 λ -變體，亦可加入與 μ -變體晶體混合。

此種新的晶形特別適合用於製備包含晶形季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]批次的方法。依據此方法，可製備出包含季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]的水性均質分散液，加入聚氧乙烯-(20 或 5)-

6.4	弱	6.2	中
6.1	中	5.94	弱
5.83	極弱	5.58	中
5.24	中	5.13	強
5.06	強	4.98	中
4.88	中	4.71	中
4.59	強	4.54	強
4.38	強	4.24	中
4.13	中	3.92	弱
3.85	弱	3.70	極弱
3.53	弱	3.38	極弱
3.29	極弱	3.05	極弱

新的晶形，特別為新穎的 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]晶體變體(β -形式)，係此類化合物的較佳晶形，其相較於其他晶形更為優異。例如，在製備上文中所定義之固體粒子方法中，使用 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]晶體變體(β -形式)做為晶種，並併用聚氧基乙烯山梨糖醇的偏酯，特別為聚氧乙烯-(20 或 5)-山梨糖醇單油酸酯時特別優異，其可保證得到迅速和完全的結晶作用。

本發明亦有關於一種包含新晶形，特別是 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]晶體變體(β -形式)，的水性分散液。

本發明的進一步較佳具體實例係有關於一種水性分散

液，其包含新的晶形，特別是 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]晶體變體(β -形式)，混合有其他晶形。

本發明亦有關於一種製備該晶形，特別是如上文中所定義之 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]晶體變體(β -形式)，的方法，其特徵在於製備均質的水性或醇類水性分散液，其包含 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]及選自由乙醇，異丙醇和 2-丁醇所組成族群的低碳醇，及在溫度高於 75°C 時加入聚氧乙烯-(20 或 5)-山梨糖醇單油酸酯和晶種而形成晶體。

該方法包含之步驟為將在水中或醇類水溶液中的 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)](β -形式)熔融物或懸浮液加熱至溫度高於 75°C 至懸浮液之沸點，較佳之範圍為由 75°C -90°C，其中該醇類水溶液包含選自由乙醇，異丙醇和 2-丁醇所組成族群的低碳醇。該分散液利用劇烈攪拌完全混合。結晶形式的形成可藉由加入具有於上一批次得到之 β -變體結晶的醇類水溶液而加速。

此種新的晶形特別適合用於製備包含晶形 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]批次的方法。依據此方法，可製備出包含 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)](β -形式)的水性均質分散液，加入聚氧乙烯-(20 或 5)-山梨糖醇單油酸酯，及該

分散液以晶體變體(β -形式)並視情況地與其他晶形混合的結晶種晶。

本發明的進一步具體實例係有關於一種定義於上文，包含季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯](μ -形式)及/或 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)](β -形式)之水性分散液的進一步加工方法。該分散液特別適用於穩定有機材料，尤其是聚合物，特別為苯乙烯(共)聚合物，例如聚苯乙烯，ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)，IPS(衝擊性聚苯乙烯，苯乙烯在聚丁二烯上的接枝共聚物)，MBS(異丁烯腈-丁二烯-苯乙烯)和 SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)。本發明的另一個較佳具體實例係有關於一種聚合物組成物，其包含

a')定義於上文，包含季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯](μ -形式)及/或 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)](β -形式)，及視情況選用進一步添加劑之水性分散液；

b')經穩定化以阻抗氧化，熱或光-引致降解作用的聚合物材料。

併入聚合物材料之實施，可利用習知的方法將其及若需要使用時的進一步添加劑混合至組成物內。聚合物材料之併入可在成型步驟之前或期間進行，或直接將組成物加至聚合物內而無需或必需進行後續的溶劑蒸發。在彈性體的情況下，它們亦可穩定為晶格。因此本發明特別地係有關於一種組成物，其中於上文中所定義的分散液可併入彈

性體/聚合物及/或其之化學鍵結。

水性分散液亦可用母煉膠的形式加入經穩定化的聚合物物質，其中母煉膠所含有於上文中所定義之個別成分濃度為以重量計之例如 2.5 至 25.0 重量%。

於上文中所定義的分散液可藉由下列之方法併至聚合物中：

當做乳液或分散液(例如晶格或乳液聚合物)；

在混合額外成分或聚合物混合物期間當做乾式混合物；

直接加至加工設備(例如擠製機，密閉式混合機等)；

當做溶液或熔融物。

因此，本發明亦有關於一種製備聚合物組成物的方法，其包含將經穩定化以阻抗氧化，熱或光-引致降解作用的聚合物材料成分併至上文所定義的水性分散液。

[實施方式]

這些聚合物組成物可以各種不同形式應用並且加工得到各種不同的產物，例如薄膜，纖維，膠帶，模塑化合物或物體外輪廓，或做為塗覆材料的接合劑，膠黏劑或油灰。下列實施例用於說明本發明：

實施例

實施例 1

1.1 標準程序

此種製備固體粒子的方法係進行於一個裝備有 Ekato Intermig 攪拌器，熔融物入口及溫度計的 3 升雙夾套反應

器。熔融物是在另一個 1 升的雙夾套反應器中製備，其裝備有錨式攪拌器並利用玻璃管與另一個反應器連接。熔融物及固體粒子的兩個製備步驟均在氮氣圍下進行。

水(以熔融物重量為基準之 200 重量%)，界面活性劑吐溫 80 和一批晶種在 3 升反應器中混合，並加熱至形成固體粒子的溫度。熔融物的加入速率為 300 至 360 克/小時，且將溫度維持在既定的溫度。然後所形成的懸浮液在定量給料之外，另外攪拌 30 分鐘。冷卻至 50°C 之後，過濾出顆粒並以水清洗。接著在真空下乾燥粒子。

1.2 依標準程序進行而得到固體粒子，其係在 95°C 下將 900 克之 IRGANOX 1098 熔融物加至 1800 克之水中，水中含有 4.5 克吐溫 80(0.5%)和 70 克 IRGANOX 1098(7.8%)晶種。熔融物的溫度為 180°C。

1.3 依標準程序進行而得到在固體粒子中的 IRGANOX 1010 及 IRGAFOS 168 混合物，其係將 297 克之 IRGANOX 1010 與 603 克 IRGAFOS 168(= 900 克 IRGANOX B215)熔融物加至水相中，水相含有 70 克(7.8%)IRGANOX B215 晶種和 4.5 克吐溫 80(0.5%)。

1.4 依標準程序進行而得到在固體粒子中的 IRGANOX 1010，其係將 900 克之熔融物加至水相中，水相含有 70 克(7.8%)IRGANOX 1010 晶種和 20 克吐溫 80。

1.5 依標準程序進行而得到 μ -晶形的固體粒子，其係在 90°C 下將 300 克之 IRGANOX 1010 熔融物加至 540 克水和 60 克乙醇的混合物中，該混合物含有 1.5 克吐溫 80(0.5

%) 和 15 克 IRGANOX 1010(5.0%) μ -晶形之晶種。熔融物的溫度為 140°C。

1.6 依標準程序進行而得到 μ -晶形的固體粒子，其係在 90°C 下將 300 克之 IRGANOX 1010 熔融物加至 600 克水和 60 克 2-丙醇的混合物中，該混合物含有 1.5 克吐溫 80(0.5%) 和 15 克 IRGANOX 1010(5.0%) μ -晶形之晶種。熔融物的溫度為 140°C。

1.7 依標準程序進行而得到 μ -晶形的固體粒子，其係在 90°C 下將 300 克之 IRGANOX 1010 熔融物加至 600 克水和 60 克 2-丁醇的混合物中，該混合物含有 0.5 克吐溫 80(0.16%) 和 3.8 克 IRGANOX 1010(1.3%) μ -晶形之晶種。熔融物的溫度為 140°C。

1.8 依標準程序進行而得到 β -晶形的固體粒子，其係在 95°C 下將 900 克之 IRGANOX 1098 熔融物加至 1800 克水中，其中之水含有 0.9 克吐溫 80(0.1%) 和 70 克 IRGANOX 1098(7.8%) 晶種。熔融物的溫度為 180°C。

實施例 2

917 克水，3 克吐溫 80 和一批 80 克 IRGANOX 1010 的晶種(50 μ) 在 3 升反應器中混合，並加熱至 90°C。再加入 200 克非晶形 IRGANOX 1010，較佳為球形。然後所形成的懸浮液在 90°C 及 190rpm 下再攪拌 1 小時。冷卻至室溫之後，過濾出結晶並以水清洗。接著在真空下乾燥結晶。

伍、中文發明摘要：

本發明係有關於一種由結晶形式 IRGANOX 系列，特別為 IRGANOX 1010 及 1098，製備酚抗氧劑固體粒子的方法，得自於該方法之結晶粒子，該結晶粒子的進一步加工方法，包含該酚抗氧劑之水性分散液，新穎的季戊四醇肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯](μ -形式)及 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)](β -形式)晶體變體，及包含這些新晶體變體的水性分散液。

陸、英文發明摘要：

The invention relates to a process for preparing solid particles of a phenolic antioxidant from the IRGANOX series in the form of crystals, particularly IRGANOX 1010 and 1098, the crystal particles obtainable by the process, the further processing of the crystal particles, an aqueous dispersion comprising the phenolic antioxidant, novel crystal modifications of pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate](μ -form) and N, N'-hexane-1,6-diyl-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionamide)](β -form) and aqueous dispersion comprising the new crystal modifications.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (無) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無)

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)

96年7月9日修(更)正替換頁

發明專利說明書

(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：92132857

※ 申請日期：92.11.24

※IPC 分類：C09K 15/00 (2006.01)

壹、發明名稱：(中文/英文)

晶形酚抗氧劑

Phenolic antioxidants in crystalline form

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

汽巴特用化學品控股公司

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

代表人：(中文/英文)

1. 漢斯-培特·威特林 / WITTLIN, HANS-PETER

2. 沛卓 庫菲爾 / QUERFELD, PETRA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士，4057 巴賽爾城，克律貝街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / SWITZERLAND

參、發明人：(共 4 人)

發明人 1

姓 名：(中文/英文)

丹尼爾 瑞姆 / REHM, DANIEL

住居所地址：(中文/英文)

德國 79232 麻屈市 納屈曼頓路 36 號

Naechstmatten 36, 79232 March, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

發明人 2

姓 名：(中文/英文)

約哈尼 史庫佛特 / SCHAEFTER, JOHANNES

住居所地址：(中文/英文)

德國 79539 羅瑞市 弗瑞納夫街 14 號

Friedrich-Neff-Strasse 14, 79539 Loerrach, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

發明人 3

姓 名：(中文/英文)

保羅 阿卓安 凡 德 舒夫 / VAN DER SCHAAF, PAUL ADRIAAN

住居所地址：(中文/英文)

瑞士 4123 歐斯維爾市 馬斯街 17 號

Marsstrasse 17, 4123 Allschwil, Switzerland

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 / The Netherlands

發明人 4

姓 名：(中文/英文)

克利斯群 庫克 / GUCKEL, CHRISTIAN

住居所地址：(中文/英文)

德國 79713 貝德薩金格市 納斯鮑路 16 號

Nussbaumweg 16, 79713 Bad Saeckingen, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

622 ; DE-A-4 316 876 ; EP-A-0 589 839 或 EP-A-0 591 102 , 或 3-[4-(2-乙醯氧基乙氧基)苯基]-5,7-二第三丁基苯並麝喃-2-酮 , 5,7-二第三丁基-3-[4-(2-硬脂醯氧基乙氧基)苯基]苯並麝喃-2-酮 , 3,3'-雙[5,7-二第三丁基-3-(4-[2-羥基乙氧基]苯基)苯並麝喃-2-酮 , 5,7-二第三丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯並麝喃-2-酮 , 3-(4-乙醯氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二第三丁基苯並麝喃-2-酮 , 3-(3,5-二甲基-4-第三戊醯苯基)-5,7-二第三丁基苯並麝喃-2-酮 , 3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二第三丁基苯並麝喃-2-酮 , 3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二第三丁基苯並麝喃-2-酮。

13. 其他添加物 , 例如增塑劑 , 潤滑劑 , 乳化劑 , 染料 , 液流添加劑 , 觸媒 , 均化助劑 , 視覺增亮劑 , 防火劑 , 抗靜電劑或發泡劑。

本發明的一個特別的較佳具體實例係有關於一種新的季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]晶形。該新的晶形具有 123°C 的熔點及可與其他晶形 , 例如定義於 U.S.專利 4,683,326 之 λ -變體 , 明顯區別的特定 X 光繞射圖案。123°C 的熔點可將該新晶形與其他晶體變體區別出 , 例如習知的 β -變體 , 熔點 : 116°C , 或 δ -變體 : 熔點 : 118°C。

此種新的季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]晶形在 X 射線粉末繞射圖案之鑑定係基於下列主要線條的面間距[d-值]及相對線強度(CuK 輻射 : 35Kv , 60mA , 自動發散縫 , 繞射光束單色接收縫 : 0.2 釐米 , 散

射縫：1°)：

d-間距[Å]	相對強度	d-間距[Å]	相對強度
22.7	強	19.7	強
14.9	中	13.1	中
11.3	中	9.0	弱
8.6	中	7.6	弱
7.1	極強	6.6	弱
5.94	弱	5.63	中
5.45	弱	5.26	中
5.06	中	4.82	中
4.74	強	4.58	中
4.43	極強	4.30	弱
4.09	弱	3.93	弱
3.75	弱		

X 射線粉末繞射圖案對新的季戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]晶體變體(μ -形式)的更精確鑑定為利用包括主要線條及較弱線條的下列面間距[d-值]及相對線強度。

d-間距[Å]	相對強度	d-間距[Å]	相對強度
22.7	強	19.7	強
14.9	中	13.1	中
12.4	極強	11.3	中
10.9	極弱	9.9	極弱
9.0	弱	8.6	中

山梨糖醇單油酸酯，及該分散液以晶體變體(μ -形式)並視情況地與其他晶形混合的結晶種晶。

本發明的另一個特定具體實例係有關於一種新的 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]晶形。該新的晶形具有可與其他晶形，例如可藉由習知方法自甲苯溶劑得到之 α -變體，明顯區別的特定 X 光繞射圖案。

此種得到 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)] α -變體結晶的習知方法述於下文：

在一個裝備有冷凝管、錨式攪拌器及轉移管的 5 升雙夾套反應器中加入 1580 毫升甲苯，加熱至 110°C (攪拌器速率 150 轉/分)。在 90°C 下加入溶解於 1200 毫升甲苯中之 890 克 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]。轉移管以 250 毫升甲苯沖洗。在溶液加熱至 80°C 後加入 0.1 克晶形 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]做為晶種物質。將溶液冷卻至 77°C 並保持在此溫度下 60 分鐘。然後溶液再冷卻至 20°C 並再度保持在此溫度下 60 分鐘。過濾晶形懸浮液且以 3120 毫升甲苯清洗三次。白色結晶在 40 毫巴的真空下乾燥 24 小時。

X 射線粉末繞射圖案對 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]晶體變體(α -形式)的更精確鑑定為利用包括主要線條及較弱線條的下列面間距[d-值]及相對線強度。

d-間距[Å]	相對強度	d-間距[Å]	相對強度
16.0	中	13.8	極弱
12.7	弱	10.5	極強
8.5	中	8.0	中
7.5	中	6.9	中
6.8	中	6.3	弱
6.1	中	5.83	弱
5.60	中	5.25	強
4.99	強	4.71	強
4.60	強	4.37	強
4.23	中	4.03	弱
3.85	弱	3.75	極弱
3.63	極弱	3.54	弱
3.49	中	3.38	極弱
3.29	弱	3.25	弱
3.18	極弱	3.13	極弱
3.04	弱		

X 射線粉末繞射圖案對新的 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]晶形的鑑定為利用下列主要線條的面間距[d-值]及相對線強度(CuK 輻射：35kV，60mA，自動發散縫，繞射光束單色接收縫：0.2 釐米，散射縫：1°)：

d-間距[Å]	相對強度	d-間距[Å]	相對強度
7.3	中	5.13	強
4.88	中	3.92	弱

X 射線粉末繞射圖案對新的 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]晶形的更精確鑑定為利用包括主要線條及較弱線條之下列面間距[d-值]及相對線強度。

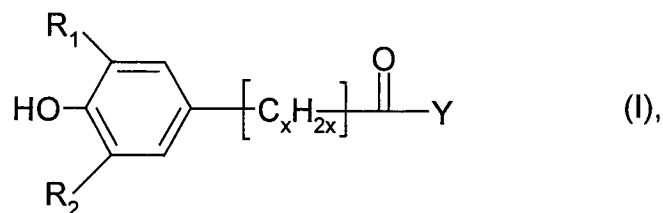
d-間距[Å]	相對強度	d-間距[Å]	相對強度
11.1	弱	10.3	中
7.9	中	7.3	中
5.13	強	5.06	強
4.88	中	3.92	弱

X 射線粉末繞射圖案對新的 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]晶體變體(β -形式)的更精確鑑定為利用包括主要線條及較弱線條的下列面間距[d-值]及相對線強度：

d-間距[Å]	相對強度	d-間距[Å]	相對強度
16.0	極弱	13.6	極弱
12.7	極弱	11.1	弱
10.5	中	10.3	中
9.1	極弱	8.5	弱
8.0	中	7.9	中
7.5	中	7.3	中
7.1	中	6.8	弱

拾、申請專利範圍：

1. 一種製備固體粒子的方法，該固體粒子包含實質晶形之下式化合物：

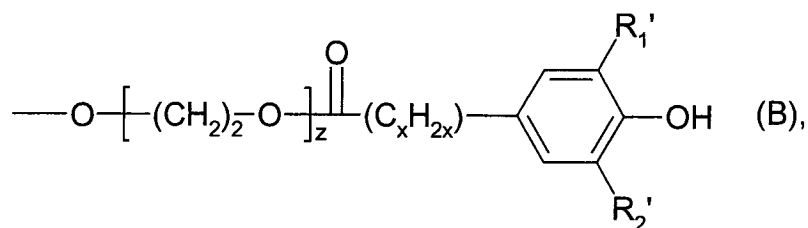
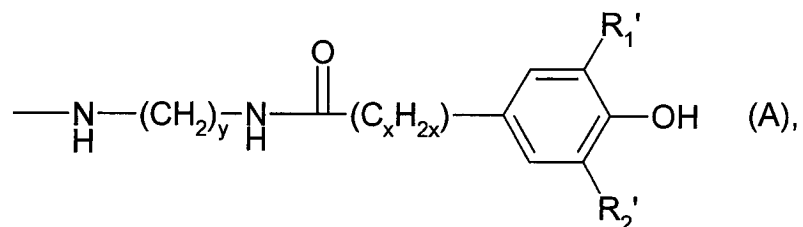


其中

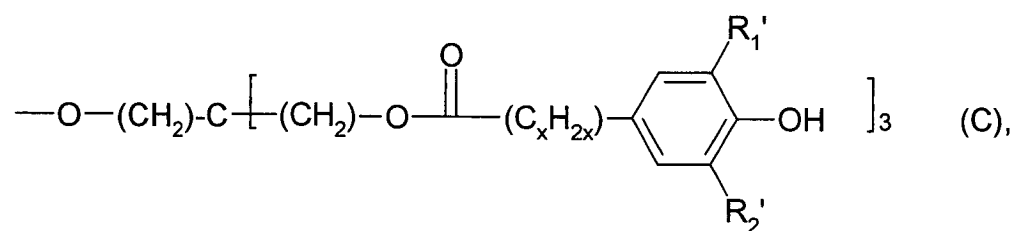
R_1 和 R_2 相互獨立且其中一個代表氫或 C_1 - C_4 烷基，及另一個代表 C_3 - C_4 烷基；

x 代表 0(直接鍵結)或由 1 至 3 的數字；及

Y 代表 C_8 - C_{22} 烷氧基；或具下列部分式的基團



或



其中

R_1' 和 R_2' 相互獨立且其中一個代表氫或 C_1-C_4 烷基，
及另一個代表 C_3-C_4 烷基；

x 代表 0(直接鍵結)或由 1 至 3 的數字；

y 代表由 2 至 10 的數字；及

z 代表由 2 至 6 的數字，

其特徵在於製備均質的水性分散液，其包含化合物(I)或它的混合物，其中 R_1 ， R_2 ， R_1' ， R_2' ，Y，x，y 及 z 如上文中所定義者，藉由加入聚氧乙烯山梨糖醇的脂肪酸偏酯和晶種而形成結晶，及將所得到之結晶與分散液分離。

2.一種進一步加工包含實質晶形之化合物(I)的固體粒子處理步驟，其特徵在於製備包含式(I)化合物或它的混合物的均質水性分散液，其中 R_1 ， R_2 ， R_1' ， R_2' ， Y ， x ， y 和 z 如申請專利範圍第 1 項中所定義者，藉由加入聚氧乙烯山梨糖醇的脂肪酸偏酯和晶種而形成晶體，及將所得到之結晶由分散液中分離，及藉由在黏合液體存在下之濕式製粒或加壓緊壓和擠出方法進一步加工成為顆粒。

3.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於結晶之形成係加入選自由聚氧乙烯-(20 或 4)-山梨糖醇單月桂酸酯、聚氧乙烯-(20)-山梨糖醇單棕櫚酸酯或單硬脂酸、聚氧乙烯-(4 或 20)-山梨糖醇單硬脂酸或三硬脂酸、聚氧乙烯-

(20 或 5)-山梨糖醇單油酸酯和聚氧乙烯-(20)-山梨糖醇三油酸酯所組成族群之聚氧乙烯山梨糖醇的脂肪酸偏酯。

4.根據申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於結晶之形成係加入聚氧乙烯-(20 或 5)-山梨糖醇單油酸酯。

5.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其為製備包含實質晶形之化合物(I)或其混合物的固體粒子，其中

R_1 和 R_2 相互獨立且其中一個代表氫或第三丁基，及另一個代表第三丁基；

x 代表 2；及

Y 代表 C_8-C_{22} 烷氧基；或部分式(A)，(B)或(C)的基團

,

其中

R_1' 和 R_2' 相互獨立且其中一個代表氫或第三丁基，及另一個代表第三丁基；

x 代表 2； y 代表 6；及 z 代表 3，

其特徵在於藉由加入聚氧乙烯-(20 或 5)-山梨糖醇單油酸酯而形成結晶。

6.根據申請專利範圍第 2 項之處理步驟，其特徵在於將所得到的結晶藉由過濾、離心或傾析自分散液分離出並藉由在黏合液體存在下之濕式製粒或加壓緊壓和擠出方法轉換為顆粒。

7.一種水性分散液，其包含

a)實質晶形之化合物(I)或其混合物，其中 R_1 ， R_2 ， R_1' ， R_2' ， Y ， x ， y 和 z 如申請專利範圍第 1 項中所定義

者；

b)聚氧乙烯山梨糖醇的脂肪酸偏酯；及

c)水。

8.根據申請專利範圍第 7 項之水性分散液，其包含做為成分 a)實質晶形之季戊四醇肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]。

9.根據申請專利範圍第 8 項之水性分散液，其包含做為成分 a)實質晶形之 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]。

10.一種晶形季戊四醇肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]，其特徵在於 X 射線粉末繞射圖案中下列主要線條之面間距[d-值]及相對線強度：

d-間距[Å]	相對強度
22.7	強
19.7	強
14.9	中
13.1	中
11.3	中
9.0	弱
8.6	中
7.6	弱
7.1	極強
6.6	弱
5.94	弱

5.63	中
5.45	弱
5.26	中
5.06	中
4.82	中
4.74	強
4.58	中
4.43	極強
4.30	弱
4.09	弱
3.93	弱
3.75	弱

。

11. 一種晶形變體(μ -形式)季戊四醇肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]，其特徵在於 X 射線粉末繞射圖案中之面間距[d-值]及相對線強度：

d-間距[Å]	相對強度
22.7	強
19.7	強
14.9	中
13.1	中
12.4	極強
11.3	中
10.9	極弱

9.9	極 弱
9.0	弱
8.6	中
7.6	弱
7.1	極 強
6.6	弱
6.3	極 弱
5.94	弱
5.81	極 弱
5.63	中
5.45	弱
5.35	極 弱
5.26	中
5.06	中
4.93	弱
4.82	中
4.74	強
4.58	中
4.52	弱
4.43	極 強
4.30	弱
4.13	極 弱
4.09	弱
3.93	弱

3.75	弱
3.59	極弱
3.42	極弱
3.33	極弱
3.25	極弱
3.16	極弱
3.06	極弱

。

12.一種水性分散液，其包含於申請專利範圍第 11 項中定義之晶形變體(μ -形式)季戊四醇肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]。

13.一種晶形 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]，其特徵在於 X 射線粉末繞射圖案中下列主要線條之面間距[d-值]及相對線強度：

d-間距[Å]	相對強度
7.3	中
5.13	強
4.88	中
3.92	弱

。

14.根據申請專利範圍第 13 項之晶形 N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]，其特徵在於 X 射線粉末繞射圖案中包括主要線條和較弱線條之面間距[d-值]及相對線強度：

d-間距 [Å]	相對強度
11.1	弱
10.3	中
7.9	中
7.3	中
5.13	強
5.06	強
4.88	中
3.92	弱

15. 一種晶形變體 (β -形式) N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]，其特徵在於 X 射線粉末繞射圖案中包括主要線條和較弱線條之面間距[d-值]及相對線強度：

d-間距 [Å]	相對強度
6.0	極弱
13.6	極弱
12.7	極弱
11.1	弱
10.5	中
10.3	中
9.1	極弱
8.5	弱
8.0	中

7.9	中
7.5	中
7.3	中
7.1	中
6.8	弱
6.4	弱
6.2	中
6.1	中
5.94	弱
5.83	極 弱
5.58	中
5.24	中
5.13	強
5.06	強
4.98	中
4.88	中
4.71	中
4.59	強
4.54	強
4.38	強
4.24	中
4.13	中
3.92	弱
3.85	弱

3.71	極 弱
3.53	弱
3.38	極 弱
3.29	極 弱
3.05	極 弱

。

16.一種水性分散液，其包含於申請專利範圍第 15 項中定義之晶形變體(β -形式)N,N'-己-1,6-二基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯胺)]。

拾壹、圖式：

(無)