

申請日期	91.8.12
案 號	91118018
類 別	208 / 67102

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	低殘留醛含量的聚酯組成物
	英 文	POLYESTER COMPOSITIONS OF LOW RESIDUAL ALDEHYDE CONTENT
二、發明 創作人	姓 名	1.保羅.安吉羅.歐杜瑞希歐 2.史帝芬.馬克.安卓斯
	國 籍	1.2.美國
	住、居所	1.美國,紐澤西州 07605,里歐利納市,摩爾大道 319 號 2.美國,康乃狄克州 06812,新費爾菲德市,東湖路 5B 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國 籍	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士,4057 巴賽爾城,克律貝街 141 號
	代 表 人 姓 名	1.漢斯-培特.威特林 2.沛卓 庫菲爾

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：2001.08.13.案號：60/312,012，有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

一種聚酯，像聚(對苯二甲酸酯)PET，和一適當選自衍生自特定 2-丙酸酯單體聚合物和共聚物之化合物的混合物，當其擠出化合時和單獨 PET 以類似方式處理時存在有一較低的殘留醛含量。本發明關於用於製造瓶子或容器的任何聚酯，而此瓶子或容器是用於貯存消耗物質，尤其是食物，飲料，特別是水。

乙醛是一種聚酯，像 PET 的習知分解產物。乙醛對貯存於 PET 瓶中的水會帶來不好的味道或氣味。長期以來，工業上的目標即是找尋減少由 PET 瓶壁滲出乙醛至其中所貯存的水或其它飲料中濃度的方法。對於預鑄及瓶子製造機的許多擠出器，射出模製機的工程或設計改變，使得當聚(對苯二甲酸乙酯)PET 被加工時已儘量減少乙醛的形成。PET 組成物本身的改變也可降低其熔點或熔融黏度，使得當 PET 加工成雛形或瓶子時可降低嚴重的熱或機械損害。

U.S. 4, 361, 681 揭示含酞終端覆蓋劑的聚酯具有減少的乙醛產生率。

U.S. 5, 459, 224 揭示具有 4-氧基苯甲叉終端覆蓋劑之聚酯可產生改良的耐候性及光安定性，但沒有提及關於乙醛的逸出。然而，其中有指出此類聚酯是適合當作食物和飲料的包裝。

聚酯能以許多此項領域內所熟知的途徑，使用各種觸媒系統合成，EP-A-0 826 713 揭示當亞磷酸酯，像雙(2, 4-二-叔-丁基苯基)季戊四醇亞磷酸酯在聚合化時

五、發明說明 (2)

存在可降低 PET 聚合時所發生的乙醛。

U.S. 4, 837, 115 ; U.S. 5, 258, 233 ; U.S. 5, 266, 413 ; U.S. 5, 340, 884 ; U.S. 5, 648, 032 ; U.S. 5, 650, 469 ; WO-A-93/20147 ; WO-A-93/23474 ; WO-A-98/07786 和 WO-A-98/39388 揭示使用聚醯胺當作減少乙醛濃度的手段，其是經由 Schiff 鹼和醛的反應，而此反應在水存在下是不可逆的。

EP-A-0 191 701 描述雙軸導向的容器，具有優良的屏蔽性質，該容器包括一種聚(對苯二甲酸乙酯)樹脂和一乙烯-乙烯基醇共聚物樹脂的混合物。此前案專注於改善氣體屏蔽性質，完全沒有提及任何減少乙醛含量的問題。

日本專利 62-257959 描述一種雙軸拉伸容器，由一種合成樹脂所製成，包括聚(對苯二甲酸乙酯)和一聚醯胺共聚物的混合物，或者是和乙烯-乙烯醇的混合物，其中聚(對苯二甲酸乙酯)的重量比例為 0.1 至 15 百分比。其例子限制為單一的 EVOH 聚合物(EVEL G110, Kuraray Co.)。其中揭示當 EVOH 聚合物存在時可降低乙醛產生的量。

EP-A-O 714 832 揭示一種製造一容器的方法，包括聚(對苯二甲酸乙酯)，聚碳酸酯或 PEN 聚酯及在瓶壁中包含有結合乙醛的添加劑，此添加劑一般為聚醯胺。

U.S. 5, 656, 221 描述一種製造具有減少乙醛濃度聚酯的方法，其是使用特定的觸媒或惰性氣體條件，或者加入一種醯胺化合物，這些包括商業化的聚醯胺或長鏈脂肪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(ㄉ)

系的醯胺化合物。

U.S. 5, 856, 385 揭示使用聚醯胺或醯胺-蠟減少當以山梨糖醇為基礎澄清劑在聚烯烴中加熱時所產生的乙醛含量。

U.S. 6, 191, 209 揭示分別使用聚(乙烯基醇)或乙烯/乙烯基醇共聚物 and 多元醇類減少 PET 中的殘留醛含量。

U.S. 4, 873, 279 揭示一種組成物，包括一共聚酯-碳酸酯樹脂，一聚酯樹脂，和少量之聚醇和至少一環氧化物的混合物。

U.S. 4, 394, 470 揭示一種具有焦糖染色劑的聚(對苯二甲酸乙酯)模製組成物，此焦糖染色劑是由單一或二糖化物所形成。

U.S. 5, 681, 879 揭示一種火焰延遲劑聚酯組成物，包括一種聚酯樹脂，一種不少於 3 個羥基的多元醇，一種無機火焰延遲劑和一種以鹵素為基礎之火焰延遲劑。

WO-A-00/66659 揭示一種模製組成物，包括 PET 和多元醇添加劑，以減少乙醛的形成。

WO-A-01/00724 揭示使用多元醇減少在擠出 PET 產物時形成乙醛。

雖然已有許多減少 PET 水瓶醛污染物的方法，但仍然需要一更有效的解決方法。

本發明可用於任何醛化合物會在聚酯熱加工過程中形成或釋放出的聚酯。PET 的熱加工包括 PET 的合成，固態聚合化時的熱曝曬(SSP)，任何用於製造雛形，半成品或瓶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

具有 1 至 24 個碳原子之烷基，5 至 12 個碳原子之環烷基，7 至 15 個碳原子之芳烷基，或該烷基，環烷基或芳烷基進一步的由一種或多種的 $-OR_5$ ， $-NR_6R_7$ ， $-CO_2R_8$ 或 $-CONR_9R_{10}$ 取代的，其中 R_5 ， R_6 ， R_7 ， R_8 ， R_9 ，和 R_{10} 互不相關的分別是氫或直鏈或含支鏈的含 1 至 18 個碳原子之烷基；或 R_1 ， R_2 ， R_3 互不相關的分別是式 $-CO_2R_4$ 群基，

R_4 是式 $-E-(OH)_n$ 的多元醇取代基，其中 n 是 2 至 4000，和 E 是一伸烴基(gydr-carbylene)部份。

當 R_1 是式 $-CO_2R_4$ 群基時，則此單體是順丁烯二酸衍生物，當 R_2 是此一群基時，則該單體是反丁烯二酸衍生物，和當 R_3 是此一群基時，則此單體是 2-甲撐丙二酸衍生物。

當 R_1 ， R_2 和 R_3 互不相關的分別是烷基，環烷基或芳烷基時，其是進一步由一種或多種的 $-OR_5$ ， $-NR_6R_7$ ， $-CO_2R_8$ 或 $-CONR_9R_{10}$ 群基取代的，例如由 1，2 或 3 該群基取代的。

成份(b)的聚合物或共聚物是例如聚(甲基丙烯酸甘油酯)。聚(甲基丙烯酸甘油酯)，或 2-丙烯酸，2-甲基-，2，3-二羥基丙基酯，均聚物具有 CAS 註冊號碼 28474-30-8。

成份(b)的聚合物和共聚物是含多元醇聚合物和共聚物。

五、發明說明 (b)

成份(b)的聚合物或共聚物可是一寡聚物或共一寡聚物。成份(b)的聚合物，共聚物(或寡聚物或共一寡聚物)的重覆單元數目可少至約 2 個重覆單元，或多至約具有約 10000 個重覆單元。

能和本發明之 2-丙烯酸酯共聚合之共單體的例子為含未飽和乙烯系的單體，像(但非限制性的) 2-羥基乙基甲丙烯酸酯，2-羥基丙基甲丙烯酸酯，甲基丙烯醯胺，苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯。

因此，成份(b)是至少一選自聚(甲基丙烯酸甘油酯)均聚物，和 2-丙烯酸，2-甲基-，2，3-二羥基丙基酯和一種或多種的其它含未飽和乙烯系單體所得共聚物的聚合物或共聚物。

特別有利的成份(b)是聚(甲基丙烯酸甘油酯)均聚物。

本發明也關於新穎丙三醇單-甲基丙烯酸酯和苯乙烯之共聚物。

烷基是含支鏈或不含支鏈的烷基，例如甲基，乙基，丙基，異丙基，n-丁基，第二-丁基，異丁基，t-丁基，2-乙基丁基，n-戊基，異戊基，1-甲基戊基，1，3-二甲基丁基，n-己基，1-甲基己基，n-庚基，異庚基，1，1，3，3-四-甲基丁基，1-甲基庚基，3-甲基庚基，n-辛基，2-乙基己基，1，1，3-三甲基己基，1，1，3，3-四-甲基戊基，壬基，癸基，十一碳烷基，1-甲基十一碳烷基，十二碳烷基，1，1，3，3，5，5-六甲基己基，十三碳烷基，十四碳烷基，十五碳烷基，十六

五、發明說明 (7)

碳烷基，十七碳烷基或十八碳烷基。

環烷基是例如環丁基，環戊基，環庚基，環辛基，環壬基，環癸基，環十一碳烷基，環十二碳烷基和環己基。

本發明的伸烴基部份是一二價群基，衍生自例如脂肪系的，環脂肪系的，芳香系的或單一，二-或聚-糖化物群基。

E 所定義的伸烴基部份可是由雜原子所中斷的，例如由-O-所中斷的。

伸烴基部份 E 是衍生自，例如丙三醇，1，2，3-丁烷三醇，1，2，4-丁烷三醇，赤蘚醇，核糖醇，木糖醇，半乳糖醇，山梨糖醇，1，2，3-環己三醇，肌醇，葡萄糖，半乳糖，甘露糖，半乳糖醛酸，木糖，葡萄糖胺，半乳糖胺，1，1，2，2-四-甲醯環己烷，1，1，1-三甲醇丙烷，1，1，2-三甲醇丙烷，1，1，1-三甲醇丁烷，1，1，2-三甲醇丁烷，1，1，1-三甲醇戊烷，1，1，2-三甲醇戊烷，1，2，2-三甲醇戊烷，三甲醇戊烷，季戊四醇，二季戊四醇，1，1，3，3-四-羥基丙烷，1，1，5，5-四-羥基戊烷，2，2，6，6-四-(羥基甲基)環己烷和 2，2，6，6-四-(羥基甲基)環己醇。

伸烴基部份 E 是衍生自，例如澱粉，纖維素或糖或糖醇；例如降解澱粉(糊精和環狀糊精)，麥芽糖和其衍生物，麥芽，麥芽戊糖水合物(maltopentaose hydrate)，麥芽庚糖(maltoheptaose)，麥芽四糖(maltotetraose)，麥芽糖單水合物，D，L-葡萄糖，右旋糖，蔗糖和 D-甘露糖醇；

五、發明說明 (8)

以及其它商業化的多元醇類，包括三甲醇 丙烷，三乙醇 丙烷，丙三醇，山梨糖醇和季戊四醇。

較佳地，成份(a)的聚酯是 95—99.99 %重量百分比，成份(b)的穩定劑或穩定劑總共，是 5 至 0.01 %重量百分比，依據成份(a)和(b)的總共重量計算。

也是較佳地為，成份(a)是 98—99.99 %重量百分比，成份(b)是 2 至 0.01 %重量百分比（依據(a)和(b)的總共重量計算）；最佳地，成份(a)是 99 至 99.97 % 重量百分比，成份(b)是 1 至 0.03 %重量百分比（依據(a)和(b)的總共重量計算）。

成份(b)的添加劑可以習知的技藝加至成份(a)的聚酯中，例如，成份(b)的添加劑可以純物質型式，或以溶液或分散液的方式加入，如以溶液或分散液加入時可蒸發或不蒸發溶劑。成份(b)也可以含有成份(b)母體的形式加入至被穩定聚酯中，其濃度為例如，約 2.5 %至約 95 %重量百分比。

成份(a)的聚酯具有二羧酸重覆單元，這些單元選自具有 8 至 14 個碳原子之芳香系二羧酸，具有 4 至 12 個碳原子之脂肪系二羧酸，具有 8 至 12 個碳原子之環脂肪系二羧酸，和其混合物。

較佳地，這些二酸是對酞酸，異酞酸，o-酞酸，萘二羧酸，環己烷二羧酸，環己烷二乙酸，二苯基-4,4'-二羧酸，丁二酸，順丁烯二酸，戊二酸，己二酸，癸二酸和其混合物。

五、發明說明 (q)

特別佳地是對酞酸，異酞酸或 2, 6-萘二羧酸。

成份(a)聚酯的二醇或二醇部份是衍生自式 HO-R-OH，其中 R 是一具有 2 至 18 個碳原子之脂肪系的，環脂肪系的或芳香系的群基。

較佳地，此二醇或二醇部份是乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，丙烷-1, 3-二醇，丙烷-1, 2-二醇，丁烷-1, 4-二醇，戊烷-1, 5-二醇，己烷-1, 6-二醇，1, 4-環己烷二甲醇，3-甲基戊烷-2, 4-二醇，2-甲基戊烷-1, 4-二醇，2, 2-二乙基丙烷-1, 3-二醇，1, 4-二-(羥基乙氧基)苯，2, 2-雙(4-羥基環己基)-丙烷，2, 4-二羥基-1, 1, 3, 3-四-甲基環丁烷，2, 2-雙-(3-羥基乙氧基苯基)丙烷，2, 2-雙-(4-羥基丙氧基苯基)乙烷和其混合物。

最佳地，此二醇是乙二醇和 1, 4-環己烷二甲醇。

成份(a)的聚酯較佳地是聚(對苯二甲酸乙酯)PET 或聚(乙撐 2, 6-萘-2, 6-二羧酸酯)；或者最佳地是聚(對苯二甲酸乙酯)。

成份(a)的聚酯也可是聚酯或共聚酯的混合物，包括如上所提及的各個成份。

成份(a)的聚酯能是原始聚合物，或者是聚合物再製物。除此之外，也可能將上述成份(b)的穩定劑當作聚酯載體樹脂濃縮物的一部份加入。

本發明新穎的聚酯組成物可用於製造化妝品，飲料和食物的容器或包裝物。由這些聚酯模製而得的物品存在良

五、發明說明 (10)

好的薄牆剛性(thin-wall rigidity)，優良的澄清度和對於溼氣及空氣具有良好的蔽避性質，特別是二氧化碳和氧。

本發明的 PET 組成物尤其是可用作水瓶。用作水瓶的 PET 組成物是得自瓶級 PET 樹脂，其黏度大於 0.3 dl/g，更特別的是在 0.55 和 0.9 dl/g 之間。

本發明的塑膠容器和薄膜是剛性或可撓性的單一及／或多層結構。典型的多層結構具有兩層或多層層積物，由熱成型，或多層可撓性薄膜擠出，或由瓶子“雛形 (preforms)”或“半成品 (parisons)”擠出，再吹氣模製此雛型製備而得。在一多層系統中，結構層可使用任何適當的塑膠。

本發明的多層容器和薄膜可是例如，由聚酯，聚烯烴，聚烯烴共聚物像乙烯-乙烷基乙酸酯，聚苯乙烯，聚(氯乙烯)，聚(乙烯叉氯化物)，聚醯胺，纖維物質，聚碳酸酯，乙烯-乙烷基醇，聚(乙烷基醇)，苯乙烯-丙烯腈和離子體(ionomers)的結構層所形成，但其前提是至少一層包括本發明的聚酯組成物。

對於薄膜和剛性包裝(瓶子)，基本上外層，和接觸內容物的最內層是由例如聚酯，像 PET 或 PEN[聚(乙烯萘酸酯)]，聚丙烯，或聚乙烯，像 HDPE 所組成物。中間層，通常稱作‘屏蔽(barrier)’層，或‘黏著(adhesive)’層或結‘黏結(tie)’層，其是由一種或多種 PET，PEN，羧酸化的聚乙烯離子體，像 Surlyn[®]，乙烷基醇均聚物或共聚物，像聚(乙烷基醇)，部份氫化的聚(乙烯乙酸酯)，聚(乙烯-共-

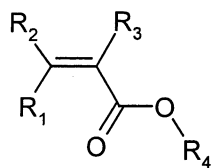
五、發明說明 (11)

乙烯醇)，像 EVOH 或 EVAL，尼龍，或聚醯胺，像 Selar[®](DuPont)，或以間二甲苯二胺為基礎的聚醯胺(有時稱作尼龍 MXD-6)，或聚乙烯叉氯化物(PVDC)，或聚氨基甲酸乙酯的組合物所組成。

因此，本發明也關於一種單-或多-層塑膠容器或薄膜，其是經穩定避免在該容器或薄膜於熔融加工時形成醛污染物，包括至少一層含有下列組成的結構層

(a)一聚酯，及

(b)一有效穩定量的至少一衍生自至少一式 I 之 2-丙烯酸酯單體的聚合物或共聚物



(I)

其中 R_1 ， R_2 和 R_3 互不相關的分別是氫，直鏈或含支鏈的具有 1 至 24 個碳原子之烷基，5 至 12 個碳原子之環烷基，7 至 15 個碳原子之芳烷基，或該烷基，環烷基或芳烷基進一步的由一種或多種的 $-OR_5$ ， $-NR_6R_7$ ， $-CO_2R_8$ 或 $-CONR_9R_{10}$ 取代的，其中 R_5 ， R_6 ， R_7 ， R_8 ， R_9 ，和 R_{10} 互不相關的分別是氫或直鏈或含支鏈的含 1 至 18 個碳原子之烷基；或 R_1 ， R_2 ， R_3 互不相關的分別是式 $-CO_2R_4$ 群基，

R_4 是一式 $-E-(OH)_n$ 的多元醇取代基，其中

n 是 2 至 4000，和

E 是一伸烴基部份。

五、發明說明 (1)

較佳地，此塑膠容器是剛性瓶子。

剛性容器可以習知的機械方法製得：

a)單步驟吹模，像在 Nissei，Aoki，或 Uniloy 機器上進行，

b)兩步驟，預成型物的射出模製，像在 Netstal 或 Husky 機器上進行，和將預成型物吹模成瓶子(如在 Sidel，Corpoplast 和 Krones 機器上進行)，

c)將預成型物製成瓶子的整合吹模程序，像在 Sipa，Krupp Kautex，或 Husky ISB 機器上進行的方法，及

d)將預成型物製成瓶子的拉伸吹模(SBM)。

此預成型物可是一單一層或多一層結構。瓶子可選擇性的進行後處理，以改變內壁性質。瓶子的外壁表面可選擇性的以，像表面塗覆物處理。UV 吸收劑和其它習知穩定劑可存在於該另外加入的表面塗覆物中。

經由使用習知的固著 (heat-setting) 技藝，聚酯的特定性質，即顏色，I.V.和熱變形，在溫度高至約 100°C 仍然是安定的。此安定的特徵在此稱作"熱充 (hot-fill)"安定。最常使用之具有 "熱充(hot-fill)" 安定的線性聚酯包括聚(對苯二甲酸乙酯)，聚(對苯二甲酸乙酯)，其中高至 5 莫耳百分比的乙二醇基是被由 1，4-環己烷二甲醇和聚(乙撐 2，6-萘二羧酸酯)衍生的群基所取代的，其中該聚酯已由此項技藝領域內習知的方法充份的熱固定(heat set)和導向(oriented)，得到所欲的結晶度。

本發明也關於一種防止醛污染物聚酯熔融加工時形成

五、發明說明 (1)

的方法，包括在該聚酯中加入一有效穩定量的至少一衍生自至少一式 I 之 2-丙烯酸酯單體聚合物或共聚物



其中 R_1 ， R_2 和 R_3 互不相關的分別是氫，直鏈或含支鏈的含有 1 至 24 個碳原子之烷基，5 至 12 個碳原子之環烷基，7 至 15 個碳原子之芳烷基，或該烷基，環烷基或芳烷基是進一步由一種或多種的 $-\text{OR}_5$ ， $-\text{NR}_6\text{R}_7$ ， $-\text{CO}_2\text{R}_8$ 或 $-\text{CONR}_9\text{R}_{10}$ 取代的，其中 R_5 ， R_6 ， R_7 ， R_8 ， R_9 ，和 R_{10} 互不相關的分別是氫或直鏈或含支鏈的含有 1 至 18 個碳原子之烷基；或 R_1 ， R_2 ， R_3 互不相關的分別是式 $-\text{CO}_2\text{R}_4$ 群基，

R_4 是一式 $-\text{E}-(\text{OH})_n$ 多元醇取代基，其中 n 是 2 至 4000，和 E 是一伸烴基部份。

本發明也關於一種形成適合貯存水（礦泉水，天然，臭氧消毒）或其它食物的瓶子雛型或瓶子或 PET 瓶子或容器的方法，可讓水或食物在包裝於本發明的聚酯組成物製得的瓶子或容器中後氣味保持不變。

本發明之以成份(b)化合物穩定的塑膠容器或薄膜也可選擇性的在其中加入或施用從約 0.01 至約 10 %重量百分比；較佳地從約 0.025 至約 5%重量，最佳地從約 0.1 至約

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (14)

3%重量（依據組成物的總共重量計算）的其它共添加劑，像抗氧化劑，其它 UV 吸收劑，位阻胺，亞磷酸酯或膦酸酯類，苯並呋喃-2-酮，硫代協乘劑，聚醯胺穩定劑，金屬硬脂酸鹽類，核酸劑，填充劑，補強劑，潤滑劑，乳化劑，染料，顏料，光學增亮劑，火焰延遲劑，抗靜電劑，發泡劑及類似物，像以下所列的物質或其混合物。

1. 抗氧化劑

1.1. 烷基化的單酚，例如 2, 6-二-叔-丁基-4-甲基酚，2-叔-丁基-4, 6-二甲基酚，2, 6-二-叔-丁基-4-乙基酚，2, 6-二-叔-丁基-4-n-丁基酚，2, 6-二-叔-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, 6-二-十八碳烷基-4-甲基酚，2, 4, 6-三環己基酚，2, 6-二-叔-丁基-4-甲氧基甲基酚，壬基酚，其在側鏈上是直鏈或含支鏈的，例如 2, 6-二-壬基-4-甲基酚，2, 4-二甲基-6-(1'-甲基十一碳-1'-基)酚，2, 4-二甲基-6-(1'-甲基十七碳-1'-基)酚，2, 4-二甲基-6-(1'-甲基十三碳-1'-基)酚和其混合物。

1.2. 烷基硫代甲基酚，例如 2, 4-二辛基硫代甲基-6-叔-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, 6-二-十二碳烷基硫代甲基-4-壬基酚。

1.3. 氫醌和烷基化的氫醌，例如 2, 6-二-叔-丁基-4-甲氧基酚，2, 5-二-叔-丁基氫醌，2, 5-二-叔-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(5)

五、發明說明 (15)

戊基氫醌，2，6-二苯基-4-十八碳烷氧基酚，2，6-二-叔-丁基氫醌，2，5-二-叔-丁基-4-羥基茴香醚，3，5-二-叔-丁基-4-羥基茴香醚，3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯基硬脂酸酯，雙(3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯基)己二酸酯。

1.4. 生育酚，例如 α -生育酚， β -生育酚， γ -生育酚， δ -生育酚和其混合物(維生素 E)。

1.5. 羥基化的硫代二苯基酚類，例如 2，2'-硫代雙(6-叔-丁基-4-甲基酚)，2，2'-硫代雙(4-辛基酚)，4，4'-硫代雙(6-叔-丁基-3-甲基酚)，4，4'-硫代雙(6-叔-丁基-2-甲基酚)，4，4'-硫代雙(3，6-二-第二-戊基酚)，4，4'-雙(2，6-二甲基-4-羥基苯基)二硫化物。

1.6. 烷叉雙酚，例如 2，2'-甲撐雙(6-叔-丁基-4-甲基酚)，2，2'-甲撐雙(6-叔-丁基-4-乙基酚)，2，2'-甲撐雙[4-甲基-6-(α -甲基環己基)酚]，2，2'-甲撐雙(4-甲基-6-環己基酚)，2，2'-甲撐雙(6-壬基-4-甲基酚)，2，2'-甲撐雙(4，6-二-叔-丁基酚)，2，2'-乙叉雙(4，6-二-叔-丁基酚)，2，2'-乙叉雙(6-叔-丁基-4-異丁基酚)，2，2'-甲撐雙[6-(α -甲基苯甲基)-4-壬基酚]，2，2'-甲撐雙[6-(α ， α -二甲基苯甲基)-4-壬基酚]，4，4'-甲撐雙(2，6-二-叔-丁基酚)，4，4'-甲撐雙(6-叔-丁基-2-甲基酚)，1，1-雙(5-叔-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷，2，6-雙(3-

五、發明說明 (16)

叔-丁基-5-甲基-2-羥基苯甲基)-4-甲基酚，1，1，3-三(5-叔-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷，1，1-雙(5-叔-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-3-n-十二碳烷基巰基丁烷，乙二醇 雙[3，3-雙(3'-叔-丁基-4'-羥基苯基)丁酸酯]，雙(3-叔-丁基-4-羥基-5-甲基-苯基)二環戊二烯，雙[2-(3'-叔-丁基-2'-羥基-5'-甲基苯甲基)-6-叔-丁基-4-甲基苯基]對酞酸酯，1，1-雙-(3，5-二甲基-2-羥基苯基)丁烷，2，2-雙(3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯基)丙烷，2，2-雙-(5-叔-丁基-4-羥基 2-甲基苯基)-4-n-十二碳烷基巰基丁烷，1，1，5，5-四-(5-叔-丁基-4-羥基-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-叔-丁基-4，4'-二羥基二苯甲基 醚，十八碳烷基-4-羥基-3，5-二甲基苯甲基巰基乙酸酯，十三碳烷基-4-羥基-3，5-二-叔-丁基苯甲基巰基乙酸酯，三(3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲基)胺，雙(4-叔-丁基-3-羥基-2，6-二甲基苯甲基)二硫代對酞酸酯，雙(3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲基)硫化物，異辛基-3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲基巰基乙酸酯。

1.8. 羥基苯甲基化的丙二酸酯類，例如二-十八碳烷基-2，2-雙(3，5-二-叔-丁基-2-羥基苯甲基)丙二酸酯，二-十八碳烷基-2-(3-叔-丁基-4-羥基-5-甲基苯甲基)丙二酸酯，二-十二碳烷基巰基乙基-2，2-雙(3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)

，5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲基)丙二酸酯，雙[4-(1, 3, 3-四-甲基丁基)苯基]-2, 2-雙(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲基)丙二酸酯。

1.9. 芳香系的羥基苯甲基化合物，例如 1, 3, 5-三(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲基)-2, 4, 6-三甲基苯，1, 4-雙(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲基)-2, 3, 5, 6-四-甲基苯，2, 4, 6-三(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲基)酚。

1.10. 三嗪化合物，例如 2, 4-雙(辛基巯基)-6-(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯胺基)-1, 3, 5-三嗪，2-辛基巯基-4, 6-雙(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯胺基)-1, 3, 5-三嗪，2-辛基巯基-4, 6-雙(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯氧基)-1, 3, 5-三嗪，2, 4, 6-三(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯氧基)-1, 2, 3-三嗪，1, 3, 5-三(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲基)異氰尿酸酯，1, 3, 5-三(4-叔-丁基-3-羥基-2, 6-二甲基苯甲基)異氰尿酸酯，2, 4, 6-三(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯基乙基)-1, 3, 5-三嗪，1, 3, 5-三(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯基丙醯基)-六氫-1, 3, 5-三嗪，1, 3, 5-三(3, 5-二環己基-4-羥基苯甲基)異氰尿酸酯。

1.11. 苯甲基磷酸酯類，例如二甲基-2, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲基磷酸酯，二乙基-3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲基磷酸酯，二-十八碳烷基-3, 5-二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

—叔—丁基—4—羥基苯甲基磷酸酯，二—十八碳烷基—5—叔—丁基—4—羥基—3—甲基苯甲基磷酸酯，3，5—二—叔—丁基—4—羥基苯甲基磷酸單乙基酯的鈣鹽。

1.12. 醯基胺基酚，例如 4—羥基月桂醯替苯胺，4—羥基硬脂醯替苯胺，辛基 N—(3，5—二—叔—丁基—4—羥基苯基)氨基甲酸乙酯。

1.13. —(3，5—二—叔—丁基—4—羥基苯基)丙酸和單—或多元醇的酯類，如和甲醇，乙醇，n—辛醇，i—辛醇，十八碳醇，1，6—己烷二醇，1，9—壬烷二醇，乙二醇，1，2—丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N，N'—雙(羥基乙基)乙二醯二胺，3—噻十一碳醇，3—噻十五碳醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷，4—羥基甲基—1—磷—2，6，7—三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.14. —(5—叔—丁基—4—羥基—3—甲基苯基)丙酸和單—或多元醇的酯類，如和甲醇，乙醇，n—辛醇，i—辛醇，十八碳醇，1，6—己烷二醇，1，9—壬烷二醇，乙二醇，1，2—丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N，N'—雙(羥基乙基)乙二醯二胺，3—噻十一碳醇，3—噻十五碳醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷，4—羥基甲基—1—磷—2，6，7—三氧雜雙環[2.2.2]辛烷；3，9—雙[2—{3—(3—叔—丁基—4—羥基—5—甲基苯基)丙醯氧基}—1，1—二甲基乙基]—2，4，8，10—四—氧雜螺[5.5]十一碳烷

五、發明說明 (9)

1.15. -(3, 5-二環己基-4-羥基苯基)丙酸和單-或多元醇的酯類，如和甲醇，乙醇，辛醇，十八碳醇，1, 6-己烷二醇，1, 9-壬烷二醇，乙二醇，1, 2-丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N, N'-雙(羥基乙基)乙二醯二胺，3-噁十一碳醇，3-噁十五碳醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2, 6, 7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.16. 3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯基 乙酸和單-或多元醇的酯類，如和甲醇，乙醇，辛醇，十八碳醇，1, 6-己烷二醇，1, 9-壬烷二醇，乙二醇，1, 2-丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N, N'-雙(羥基乙基)乙二醯二胺，3-噁十一碳醇，3-噁十五碳醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2, 6, 7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.17. -(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯基)丙酸的醯胺類，如 N, N'-雙(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯基丙醯基)六甲撐二醯胺，N, N'-雙(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯基丙醯基)三甲撐二醯胺，N, N'-雙(3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯基丙醯基)胼，N, N'-雙[2-(3-[3, 5-二-叔-丁基-4-羥基苯基]丙醯氧基)乙基]乙二醯二胺(Naugard[®]XL-1, supplied by Uniroyal)。

五、發明說明 (8)

1.18. 抗壞血酸(維生素 C)

1.19. 胺抗氧化劑，例如 N，N'-二-異丙基-p-苯撐二胺，N，N'-二-第二-丁基-p-苯撐二胺，N，N'-雙(1，4-二甲基戊基)-p-苯撐二胺，N，N'-雙(1-乙基-3-甲基戊基)-p-苯撐二胺，N，N'-雙(1-甲基庚基)-p-苯撐二胺，N，N'-二環己基-p-苯撐二胺，N，N'-二苯基-p-苯撐二胺，N，N'-雙(2-萘基)-p-苯撐二胺，N-異丙基-N'-苯基-p-苯撐二胺，N-(1，3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-苯撐二胺，N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-p-苯撐二胺，N-環己基-N'-苯基-p-苯撐二胺，4-(p-甲苯氨磺醯)二苯基胺，N，N'-二甲基-N，N'-二-第二-丁基-p-苯撐二胺，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-叔-辛基苯基)-1-萘基胺，N-苯基-2-萘基胺，辛基化的二苯基胺，例如 p，p'-二-叔-辛基二苯基胺，4-n-丁基胺基酚，4-丁醯基胺基酚，4-壬醯基胺基酚，4-十二碳醯基胺基酚，4-十八碳醯基胺基酚，雙(4-甲氧基苯基)胺，2，6-二-叔-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-雙[(2-甲基苯基)胺基]乙烷，1，2-雙(苯基胺基)丙烷，(o-甲苯基)雙胍，雙[4-(1'，3'-二甲基丁基)苯基]胺，叔-辛基化的 N-苯基-1-萘基胺，單-和二烷基化的叔-丁基/叔-辛基二苯基胺的

五、發明說明 (2 |)

混合物，單一和二烷基化的壬基二苯基胺的混合物，單一和二烷基化的十二碳烷基二苯基胺的混合物，單一和二烷基化的異丙基/異己基二苯基胺的混合物，單一和二烷基化的叔-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，單一和二烷基化的叔-丁基/叔-辛基吩噻嗪的混合物，單一和二烷基化的叔-辛基吩噻嗪的混合物，N-烯丙基吩噻嗪，N,N,N',N'-四-苯基-1,4-二胺基丁-2-烯。

2. UV 吸收劑和光穩定劑

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-叔-丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(5'-叔-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-叔-丁基-2'-羥基苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-叔-丁基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-第二-丁基-5'-叔-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-叔-戊基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(3',5'-雙(α , α -二甲基苯甲基)-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(3'-叔-丁基-2'-羥基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-叔-丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羥基苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-叔-丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-叔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

· 裝 ·

訂 ·

(5)

五、發明說明 (γ^{γ})

—丁基—2'-羥基—5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑，2-(3'-叔—丁基—2'-羥基—5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑，2-(3'-叔—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'-十二碳烷基—2'-羥基—5'-甲基苯基)苯並三唑，2-(3'-叔—丁基—2'-羥基—5'-(2-異辛氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑，2,2'-甲撐雙[4-(1,1,3,3-四-甲基丁基)-6-苯並三唑-2-基酚]；2-[3'-叔—丁基—5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羥基苯基]-2H-苯並三唑和聚乙二醇 300 的酯化產物； $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ ，其中 $R = 3'$ -叔—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]苯並三唑；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。

2.2. 2-羥基苯並苯酮，例如 4-羥基，4-甲氧基，4-辛氧基，4-癸氧基，4-十二碳烷氧基，4-苯甲氧基，4,2',4'-三羥基和 2'-羥基—4,4'-二甲氧基衍生物。

2.3. 經取代的和未經取代的苯甲酸的酯類，例如 4-叔—丁基苯基水楊酸酯，苯基水楊酸酯，辛基苯基水楊酸酯，二苯甲醯基間苯二酚，雙(4-叔—丁基苯甲醯基)間苯二酚，苯甲醯基間苯二酚，2,4-二-叔—丁基苯基 3,5-二-叔—丁基—4-羥基苯甲酸酯，十六碳烷基 3,5-二-叔—丁基—4-羥基苯甲酸酯，十八碳烷基 3,5-二-叔—

五、發明說明 (續)

丁基-4-羥基苯甲酸酯，2-甲基-4，6-二-叔-丁基苯基 3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲酸酯。

2.4. 丙烯酸酯類，例如乙基 α -氰基- β ， β -二苯基丙烯酸酯，異辛基 α -氰基- β ， β -二苯基丙烯酸酯，甲基 α -碳甲氧基肉桂酸酯，甲基 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸酯，丁基 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸酯，甲基 α -碳甲氧基-p-甲氧基肉桂酸酯和 N-(β -碳甲氧基- β -氰基乙烯基)-2-甲基吡啶。

2.5. 鎳化合物，例如 2，2'-硫代雙[4-(1，1，3，3-四-甲基丁基)酚]的鎳複合物，像 1：1 或 1：2 複合物（具有或不具有其它配合基，像 n-丁基胺，三乙醇胺或 N-環己基二乙醇胺），二丁基二硫代氨基甲酸乙鎳，單烷基酯的鎳鹽，如甲基或乙酯基酯，4-羥基-3，5-二-叔-丁基苯基磷酸的鎳鹽，酮肟的鎳複合物，如 2-羥基-4-甲基苯基十一碳烷基酮肟的複合物，1-苯基-4-月桂醯-5-羥基吡啶的鎳複合物（具有或不具有其它配合基）。

2.6. 立體位阻胺，例如雙(2，2，6，6-四-甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，雙(2，2，6，6-四-甲基-4-哌啶基)丁二酸酯，雙(1，2，2，6，6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，雙(1-辛氧基-2，2，6，6-四-甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，雙(1，2，2，6，6-五甲基-4-哌啶基)n-丁基-3，5-二-叔-丁基-4-羥基苯基丙二酸酯，1-(2-羥基乙基)-2，2，6，6-四-甲基-4-羥基哌啶

五、發明說明 (74)

和丁二酸的凝縮產物，N，N'-雙(2，2，6，6-四-甲基-4-哌啶基)六甲撐二胺和 4-叔-辛基胺基-2，6-二-氯化-1，3，5-三嗪的線型或環型的凝縮產物，三(2，2，6，6-四-甲基-4-哌啶基)氮川三乙酸酯，四-(2，2，6，6-四-甲基-4-哌啶基)-1，2，3，4-丁烷四-羧酸酯，1，1'-(1，2-乙烷二基)-雙(3，3，5，5-四-甲基哌嗪酮)，4-苯甲醯基-2，2，6，6-四-甲基哌啶，4-硬脂氧基-2，2，6，6-四-甲基哌啶，雙(1，2，2，6，6-五甲基哌啶基)-2-n-丁基-2-(2-羥基-3，5-二-叔-丁基苯甲基)丙二酸酯，3-n-辛基-7，7，9，9-四-甲基-1，3，8-三氮雜螺[4.5]癸烷-2，4-二酮，雙(1-辛氧基-2，2，6，6-四-甲基哌啶基)癸二酸酯，雙(1-辛氧基-2，2，6，6-四-甲基哌啶基)丁二酸酯，N，N'-雙(2，2，6，6-四-甲基-4-哌啶基)六甲撐二胺和 4-嗎啉-2，6-二氯化-1，3，5-三嗪的線型或環型的凝縮產物，2-氯化-4，6-雙(4-n-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)乙烷的凝縮產物，2-氯化-4，6-二-(4-n-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)乙烷的凝縮產物，8-乙醯基-3-十二碳烷基-7，7，9，9-四-甲基-1，3，8-三氮雜螺[4.5]癸烷-2，4-二酮，3-十二碳烷基-1-(2，2，6，6-四-甲基-4-哌啶基)吡咯啶-2，5-二酮，3-十二碳烷基-1-(1，2，2，6，6-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(5)

五、發明說明 (8)

五甲基-4-哌啶基)吡咯啉-2,5-二酮,4-十六碳氧基-和4-硬脂氧基-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)六甲撐二胺和4-環己基胺基-2,6-二氯化-1,3,5-三嗪的凝縮產物,1,2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷和2,4,6-三氯化-1,3,5-三嗪,以及4-丁基胺基-2,2,6,6-四-甲基哌啶的凝縮產物(CAS Reg. No. [136504-96-6]); 1,6-己烷二胺和2,4,6-三氯化-1,3,5-三嗪以及N,N-二丁基胺和4-丁基胺基-2,2,6,6-四-甲基哌啶的凝縮產物(CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-四-甲基-4-哌啶基)-n-十二碳烷基丁二醯亞胺, N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-n-十二碳烷基丁二醯亞胺, 2-十一碳烷基-7,7,9,9-四-甲基-1-氧雜-3,8-二氮雜-4-氧-螺[4,5]癸烷, 7,7,9,9-四-甲基-2-環十一碳烷基-1-氧雜-3,8-二氮雜-4-氧-螺-[4,5]癸烷和表氯醇的反應產物, 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)六甲撐二胺, 4-甲氧基甲撐丙二酸和1,2,2,6,6-五甲基-4-羥基哌啶的二酯, 聚[甲基丙基-3-氧基-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。

五、發明說明 (ㄆ)

立體位阻胺也可是下述化合物之一

GB-A-2301106 的成份 I-a), I-b), I-c), I-d), I-e), I-f), I-g), I-h), I-i), I-j), I-k) 或 I-l), 特別是 GB-A-2301106 專利第 68 至 73 頁的光穩定劑 1-a-1, 1-a-2, 1-b-1, 1-c-1, 1-c-2, 1-d-1, 1-d-2, 1-d-3, 1-e-1, 1-f-1, 1-g-1, 1-g-2 或 1-k-1。

立體位阻胺也可是下述化合物之一

EP-A-0782994, 例如描述於申請專利範圍第 10 或 38 項之化合物, 或其中實例 1-12 或 D-1 至 D-5 的化合物。

2.7. 立體位阻胺 (其在 N-原子上是經一羥基-取代的烷氧基取代的), 例如像 1-(2-羥基-2-甲基丙氧基)-4-十八碳醯氧基-2, 2, 6, 6-四-甲基哌啶, 1-(2-羥基-2-甲基丙氧基)-4-十六碳醯氧基-2, 2, 6, 6-四-甲基哌啶, 1-氧基-4-羥基-2, 2, 6, 6-四-甲基哌啶和一由 t-戊基醇衍生而來碳反應基之反應產物, 1-(2-羥基-2-甲基丙氧基)-4-羥基-2, 2, 6, 6-四-甲基哌啶, 1-(2-羥基-2-甲基丙氧基)-4-氧-2, 2, 6, 6-四-甲基哌啶, 雙(1-(2-羥基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四-甲基哌啶-4-基)癸二酸酯, 雙(1-(2-羥基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四-甲基哌啶-4-基)己二酸酯, 雙(1-(2-羥基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四-甲基哌啶-4-基)丁二酸酯, 雙(1-(2-羥基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四-甲基哌啶-4-

五、發明說明 (27)

基)戊二酸酯和 2, 4-雙{N-[1-(2-羥基-2-甲基丙氧基)-2, 2, 6, 6-四-甲基哌啶-4-基]-N-丁基胺基}-6-(2-羥基乙基胺基)-s-三嗪。

2.8. 乙二醯二胺，例如 4, 4'-二辛氧基草醯替苯胺，2, 2'-二乙氧基草醯替苯胺，2, 2'-二辛氧基-5, 5'-二-叔-丁氧醯替苯胺，2, 2'-二十二碳烷氧基-5, 5'-二-叔-丁氧醯替苯胺，2-乙氧基-2'-乙基草醯替苯胺，N, N'-雙(3-二甲基胺基丙基)乙二醯二胺，2-乙氧基-5-叔-丁基-2'-乙氧醯替苯胺和其和 2-乙氧基-2'-乙基-5, 4'-二-叔-丁氧醯替苯胺的混合物，o-和 p-甲氧基-二取代的草醯替苯胺的混合物和 o-和 p-乙氧基-二取代的草醯替苯胺的混合物。

2.9. 2-(2-羥基苯基)-1, 3, 5-三嗪，例如 2, 4, 6-三(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-4-十二碳烷氧基苯基)-4, 6-雙(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪，2-(2-羥基-4-十三碳氧基苯基)-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)-1, 3, 5-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(28)

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)-1,3,5-三嗪，2-[4-(十二碳烷氧基/十三碳氧基-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-3-十二碳烷氧基丙氧基)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，2,4,6-三[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. 金屬去活性劑，例如 N, N'-二苯基乙二醯二胺，N-水楊醛-N'-水楊醯肼，N, N'-雙(水楊醯)肼，N, N'-雙(3,5-二-叔-丁基-4-羥基苯基丙醯基)肼，3-水楊醯胺基-1,2,4-三唑，雙(苯甲叉)乙二醯二醯肼，草醯替苯胺，異酞二醯肼，癸二醯雙苯基醯肼，N, N'-二乙醯基己二醯二醯肼，N, N'-雙(水楊醯)乙二醯二醯肼，N, N'-雙(水楊醯)硫代丙醯基二醯肼。

4. 亞磷酸酯和膦酸酯類，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，三(壬基苯基)亞磷酸酯，三月桂基亞磷酸酯，三-十八碳烷基亞磷酸酯，二硬脂基季戊四醇二亞磷酸酯，三(2,4-二-叔-丁基苯基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(29)

亞磷酸酯，二異癸基季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2，4-二-叔-丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2，4-二-枯基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2，6-二-叔-丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，二異癸氧基季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2，4-二-叔-丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2，4，6-三(叔-丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，三硬脂基山梨糖醇三亞磷酸酯，四-(2，4-二-叔-丁基苯基)4，4'-雙苯撐二膦酸酯，6-異辛氧基-2，4，8，10-四-叔-丁基-12H-二苯 [d，g]-1，3，2-二氧雜磷辛(oxaphosphocin)，雙(2，4-二-叔-丁基-6-甲基苯基)甲基亞磷酸酯，雙(2，4-二-叔-丁基-6-甲基苯基)乙基亞磷酸酯，6-氟-2，4，8，10-四-叔-丁基-12-甲基-二苯 [d，g]-1，3，2-二氧雜磷辛(oxaphosphocin)，2，2'，2''-氮川[三乙基三(3，3'，5，5'-四-叔-丁基-1，1'-雙苯基-2，2'-二基)亞磷酸酯]，2-乙基己基(3，3'，5，5'-四-叔-丁基-1，1'-bi 苯基-2，2'-二基)亞磷酸酯，5-丁基-5-乙基-2-(2，4，6-三-叔-丁基苯氧基)-1，3，2-二氧雜磷烷(oxaphosphirane)。

以下的亞磷酸酯是尤其佳的：

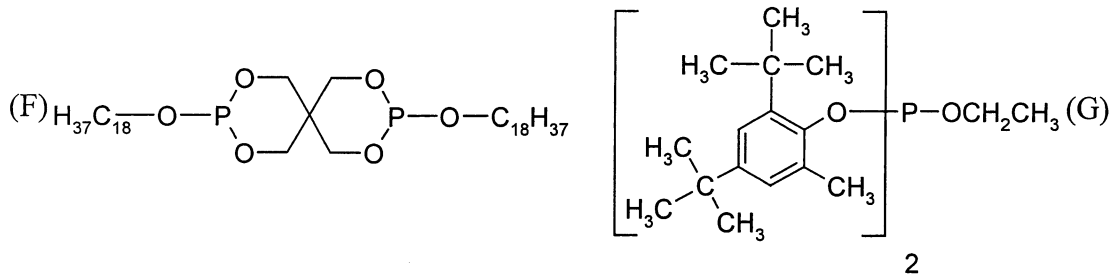
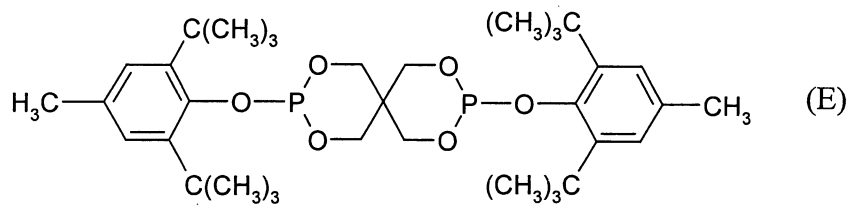
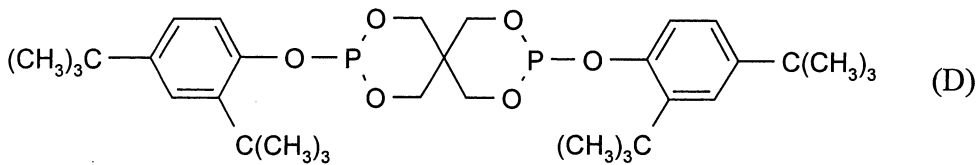
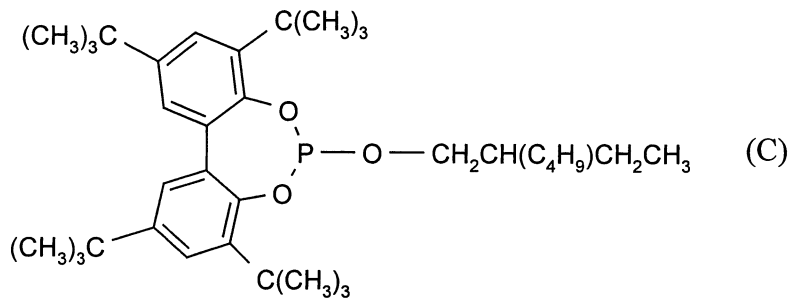
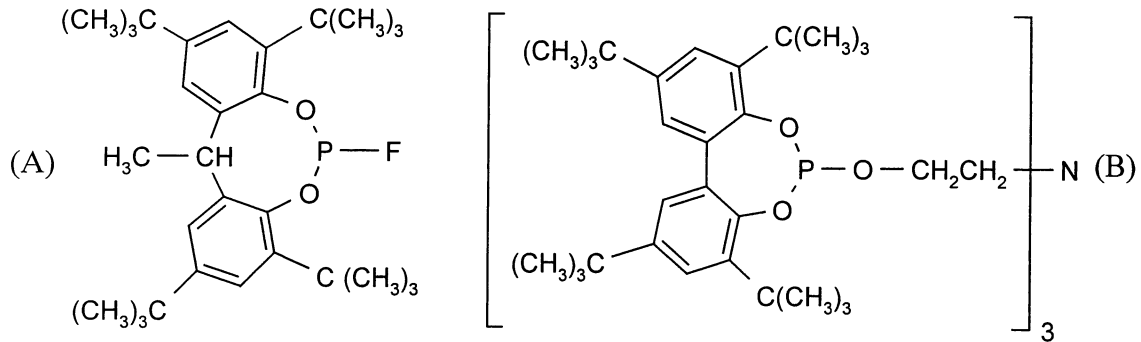
三(2，4-二-叔-丁基苯基)亞磷酸酯(Irgafos[®]168，Ciba Specialty Chemicals Inc.)，三(壬基苯基)亞磷酸酯，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (30)



5. 苯並呋喃酮和吡啶酮，例如那些揭示於 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 - 4316611 ; DE - A -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

4316622 ; DE - A - 4316876 ; EP - A - 0589839 或 EP - A - 0591102 的化合物，或 3 - [4 - (2 - 乙醯氧基乙氧基) 苯基] - 5, 7 - 二 - 叔 - 丁基苯並呋喃 - 2 - 酮，5, 7 - 二 - 叔 - 丁基 - 3 - [4 - (2 - 硬脂醯氧基乙氧基) 苯基] 苯並呋喃 - 2 - 酮，3, 3' - 雙 [5, 7 - 二 - 叔 - 丁基 - 3 - (4 - [2 - 羥基乙氧基] 苯基) 苯並呋喃 - 2 - 酮]，5, 7 - 二 - 叔 - 丁基 - 3 - (4 - 乙氧基苯基) 苯並呋喃 - 2 - 酮，3 - (4 - 乙醯氧基 - 3, 5 - 二甲基苯基) - 5, 7 - 二 - 叔 - 丁基苯並呋喃 - 2 - 酮，3 - (3, 5 - 二甲基 - 4 - 三甲基乙醯氧基苯基) - 5, 7 - 二 - 叔 - 丁基苯並呋喃 - 2 - 酮，3 - (3, 4 - 二甲基苯基) - 5, 7 - 二 - 叔 - 丁基苯並呋喃 - 2 - 酮，3 - (2, 3 - 二甲基苯基) - 5, 7 - 二 - 叔 - 丁基苯並呋喃 - 2 - 酮。

6. 硫代協乘劑，例如二月桂基硫代二丙酸酯或二硬脂基硫代二丙酸酯。

7. 過氧化物清潔劑，例如 β - 硫代二丙酸的酯類，例如月桂基，硬脂基，十四碳烷基或十三碳烷基酯，巯基苯咪唑或 2 - 巯基苯咪唑的鋅鹽，二丁基二硫代氨基甲酸乙鋅，二 - 十八碳烷基二硫化物，季戊四醇四 - (β - 十二碳烷基巯基) 丙酸酯。

8. 聚醯胺穩定劑，例如銅鹽和碘化物及 / 或磷化合物和二價錳鹽的組合物。

9. 鹼性共 - 穩定劑，例如蜜胺，聚乙烯基吡咯烷酮，二氰二醯胺，三烯丙基氰尿酸酯，尿素衍生物，胍衍生物，胺，聚醯胺，聚氨基甲酸乙酯類，較高級脂肪酸的鹼金屬鹽

五、發明說明 (5)

和鹼土族金屬鹽，例如硬脂酸鈣，硬脂酸鋅，山嶺酸鎂，硬脂酸鎂，蓖麻醇酸鈉和棕櫚酸鉀，焦兒茶酸銻或焦兒茶酸鋅。

10. 核酸劑，例如無機物質，像滑石，金屬氧化物，像二氧化鈦或氧化鎂，磷酸鹽，碳酸鹽或其硫酸鹽，較佳地，鹼土族金屬；有機化合物，像單一或聚羧酸和其鹽類，如 4-叔-丁基苯甲酸，己二酸，二苯基乙酸，丁二酸鈉或苯甲酸鈉；聚合化合物，像離子共聚物(離子體(ionomers))。尤其佳的是是 1, 3: 2, 4-雙(3', 4'-二甲基苯甲叉)山梨糖醇，1, 3: 2, 4-二(對甲基二苯甲叉)山梨糖醇，及 1, 3: 2, 4-二(苯甲叉)山梨糖醇。

11. 填充劑和補強劑，例如碳酸鈣，矽酸鹽，玻璃纖維，玻璃球，石棉，滑石，高嶺土，雲母石，硫酸鋇，金屬氧化物和氫氧化物，碳黑，石墨，木粉或其它天然產物的纖維，合成纖維。

12. 分散劑，像聚乙烯氧化物蠟或礦物油。

13. 其它添加劑，例如塑膠物，潤滑劑，乳化劑，顏料，染料，流變添加劑，觸媒，流動控制劑，光學增亮劑，滑動劑，交聯劑，交聯增強劑，鹵素清除劑，防煙劑，防火劑，抗靜電劑，澄清劑像經取代的和未經取代的雙苯甲叉山梨糖醇，苯噁嗪酮，UV 吸收劑，像 2, 2'-p-苯撐-雙(3, 1-苯噁嗪-4-酮)，Cyasorb 3638(RTM)(CAS# 18600-59-4)，和發泡劑。

本發明的聚酯組成物在熔融加工時可加入聚(乙烯基醇

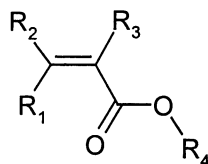
五、發明說明 (37)

)， 乙 烯 / 乙 烯 基 醇 共 聚 物 ， 多 元 醇 類 ， 聚 丙 烯 醯 胺 ， 聚 甲 基 丙 烯 醯 胺 或 丙 烯 醯 胺 或 甲 基 丙 烯 醯 胺 和 至 少 一 乙 烯 系 未 飽 和 共 單 體 形 成 的 共 聚 物 而 進 一 步 防 止 醛 污 染 物 的 形 成 。

因 此 ， 本 發 明 也 關 於 一 種 聚 酯 組 成 物 ， 在 該 組 成 物 熔 融 加 工 過 程 中 是 經 穩 定 防 止 醛 污 染 物 的 形 成 ， 包 括

(a) 聚 酯 ， 及

(b) 一 有 效 穩 定 量 的 至 少 一 由 至 少 一 式 I 之 2- 丙 烯 酸 單 酯 衍 生 而 得 的 聚 合 物 或 共 聚 物



(I)

其 中 R_1 , R_2 和 R_3 互 不 相 關 的 分 別 是 氫 ， 直 鏈 或 含 支 鏈 的 含 有 1 至 24 個 碳 原 子 之 烷 基 ， 5 至 12 個 碳 原 子 之 環 烷 基 ， 7 至 15 個 碳 原 子 之 芳 烷 基 ， 或 該 烷 基 ， 環 烷 基 或 芳 烷 基 是 進 一 步 由 一 種 或 多 種 的 $-OR_5$, $-NR_6R_7$, $-CO_2R_8$ 或 $-CONR_9R_{10}$ 取 代 的 ， 其 中 R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , 和 R_{10} 互 不 相 關 的 分 別 是 氫 或 直 鏈 或 含 支 鏈 的 含 有 1 至 18 個 碳 原 子 之 烷 基 ； 或 R_1 , R_2 , R_3 互 不 相 關 的 分 別 是 式 $-CO_2R_4$ 群 基 ，

R_4 是 一 式 $-E-(OH)_n$ 多 元 醇 取 代 基 ， 其 中

n 是 2 至 4000 ， 和

E 是 一 伸 經 基 部 份 ； 及 選 擇 性 的 包 括

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (34)

(c)一有效穩定量的一聚(乙烯基醇)的聚合物或一乙烯／乙基醇共聚物；和選擇性的包括

(d)一有效穩定量的多元醇；和選擇性的包括

(e)一有效穩定量的一聚合物，選自是聚丙烯醯胺，聚甲基丙烯醯胺或一丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺和一含乙烯系未飽和單體所形成的共聚物，其中該多元醇是一 $G-(OH)_n$ 化合物，其中 n 是 2 至 4000，和 G 是一烴基；和選擇性的包括

(f)一有效穩定量的至少一選自下述群基的化合物

- i.) 羥基胺穩定劑，
- ii.) 經取代的羥基胺穩定劑，
- iii.) 硝酮穩定劑，及
- iv.) 胺氧化物穩定劑。

依據本發明，烴基是例如一脂肪系的，環脂肪系的，芳香系的或一單一，二-或多-糖化物群基。

G 所定義的烴基可是由雜原子所中斷的，例如 $-O-$ 所中斷的。

成份(d)的多元醇類可是，例如丙三醇，1，2，3-丁烷三醇，1，2，4-丁烷三醇，赤丁四醇，核糖醇，木糖醇，半乳糖醇，山梨糖醇，1，2，3-環己三醇，肌醇，葡萄糖，半乳糖，甘露糖，半乳糖醛酸，木糖，葡萄糖胺，半乳糖胺，1，1，2，2-四-甲醯環己烷，1，1，1-三甲醇丙烷，1，1，2-三甲醯丙烷，1，1，1-三甲醇丁烷，1，1，2-三甲醇丁烷，1，1，1-三甲醇戊烷，1，1

五、發明說明 (25)

， 2-三甲醇戊烷， 1， 2， 2-三甲醇戊烷， 三甲醇戊烷， 季戊四醇， 二季戊四醇， 1， 1， 3， 3-四-羥基丙烷， 1， 1， 5， 5-四-羥基戊烷， 2， 2， 6， 6-四-(羥基甲基)環己烷和 2， 2， 6， 6-四-(羥基甲基)環己醇。

多元醇是例如澱粉， 纖維素或糖或糖醇。

多元醇類包括降解澱粉(糊精和環糊精)， 麥芽糖和其衍生物， 麥芽醇， 麥芽戊糖水合物(maltopentaose hydrate)， 麥芽庚糖(maltoheptaose)， 麥芽四糖 (maltotetraose)， 麥芽糖單水合物， D， L-葡萄糖， 右旋糖， 蔗糖和 D-甘露醇。

商業化的多元醇類包括三甲醇丙烷， 三乙醇丙烷， 丙三醇， 山梨糖醇和季戊四醇。

羥基胺穩定劑， 經取代的羥基胺穩定劑， 硝酮穩定劑， 和胺氧化物穩定劑在文獻中是習知的。

成份(f)化合物的特定例子是 N， N-二(烷基)羥基胺， 得自 N， N-二(氫化動物脂)胺的直接氧化產物(Irgastab® FS-042)， O-烯丙基-N， N-二-十八碳烷基羥基胺， N-十八碳烷基- α -十七碳烷基硝酮， 和 Genox™ EP， 二(C₁₆-C₁₈)烷基甲基胺氧化物， CAS# 204933-93-7。

Irgastab® FS-042 是得自 Ciba Specialty Chemicals。 Genox™ EP 是得自 GE Chemicals。 O-烯丙基-N， N-二-十八碳烷基羥基胺是依據 U.S. 5, 045, 583 的實例 3 製得。 N-十八碳烷基- α -十七碳烷基硝酮是依據 U.S. 4, 898, 901 的實例 3 製得。

五、發明說明 (36)

成份(a)的聚酯是 95 - 99.99 %重量，和成份(c)的聚合物是 5 至 0.01 %重量，依據(a)和(c)的總共重量計算。

較佳地，成份(a)的聚酯或聚醯胺是 99.925 - 99.995 %重量，和成份(c)是 0.075 至 0.005%重量，依據成份(a)和(c)的總共重量計算。

成份(a)的聚酯或聚醯胺是 95 - 99.99%重量，及成份(d)的多元醇是 5 至 0.01%重量，依據(a)和(d)的總共重量計算。較佳地，成份(a)是成份(a)和(d)總共重量的 98 - 99.99 %，和成份(d)是 2 至 0.01%；最佳地，成份(a)是 99 至 99.97 %重量，和成份(d)是 1 至 0.03 %重量（依據(a)和(d)的總共重量計算）。

成份(a)聚酯是 95 - 99.99 %重量百分比，及成份(e)聚合物是 5 至 0.01% 重量百分比（依據(a)和(e)的總共重量計算）。

成份(a)聚酯是 95 - 99.99%重量百分比，及成份(f)穩定劑或穩定劑總共是 5 至 0.01%重量百分比（依據(a)和(f)的總共重量計算）。

較佳地，成份(a)是 98 - 99.99%重量百分比，和成份(f)是 2 至 0.01 %重量百分比（依據(a)和(f)的總共重量計算）；最佳地，成份(a)是 99 至 99.97 %重量百分比，和成份(f)是 1 至 0.03 %重量百分比（依據(a)和(f)的總共重量計算）。

本發明的一個較佳具體實例為使用成份(b)防止聚酯在熔融加工過程中形成醛污染物。

五、發明說明 (47)

以下的實例只為說明目的而已，並不是要以任何方式限定本發明的範圍。

一般說明— 擠出化合 PET 瓶等級的顆粒，以模擬當 PET 進行加熱射出模製成瓶子雛型，接著再拉伸吹製成瓶子的加熱過程，所加入添加劑減少乙醛形成的效果是使用熱解吸 GC-MS 或 GC-FID，採用公開的方法進行定量分析，每天擠出未經穩定的 PET，以提供控制組聚合物，測量乙醛的形成。

擠出— PET 是在氮氣中於一烤箱中以溫度約 70°C 加熱預先乾燥至溼度為約 30ppm 為止（由一 Mitsubishi VA-O6 溼度計測定）。— 18mm 或 27mm 的 Leistritz 共—旋轉，不交叉的雙輥擠出器的條件設定如下：溫度設定=喉部 (220-230°C)，擠出區和印模(270°C)，實際擠出物的熔融溫度是 275-280°C，輥轉速 100-110rpm，餵料器= 10-15 ppm。

PET 顆粒顏色— 黃化指數 (YI)，和 L*，a*，b* 依據 ASTM D1925，D65，包括 10 度鏡面反應，是使用一 DCI 分光計在 PET 顆粒上測量而得。

乙醛分析— 乙醛在 PET 中的濃度是使用一熱解吸 GC-MS 方法作定量分析，B. Nijassen et al.，Packaging Technology and Science，9，175(1996)；S. Yong Lee，SPE ANTEC 1997，pp 857 - 861；和 M. Dong et al.，J. Chromatographic Science，18，242(1980)。其一般的實驗步驟如下：

五、發明說明 (28)

分析 2 份 PET 樣品，首先秤重 250 毫克的粉末狀 PET 顆粒(低溫粉碎)，置於一 5 毫升縐摺密封，液面上有空間的瓶甌中。此樣品瓶甌置於一 Tekmar model 5000 靜電液面上空間分析器中以溫度 120°C 加熱 1 小時，然後將液面上氣體(5 cc)經由一加熱管線傳送到一 Fisons MD-800 GC-MS 系統中作乙醛的 SIR 偵測。乙醛的偵測是經由監視 29 和 44m/e 離子碎片而完成，GC-MS 的總共離子流(TIC)也由監測 4—8 分鐘遲滯時間的區域而得到。經由此，存在於樣品中的乙醛可由三個不同的偵測器確認，另一方面，使用一裝置有火焰離子化偵測器的 GC(FID)代替 GC-MS 系統。經由使用一已知乙醛值的 PET，比較已知 PET 樹脂和試驗 PET 樹脂混合物的吸收峰面積比例樹脂，可得試驗混合物的乙醛含量。

實例 1：丙三醇單-甲丙烯酸酯的製備

此標題化合物可以 M. Macret 和 G. Hild; Polymer, vol. 23, p. 81 - 90, 1982 的方法製備而得。

在一含有 86 克(0.6 莫耳)包含 200ppm 的 MEHQ 的商業化環氧丙基甲丙烯酸酯和 500 毫升的水的兩相混合物中加入 2 毫升的濃硫酸，溫度為室溫。在攪拌大約 18 小時後，所得混合物顯然為一透明均勻溶液。於此結果溶液中加入足夠量的硫酸鈉，以分離油相層。此 2 相混合物依序以 5 份的氯仿(每一份 150 毫升)萃取，且以固體硫酸鈉乾燥此結合氯仿的萃取物。在過濾出固體硫酸鈉後，蒸發

五、發明說明(39)

溶劑，可得 77 克(80%)的丙三醇單一甲基丙烯酸酯，其為一透明無色油狀物。此單體可直接使用，無需進一步純化，或能夠進一步層析分離出少量的丙三醇二一甲丙烯酸酯。

實例 2：聚(甲基丙烯酸甘油酯)的製備

於一 8.4 克(0.05 莫耳)之實例 1 之丙三醇單一甲基丙烯酸酯溶於 40 毫升的氯化苯的溶液中加入 160 毫克(1 毫莫耳)的 2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)。結果溶液以氮氣沖氣，和在氮氣下以溫度 65°C 加熱 15 分鐘。冷卻白色懸浮液至室溫，和過濾分離出所得白色固體，及乾燥，可得 6.2 克(74%)的聚(甲基丙烯酸甘油酯)。

實例 3：聚(甲基丙烯酸甘油酯)的製備

於一 10.8 克(0.07 莫耳)的實例 1 之丙三醇單一甲基丙烯酸酯(使用 3 份的乙酸乙酯和 2 份的己烷溶劑在矽膠上層析純化)溶於 160 毫升的四-氫呋喃的溶液中加入 0.33 克(2 毫莫耳)的 2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)。結果溶液以氮氣沖氣，及在氮氣氛氛之下，以溫度 60°C 加熱 8 小時。冷卻白色懸浮液至室溫，及過濾分離出白色固體，乾燥後可得 8.5 克(79%)的聚(甲基丙烯酸甘油酯)。分子量分析是以一 PI aquagel-OH 30 GPC 管柱，8 微米，使用 0.5M 的氯化鈉溶液測定而得。數量平均分子量估計為 857 道爾敦 (Daltons)，和重量平均分子量估計為 891 道爾敦 (其是由比較標準習知聚乙二醇的分子量計算而得)。

實例 4：丙三醇單一甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯散亂共聚

五、發明說明(4°)

物的製備。

於一含有 30 克(0.19 莫耳)實例 1 丙三醇單一甲基丙烯酸酯和 15.9 克(0.19 莫耳)商業化甲基丙烯酸醯胺溶於 250 毫升的甲醇的溶液中加入 1 克(6 毫莫耳)的 2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)。結果溶液以氮氣沖洗，及在氮氣氣氛及溫度 60°C 下加熱 6 小時。冷卻白色懸浮液至室溫，及過濾分離出白色固體，和乾燥後可得 41 克(89%)的丙三醇單甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸醯胺的散亂共聚物。

實例 5：丙三醇單甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸甲酯散亂共聚物的製備

於一含有 40 克(0.25 莫耳)實例 1 丙三醇單一甲基丙烯酸酯和 7.5 克(0.07 莫耳)商業化甲基丙烯酸甲酯溶於 200 毫升乙酸乙酯的溶液中加入 1 克(6 毫莫耳)的 2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)。結果溶液以氮氣沖洗，及在氮氣氣氛及溫度 65°C 加熱 8 小時。冷卻白色懸浮液至室溫，及過濾分離出白色固體，乾燥後可得 41 克(97%)的丙三醇單甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸甲酯的散亂共聚物。

實例 6：丙三醇單甲基丙烯酸酯和 2-羥基丙基甲基丙烯酸酯散亂共聚物的製備

於一含有 30 克(0.19 莫耳)實例 1 的丙三醇單一甲基丙烯酸酯和 27 克(0.19 莫耳)商業化 2-羥基丙基甲基丙烯酸酯溶於 300 毫升乙酸乙酯的溶液中加入 1 克(6 毫莫耳)的 2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)。結果溶液以氮氣沖洗，及在氮氣氣氛及溫度 60°C 下加熱 7 小時。冷卻白色懸浮液至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (41)

室溫，及過濾分離出白色固體，乾燥後可得 52 克(91%)的丙三醇單甲丙烯酸酯和 2-羥基丙基甲丙烯酸酯的散亂共聚物。

實例 7：丙三醇單甲丙烯酸酯和 2-羥基乙基甲丙烯酸酯散亂共聚物的製備

於一含有 30 克(0.19 莫耳)實例 1 的丙三醇單-甲基丙烯酸酯和 24.73 克(0.19 莫耳)的商業化 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯溶於 300 毫升乙酸乙酯的溶液中加入 1 克(6 毫莫耳)的 2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)。結果溶液以氮氣沖洗，及在氮氣氣氛及溫度 60°C 下加熱 6 小時。冷卻白色懸浮液至室溫，及過濾分離出白色固體，乾燥後可得 52 克(95%)的丙三醇單甲基丙烯酸酯和 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯的散亂共聚物。

實例 8：丙三醇單-甲基丙烯酸酯和苯乙烯散亂共聚物的製備

於一含有 32.03 克(0.2 莫耳)實例 1 的丙三醇單-甲基丙烯酸酯和 20.8 克(0.2 莫耳)的商業化苯乙烯溶於 200 毫升乙酸乙酯的溶液中加入 2 克(12 毫莫耳)的 2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)。結果溶液以氮氣沖洗，及在氮氣氣氛及溫度 75°C 下加熱 2 小時，冷卻白色懸浮液至室溫，及過濾分離出白色固體，乾燥後可得 33.7 克(64%)的丙三醇單甲基丙烯酸酯和苯乙烯的散亂共聚物。

實例 9：丙三醇單-甲基丙烯酸酯和苯乙烯散亂共聚物的製備

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (ㄨ)

於一含有 22.7 克(0.14 莫耳)實例 1 的丙三醇單 - 甲基丙烯酸酯(使用 3 份的乙酸乙酯及 2 份的己烷溶劑在矽膠上層析純化)和 14.5 克(0.14 莫耳)蒸餾過的苯乙烯 (不含貯存的穩定劑) 溶於 600 毫升四 - 氫呋喃的溶液中加入 1.5 克 (9 毫莫耳)的 2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)。結果溶液以氮氣沖洗, 及在氮氣氣氛及溫度 65°C 下加熱 15 小時, 然後冷卻, 接著在真空下蒸發出溶劑。結果油狀物倒入 600 毫升的乙酸乙酯中沈澱出聚合物。過濾分離出白色固體, 乾燥後可得 12.4 克(33%)的丙三醇單甲丙烯酸酯和苯乙烯的散亂共聚物。分子量分析是使用 PI 凝膠, 3 微米, Mixed - E(2)GPC 管柱, 以四 - 氫呋喃當作移動相分析樣品測定而得。數量平均分子量估計為 4841 道爾敦 (Daltons), 和重量平均分子量估計為 7468 道爾 (其是由比較標準習知聚乙二醇的分子量計算而得)。

實例 10: 聚(對苯二甲酸酯)(PET)的穩定

使用未經穩定的商業化 PET(CLEARTUF® 7207, Shell)當作控制組 PET。當未經穩定的 PET 擠出化合物時, 實例 2 的聚(甲基丙烯酸甘油酯)可大幅減少乙醛(AA)的量, % AA 減少量是和控制組的 AA 比較, 所有的值皆以 GC - FID 測量。

配方	添加劑	添加劑濃度 (ppm)	% AA 減少	GCFID 平均 ppm AA
控制組	-----	沒有	-----	2.58
A	實例 2	5000	34	1.70

五、發明說明 (續)

可看出本發明的聚(甲基丙烯酸甘油酯)添加劑在 PET 中和控制組比較起來可大幅降低乙醛，同時沒有任何不良副作用。

實例 11：聚(對苯二甲酸酯)(PET)的穩定

使用未經穩定的商業化 PET(CLEARTUF[®] 8006, Shell)當作控制組 PET。當未經穩定的 PET 擠出化合物時，實例 4 的共聚物可大幅減少乙醛(AA)的量。% AA 減少量是和控制組的 AA 比較，所有的值皆以 GC-FID 測量。

配方	添加劑	添加劑 濃度(ppm)	% AA 減少	GCFID 平均 ppm AA
控制組	-----	沒有	-----	2.13
B	實例4	7500	61.5	0.82
C	實例5	7500	26.8	1.56
D	實例6	7500	13.1	1.85
E	實例6	15000	25.4	1.59

可看出本發明的聚(甲基丙烯酸甘油酯)在 PET 中和控制組比較起來可大幅減少乙醛的量。

實例 12：聚(對苯二甲酸酯)(PET)的穩定

使用未經穩定的商業化 PET(CLEARTUF 8006, Shell)當作控制組 PET。當未經穩定的 PET 擠出化合物時，實例 4 - 6 的共聚物可大幅減少乙醛(AA)的量，% AA 減少量是和控制組的 AA 比較，所有的值皆以 GC-FID 測量。

五、發明說明(44)

配方	添加劑	添加劑 濃度(ppm)	% AA 減少	GCFID 平均 ppm AA
控制組	-----	沒有	-----	3.66
F	實例2	2500	31	2.53
G	實例2	10000	36	2.34
H	實例9	2500	31	2.53
J	實例9	10000	19	2.97

可看出本發明的聚(甲基丙烯酸甘油酯)和丙三醇單甲基丙烯酸酯和苯乙烯的散亂共聚物在 PET 中和控制組比較起來可大幅減少乙醛的量，同時對 PET 的色澤或透明度不會產生不良的副作用。

實例 13：聚(對苯二甲酸酯)(PET)的穩定

重覆 10-12，同時再加入選自季戊四醇，二季戊四醇和三甲醇丙烷的多元醇。共同使用本發明的聚(甲基丙烯酸甘油酯)聚合物和共聚物，以及一多元醇，和控制組 PET 比較起來可大幅減少乙醛，同時沒有任何不良副作用。

實例 14：聚(對苯二甲酸酯)(PET)的穩定

重覆 10-12，同時加入選自下述之添加劑：N，N-二(烷基)羥基胺（得自 N，N-二(氫化動物脂肪)胺的直接氧化）(Irgastab[®] FS-042)，O-烯丙基-N，N-二十八碳烷基羥基胺，N-十八碳烷基- α -十七碳烷基硝酮，和 Genox[™] EP，二(C₁₆-C₁₈)烷基甲基胺氧化物，CAS# 204933-93-7。共同使用本發明的聚(甲基丙烯酸甘油酯)

五、發明說明 (45)

聚合物和共聚物，以及一添加劑，和控制組 PET 比較起來可大幅減少乙醛，同時沒有任何不良副作用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

低殘留醛含量的聚酯組成物

一種聚酯，像聚(對苯二甲酸酯)PET，和一適當選自下列穩定劑組成的混合物：含多元醇之衍生自 2-丙烯酸酯單體的聚合物和共聚物，當其擠出化合時，和單獨的PET 以類似方式處理時，存在有較低的醛殘留量。本發明關於任何用於製造瓶子或容器的聚酯，且此瓶子或容器是用於貯存消耗物質，尤其是食物、飲料，特別是水。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

英文發明摘要（發明之名稱：

Polyester compositions of low residual aldehyde content

A mixture of a polyester, such as poly(ethylene terephthalate) PET, and a suitable stabilizer selected from the group consisting of polyhydric alcohol-containing polymers and copolymers derived from 2-propenoic acid ester monomers, when extrusion compounded exhibits a lower residual acetaldehyde content than does PET alone when similarly treated. The invention pertains to any polyester used in the manufacture of bottles or containers which in turn are used to store consumer materials, especially food, beverages and most especially water.

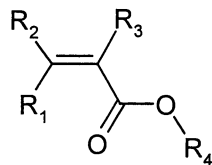
線

六、申請專利範圍

1. 一種聚酯組成物，其是經穩定防止該組成物在熔融加工時形成醛污染物，包括：

(a) 聚酯，及

(b) 一有效穩定量的至少一衍生自至少一式 I 之 2-丙烯酸酯單體的聚合物或共聚物



(I)

其中 R_1 ， R_2 和 R_3 互不相關的分別是氫，直鏈或含支鏈的具有 1 至 24 個碳原子之烷基，5 至 12 個碳原子之環烷基，7 至 15 個碳原子之芳烷基，或該烷基，環烷基或芳烷基進一步的由一個或多個的 $-OR_5$ ， $-NR_6R_7$ ， $-CO_2R_8$ 或 $-CONR_9R_{10}$ 取代的，其中 R_5 ， R_6 ， R_7 ， R_8 ， R_9 ，和 R_{10} 互不相關的分別是氫或直鏈或含支鏈的含 1 至 18 個碳原子之烷基；或 R_1 ， R_2 ， R_3 互不相關的分別是式 $-CO_2R_4$ 群基，

R_4 是式 $-E-(OH)_n$ 的多元醇取代基，其中 n 是 2 至 4000，和

E 是一伸烴基(hydrocarbylene)部份，及其中成份(a)的聚酯是 95-99.99%重量百分比和成份(b)穩定劑的總共重量為 5 至 0.01%重量百分比(依據(a)和(b)的總共重量計算)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份(a)的聚

六、申請專利範圍。

酯是聚(對苯二甲酸酯)或聚(乙撐 2,6-萘-2,6-二羧酸酯)。

3.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份(b)是至少一聚合物或共聚物，其係選自下列組成之群組：聚(甲基丙烯酸甘油酯)均聚物和 2-丙烯酸，2-甲基-，2,3-二羥基丙基酯與一種或多種其它乙烯系未飽和的單體之共聚物。

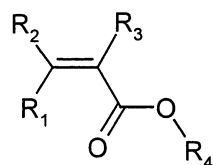
4.如申請專利範圍第 3 項之組成物，其中該其它乙烯系未飽和的單體是選自由 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯，2-羥基丙基甲基丙烯酸酯，甲基丙烯醯胺，苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯組成之群組。

5.如申請專利範圍第 3 項之組成物，其中成份(b)是聚(甲基丙烯酸甘油酯)均聚物。

6.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其是用於形成一種單一或多一層塑膠容器或薄膜。

7.如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中該塑膠容器是剛性瓶子。

8.一種防止聚酯熔融加工時形成醛污染物的方法，其包括在該聚酯中加入一有效穩定量的至少一衍生自至少一式 I 之 2-丙烯酸酯單體之聚合物或共聚物



(I)

六、申請專利範圍

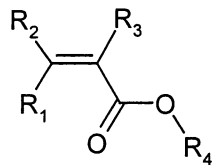
其中 R_1 ， R_2 和 R_3 互不相關的分別是氫，直鏈或含支鏈的具有 1 至 24 個碳原子之烷基，5 至 12 個碳原子之環烷基，7 至 15 個碳原子之芳烷基，或該烷基，環烷基或芳烷基進一步的由一個或多個的 $-OR_5$ ， $-NR_6R_7$ ， $-CO_2R_8$ 或 $-CONR_9R_{10}$ 取代的，其中 R_5 ， R_6 ， R_7 ， R_8 ， R_9 ，和 R_{10} 互不相關的分別是氫或直鏈或含支鏈的含 1 至 18 個碳原子之烷基；或 R_1 ， R_2 ， R_3 互不相關的分別是式 $-CO_2R_4$ 群基，

R_4 是式 $-E-(OH)_n$ 的多元醇取代基，其中 n 是 2 至 4000，和 E 是一伸烴基部份。

9. 一種聚酯組成物，其是經穩定防止該組成物熔融加工時形成醛污染物，包括：

(a) 聚酯，及

(b) 一有效穩定量的至少一由至少一式 I 之 2-丙烯酸單酯衍生而得的聚合物或共聚物



(I)

其中 R_1 ， R_2 和 R_3 互不相關的分別是氫，直鏈或含支鏈的含有 1 至 24 個碳原子之烷基，5 至 12 個碳原子之環烷基，7 至 15 個碳原子之芳烷基，或該烷基，環烷基或芳烷基是進一步由一個或多個的 $-OR_5$ ， $-NR_6R_7$ ， $-CO_2R_8$ 或

六、申請專利範圍

CONR₉R₁₀ 取代的，其中 R₅，R₆，R₇，R₈，R₉，和 R₁₀ 互不相關的分別是氫或直鏈或含支鏈的含有 1 至 18 個碳原子之烷基；或 R₁，R₂，R₃ 互不相關的分別是式 -CO₂R₄ 群基，

R₄ 是式 -E-(OH)_n 多元醇取代基，其中 n 是 2 至 4000，和

E 是一伸烴基部份；及選擇性的包括

(c)有效穩定量的聚(乙烯基醇)的聚合物或乙烯/乙烯基醇共聚物；和選擇性的包括

(d)有效穩定量的多元醇；和選擇性的包括

(e)有效穩定量的聚合物，其係選自是聚丙烯醯胺，聚甲基丙烯醯胺或丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺和至少一個乙烯系未飽和共單體所形成的共聚物，其中該多元醇是式 G-(OH)_n，其中 n 是 2 至 4000，和 G 是烴基部份；和選擇性的包括

(f)一有效穩定量的至少一選自下述群基的化合物

- i.) 烴基胺穩定劑，
- ii.) 經取代的烴基胺穩定劑，
- iii.) 硝酮穩定劑，及
- iv.) 胺氧化物穩定劑。

10. 一種如申請專利範圍第 1 項之組份(b)之用途，其係用於防止聚酯熔融加工時形成醛污染物。