[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580034370.6

[51] Int. Cl.
C23C 14/00 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
B65D 81/26 (2006.01)
A23L 3/3436 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C23C 16/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100557066C

[51] Int. Cl. (续)
C09K 15/02 (2006.01)
[22] 申请日 2005.8.10
[21] 申请号 200580034370.6
[30] 优先权
[32] 2004. 8.13 [33] US [31] 60/601,268
[86] 国际申请 PCT/EP2005/053929 2005.8.10
[87] 国际公布 WO2006/015982 英 2006.2.16
[85] 进入国家阶段日期 2007.4.10
[73] 专利权人 M&G 聚合物意大利有限公司
地址 意大利弗罗西诺内
[72] 发明人 K·罗利克
[56] 参考文献
CN1268070A 2000.9.27
US4127503A 1978.11.28

审查员 张云志
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘 冬 段晓玲

权利要求书 6 页 说明书 28 页 附图 1 页

[54] 发明名称

制备蒸气沉积的氧清除颗粒的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种制备包含活化成分和可氧化的成分的氧清除颗粒的方法，其中一种成分通过气相沉积在另一种成分上，当所述活化成分为可用质子溶剂水解的卤素化合物且所述氧清除颗粒为还原的金属时，所述方法特别有用。

1. 一种制造氧清除颗粒的方法，其中所述颗粒包含至少一种可氧化的成分和至少一种活化成分，且所述方法包括可氧化的成分与包含活化成分的蒸气的气体接触，随后由气体在可氧化的成分上沉积液体或固体形式的活化成分。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述活化成分包含卤化物。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述活化成分为金属卤化物。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述活化成分为可用质子溶剂水解的卤素化合物。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlCl_3$、$FeCl_2$、$FeCl_3$、$TiCl_4$、$POCl_3$、$SnCl_4$、$SOCl_2$、正丁基 $SnCl_3$ 和 $AlBr_3$ 的化合物。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlBr_3$、$AlCl_3$、$FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 的化合物。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlCl_3$ 和 $AlBr_3$ 的化合物。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 的化合物。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述可氧化的成分包括至少一种选自可氧化的金属和可氧化的金属合金的化合物。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述可氧化的成分包括选自铁、铝、铜、锌、锰和镁的可氧化的金属。

11. 权利要求 10 的方法，其中所述活化成分包含卤化物。

12. 权利要求 10 的方法，其中所述活化成分为金属卤化物。

13. 权利要求 10 的方法，其中所述活化成分为可用质子溶剂水解的卤素化合物。

14. 权利要求 10 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlCl_3$、$FeCl_2$、$FeCl_3$、$TiCl_4$、$POCl_3$、$SnCl_4$、$SOCl_2$、正丁基 $SnCl_3$ 和 $AlBr_3$ 的化合物。

15. 权利要求 10 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlBr_3$、$AlCl_3$、$FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 的化合物。

16. 权利要求 10 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlCl_3$ 和 $AlBr_3$ 的化合物。

17. 权利要求 10 的方法，其中所述活化成分由 $FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 组成。

18. 权利要求 10 的方法，其中所述可氧化的成分包括铁。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述活化成分包含卤化物。

20. 权利要求 18 的方法，其中所述活化成分为金属卤化物。

21. 权利要求 18 的方法，其中所述活化成分为可用质子溶剂水解的卤素化合物。

22. 权利要求 18 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlCl_3$、$FeCl_2$、$FeCl_3$、$TiCl_4$、$POCl_3$、$SnCl_4$、$SOCl_2$、正丁基 $SnCl_3$ 和 $AlBr_3$ 的化合物。

23. 权利要求 18 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlBr_3$、$AlCl_3$、$FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 的化合物。

24. 权利要求 18 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlBr_3$ 和 $AlCl_3$ 的化合物。

25. 权利要求 18 的方法，其中所述活化成分由选自 $FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 的化合物组成。

26. 权利要求 10 的方法，其中所述可氧化的成分包括铝。

27. 权利要求 26 的方法，其中所述活化成分包含卤化物。

28. 权利要求 26 的方法，其中所述活化成分为金属卤化物。

29. 权利要求 26 的方法，其中所述活化成分为可用质子溶剂水解的卤素化合物。

30. 权利要求 26 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlCl_3$、$FeCl_2$、$FeCl_3$、$TiCl_4$、$POCl_3$、$SnCl_4$、$SOCl_2$、正丁基 $SnCl_3$ 和 $AlBr_3$ 的化合物。

31. 权利要求 26 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlBr_3$、$AlCl_3$、$FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 的化合物。

32. 权利要求 26 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlBr_3$ 和 $AlCl_3$ 的化合物。

33. 权利要求 26 的方法，其中所述活化成分由选自 $FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 的化合物组成。

34. 权利要求 1 的方法，其中在室中将可氧化的成分的已氧化形式由较高氧化态还原，所述室选自可氧化的成分与活化成分在其中接触的同一室以及与可氧化的成分与活化成分在其中接触的室相连的室。

35. 权利要求 34 的方法，其中所述活化成分包含卤化物。

36. 权利要求 34 的方法，其中所述活化成分为金属卤化物。

37. 权利要求 34 的方法，其中所述活化成分为可用质子溶剂水解的卤素化合物。

38. 权利要求 34 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlCl_3$、$FeCl_2$、$FeCl_3$、$TiCl_4$、$POCl_3$、$SnCl_4$、$SOCl_2$、正丁基 $SnCl_3$ 和 $AlBr_3$ 的化合物。

39. 权利要求 34 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlBr_3$、$AlCl_3$、$FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 的化合物。

40. 权利要求 34 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlBr_3$ 和 $AlCl_3$ 的化合物。

41. 权利要求 34 的方法，其中所述活化成分由选自 $FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 的化合物组成。

42. 权利要求 34 的方法，其中所述可氧化的成分包括至少一种选自可氧化的金属和可氧化的金属合金的化合物。

43. 权利要求 34 的方法，其中所述可氧化的成分包括至少一种选自可氧化的金属和金属合金的化合物，其中至少一种金属选自铁、铝、铜、锌、锰和镁。

44. 权利要求 43 的方法，其中所述活化成分包含卤化物。

45. 权利要求 43 的方法，其中所述活化成分为金属卤化物。

46. 权利要求 43 的方法，其中所述活化成分为可用质子溶剂水解的卤素化合物。

47. 权利要求 43 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlCl_3$、$FeCl_2$、$FeCl_3$、$TiCl_4$、$POCl_3$、$SnCl_4$、$SOCl_2$、正丁基 $SnCl_3$ 和 $AlBr_3$ 的化合物。

48. 权利要求 43 的方法，其中所述活化成分包括 $AlBr_3$、$AlCl_3$、$FeCl_2$ 和 $FeCl_3$。

49. 权利要求 43 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlBr_3$ 和 $AlCl_3$ 的化合物。

50. 权利要求 43 的方法，其中所述活化成分由选自 $FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 的化合物组成。

51. 权利要求 34 的方法，其中所述可氧化的成分包括铁。

52. 权利要求 51 的方法，其中所述活化成分包含卤化物。

53. 权利要求 51 的方法，其中所述活化成分为金属卤化物。

54. 权利要求 51 的方法，其中所述活化成分为可用质子溶剂水解的卤素化合物。

55. 权利要求 51 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlCl_3$、$FeCl_2$、$FeCl_3$、$TiCl_4$、$POCl_3$、$SnCl_4$、$SOCl_2$、正丁基 $SnCl_3$ 和 $AlBr_3$ 的化合物。

56. 权利要求 51 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlBr_3$、$AlCl_3$、$FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 的化合物。

57. 权利要求 51 的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自 $AlBr_3$ 和 $AlCl_3$ 的化合物。

58. 权利要求51的方法，其中所述活化成分由选自$FeCl_2$和$FeCl_3$的化合物组成。

59. 权利要求34的方法，其中所述可氧化的成分包括铝。

60. 权利要求59的方法，其中所述活化成分包含卤化物。

61. 权利要求59的方法，其中所述活化成分为金属卤化物。

62. 权利要求59的方法，其中所述活化成分为可用质子溶剂水解的卤素化合物。

63. 权利要求59的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自$AlCl_3$、$FeCl_2$、$FeCl_3$、$TiCl_4$、$POCl_3$、$SnCl_4$、$SOCl_2$、正丁基$SnCl_3$和$AlBr_3$的化合物。

64. 权利要求59的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自$AlBr_3$、$AlCl_3$、$FeCl_2$和$FeCl_3$的化合物。

65. 权利要求59的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自$AlBr_3$和$AlCl_3$的化合物。

66. 权利要求59的方法，其中所述活化成分由选自$FeCl_2$和$FeCl_3$的化合物组成。

67. 权利要求1的方法，其中所述可氧化的成分包括钴。

68. 权利要求67的方法，其中所述活化成分包含卤化物。

69. 权利要求67的方法，其中所述活化成分为金属卤化物。

70. 权利要求67的方法，其中所述活化成分为可用质子溶剂水解的卤素化合物。

71. 权利要求67的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自$AlCl_3$、$FeCl_2$、$FeCl_3$、$TiCl_4$、$POCl_3$、$SnCl_4$、$SOCl_2$、正丁基$SnCl_3$、$AlBr_3$和$CoCl_3$的化合物。

72. 权利要求67的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自$AlBr_3$、$AlCl_3$、$FeCl_2$和$FeCl_3$的化合物。

73. 权利要求67的方法，其中所述活化成分包括至少一种选自$AlBr_3$和$AlCl_3$的化合物。

74. 权利要求67的方法，其中所述活化成分由选自 $FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 的化合物组成。

75. 权利要求 1 的方法，其中所述可氧化的成分包括铁，所述活化成分包括 $AlCl_3$。

76. 权利要求 1 的方法，其中所述可氧化的成分基本由铁组成，所述活化成分基本由 $AlCl_3$ 组成。

77. 一种制造氧清除颗粒的方法，其中所述颗粒包含至少一种可氧化的成分和至少一种活化成分，且所述方法包括活化成分与包含可氧化的成分的蒸气的气体接触，随后由气体在活化成分上沉积液体或固体形式的可氧化的成分。

制备蒸气沉积的氧清除颗粒的方法

相关申请的交叉引用

本专利申请要求保护于 2004 年 8 月 13 日提交的美国临时专利申请系列号 60/601,268 的优先权，该临时申请所教导的全部内容通过引用结合到本文中来。

发明背景

发明领域

本发明涉及用于包装的氧清除颗粒及其制造方法，该氧清楚颗粒特别适用于掺入成膜聚合物，优选芳族聚酯树脂，本发明还涉及由包含清除颗粒的芳族聚酯制备的容器壁。

相关领域的描述

在氧存在下，对氧敏感的产品(特别是食物、饮料和药物)变质或损坏。克服这些问题的一种方法为将这些产品包装在这样一种容器中，所述容器包含至少一层所谓的“钝化”气体阻挡薄膜用作物理阻挡并降低或消除氧透过容器壁，但不与氧反应。

达到或保持包装内低氧环境的另一种方法为使用包含快速吸氧材料的包(packet)。所述包还称为小袋(pouch)或袋(sachet)，与产品一道放置在包装内。袋内的吸氧材料在氧与包装的产品反应之前与氧反应，从而保护包装的产品。

虽然用于包的吸氧剂或清除剂材料与包装内的氧起化学反应，但不能防止外部氧渗透至包装内。因此，通常使用这种包来提供额外保护，例如在包裹上述类型的钝化阻挡薄膜之外提供额外保护。这样增加了产品的成本。

考虑到包或袋的缺点和局限性，提出直接向包装制品壁掺入“活性”吸氧剂，即与氧反应的物质。由于这种包装制品的配制包括与渗过壁的氧反应的材料，因此认为这种包装提供了“活性阻挡层”，这点与仅阻断氧穿透但不与其反应的钝化阻挡层不同。由于活性阻挡层包装不仅防止氧从外部到达产品，还可吸收存在于容器壁内的氧，并吸收在填充容器的过程中引入的氧，因此活性阻挡层包装为保护对氧敏感的产品的一种有吸引力的方法。

获得活性阻挡层包装的一种方法为通常在水存在下，向合适的成膜聚合物中掺入可氧化的金属(例如铁)和促进金属与氧反应的活化成分的混合物。活化成分的实例有电解质(例如氯化钠)、酸化成分、电解的酸化成分或可用质子溶剂水解的卤素化合物如路易斯酸(例如氯化铝)。在使用纳米金属的情况下，由于其固有的自燃性，几乎不需要或不需要活化成分。

随后将包含清除剂的成膜聚合物熔融加工成单层或多层制品如预成型品、瓶子、片材或薄膜，这些制品最终形成包含氧清除剂的刚性或柔性容器壁或其他包装制品壁。应理解的是成膜聚合物为能制成薄膜或片材的材料。但是，本发明不局限于薄膜和片材。这种成膜聚合物的实例有聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯和聚酯。

本发明的容器还包括瓶壁、盘、容器底或盖。应理解的是，“容器侧壁和容器壁”还指容器的盖、底部和顶侧，以及可卷绕产品例如卷肉的薄膜。

向热塑性层中掺入可氧化的金属或金属化合物和电解质的清除体系的一个困难在于氧化反应无效。通常使用清除剂含量高的组合物和较大量的电解质以使活化阻挡层包装获得足够的吸氧清除速率和容量。

根据美国专利 5,744,056，相对于例如铁和电解质氯化钠的体系，通过组合物中包含非电解质的酸化成分可制得具有改进的吸氧效率的氧清除组合物。在水分存在下，比起单独使用一种物质，电

解质和酸化成分组合使用在更大程度上提高了金属与氧的反应活性。但是，当单独使用酸化成分时，不具有足够的氧清除性能。

根据美国专利 5,744,013 的一种特别优选的氧清除组合物包含铁粉、氯化钠和酸式焦磷酸钠，用量为约 10-150 重量份(氯化钠 + 酸式焦磷酸钠)/100 重量份铁。

这些常规的清除组合物如下产生，干混各组分或将酸化剂和盐以含水液体或淤浆形式沉积金属颗粒上，随后再次研磨组合物，因此产生更多的颗粒。

美国专利 5,744,056 教导，发现可氧化的金属、电解质和酸化成分和任选的粘合剂成分(如果使用)的混合程度影响氧清除组合物的吸氧性能，混合越充分则性能约好。电解质加上酸化成分与可氧化的金属成分的比率低以及酸化成分与电解质成分的比率非常低和非常高时混合效果最明显。低于约(10 重量份电解质 + 酸化成分)/100 重量份金属成分或当电解质与酸化成分的重量比或酸化成分与电介质的重量比小于约 10:90 时，优选通过含水淤浆混合法混合氧清除剂成分，随后烘干并研磨成精细的颗粒。低于这些比率，通过适于较高比率的技术混合，例如通过高强度粉混合(如在亨舍尔混合机或韦林氏粉共混机)或通过较低强度混合技术(如在容器的辊或转鼓上)，可使氧的吸收不同，特别是当将所述组合物掺入热塑性树脂并用于熔融加工操作时。同样，美国专利 5,744,056 要求保护通过淤浆混合制备的氧清除组合物具有最高吸氧效率或性能，其次是使用高强度固体混合机和辊/转鼓混合技术制备的组合物。

美国专利 4,127,503 教导，将电解质溶解于水中，将该溶液与可氧化的成分(例如铁)接触，随后从组合物中除去水。虽然该技术适用于溶于水的盐，但不适用于在质子溶剂(例如水)存在下水解的盐。例如氯化铝在水存在下水解为盐酸和氢氧化铝。

难以向透明的容器壁掺入干混物，这是由于大量的离散的颗粒产生雾度和颜色。美国专利申请 20030027912、20030040564 和

20030108702 教导，使用较大的可氧化的颗粒使颗粒数最少，并改进容器的透明壁的雾度和颜色。如这些专利申请所教导的，氧清除组合物的目标应为具有尽可能少的颗粒。

使用干混或研磨的常规的可氧化的金属组合物的另一个缺点当氧化时颗粒增长。发现当颗粒氧化时，已氧化的材料从颗粒处起霜(bloom)，使得长时间后颗粒看起来更大，颜色向已氧化的金属的颜色偏移。在使用铁的情况下，容器壁的颜色向黄色和橙色(铁锈)偏移。

呈现上述霜的饮料或食物容器是工业不可接收的，这是由于消费者会错误地认为这种颜色是由于容器内产品变质引起的。

于 2003 年 8 月 14 日提交的题为 “Oxygen Scavenging Compositions and the Application thereof in Packaging Containers (氧清除组合物及其在包装容器中的应用)” 的欧洲专利申请 EP-1 506 718 和于 2004 年 8 月 11 日提交的题为 “Oxygen-scavenging compositions and the application thereof in packaging and containers (氧清除组合物及其在包装和容器中的应用)” 的专利申请 WO-2005/016 762 教导，通过将活化成分溶解于基本不含水的有机溶液中，将某些可用质子溶剂水解的活化成分置于可氧化的成分上，使溶液与可氧化的金属接触，随后除去溶剂。

虽然从液相沉积化合物获得所需的单个颗粒的密切接触，但是液相沉积存在一些问题。首先，溶剂或盐与溶剂的反应产物中存在杂质，通常称为加合物。这些杂质可或多或少地粘附于组合物。第二，液相沉积需要溶解步骤和除去溶剂步骤。

液体沉积的第三个缺点为液体至许多金属颗粒的孔的渗透受液体表面张力的抑制。

液体沉积的再一个缺点为在对包含液体沉积的氧清除剂的聚合物进行再次热加工的过程中液体沉积的组合物不稳定。在使用聚酯的情况下，最好将清除剂置于低分子材料中，随后通常于 225℃下将所述聚合物进行固态加工 16-20 小时。如下文所述，相对于由本

发明制备的颗粒，由包含液体沉积的氧清除剂的聚合物制备的瓶子和预成型品不可接受地变黄。

日本专利申请 09-237232 还描述了由含水或有机溶液沉积活化成分，随后放置在容器壁内。日本公开 11-080555(专利申请 09-237232)的容器壁为包含位于箔和包装内含物之间的氧清除剂的金属箔和塑料的层压材料。因此容器不透明，不能体现降低清除颗粒数目的优势。

铁颗粒的外表面与蒸气流中的化合物反应为另一种获得密切接触的方法。题为“Iron Powder For Reactive Material and Its Production(用作活化材料的铁粉及其制备)”的日本公开 11-302706(申请号 10-131379)教导，通过热氯或氯化氢气体与铁粉接触，在铁粉中设置包含 0.1-2%重量氯的包层，使包层变为[sic]氯化铁的外层。这样制备氯化铁，形成所述铁粉的外层。

虽然这种气相-固相反应产生密切接触，但局限于铁和各种气体的反应产物。由于该日本公开需要氧化剂为铁的反应产物，专业人员局限于铁基盐和铁的动力学。不同的金属例如氯化铝和铁不适用该技术。

美国专利 6,899,822 教导，在氯化钠和铁存在下，使用酸化电解质例如硫酸氢钠。但是，没有实施例教导在铁上沉积该材料。

发明概述

本发明要求保护一种制造氧清除颗粒的方法，其中所述颗粒包含至少一种可氧化的成分和至少一种活化成分，且所述方法包括可氧化的成分与包含活化成分的蒸气的气体接触，随后由气体在可氧化的成分上沉积液体或固体形式的活化成分。

本发明还公开了所述活化成分可包含卤化物，特别是金属卤化物。本发明还公开了使用可用质子溶剂水解的卤素化合物作为活化

成分。具体公开了 $AlCl_3$、$FeCl_2$、$FeCl_3$、$TiCl_4$、$POCl_3$、$SnCl_4$、$SOCl_2$、正丁基 $SnCl_3$ 和 $AlBr_3$ 作为可用质子溶剂水解的卤化物。

本发明还公开了可氧化的成分包括可氧化的金属或可氧化的金属合金，优选铁、铝、铜、锌、锰、镁和钴。本发明还公开了在往可氧化的成分上沉积活化成分之前，可在室中将可氧化的成分由较高的氧化态还原，所述室选自可氧化的成分与活化成分在其中接触的同一室以及与可氧化的成分与活化成分在其中接触的室相连的室的。

本发明还公开了一种制造氧清除颗粒的方法，其中所述颗粒包含至少一种可氧化的成分和至少一种活化成分，所述方法包括活化成分与包含可氧化的成分的蒸气的气体接触，随后由气体活化成分上沉积在液体或固体形式的可氧化的成分。

该方法的产品可掺入容器壁中，所述容器壁包含热塑性成膜聚合物，特别是聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸乙二酯的共聚物。本发明还公开了由成膜聚合物例如聚酰胺、聚乙烯或聚丙烯制备的容器壁，其中将颗粒掺入成膜聚合物中。

附图描述

图 1 描述了一种典型的蒸气沉积装置，其中一种成分在称为气化室的容器中蒸发，随后在称为沉积反应器的另一个容器中沉积在另一种成分上。

发明详述

本发明在质子溶剂(例如水分或液相水)存在下，通过提供氧清除效率高的颗粒，可消除现有技术的缺点。

这些颗粒包括可氧化的成分(优选金属元素，例如铁、钴、铝、铜、锌、锰和镁)和至少一种活化成分；其中一种成分由气相在另一

种成分上沉积。为了使效用最大，在标准温度和压力下无疑两种成分应不沸腾或升华。

应注意的是，虽然各实施例使用金属作为可氧化的成分，但本发明不局限于金属和电解质，而是可以使用其成分满足以下所列标准的任何体系。所述可氧化的成分可为有机化合物，因此催化剂必须由气相沉积。

活化成分的作用为促进或引发可氧化的成分与氧反应。在不存在活化成分时，可氧化的成分与氧几乎不反应或不反应。因此对下述情况进行了试验：与不存在活化成分相比，在活化成分存在下，可氧化的成分是否与更多的氧反应。在使用触发体系(例如那些需要水的体系)的情况下，包含活化成分、可氧化的成分和水的组合物的氧消耗速率与包含可氧化的成分和水的组合物的氧消耗速率相当。

为了清晰，活化成分不必是参与或催化与氧反应的实际的化合物，但是可参与产生的确参与或催化与氧反应的化合物的反应。虽然不束缚于任何机理，但一种假设为氯化铝与水反应，形成盐酸，实际上是盐酸形成原电池。其他假设为盐酸反应，形成氯化铁，氯化铁为氧与可氧化的金属反应的一种已知的活化剂。

因此，优选活化成分在水存在下引发可氧化的成分的反应。短语“引发可氧化的成分的反应”是指与存在水且不存在活化成分的情况比较，当在水和活化成分存在下，可氧化的成分变得与氧的反应活性更高。

至于通过与水接触引发的颗粒，在水分存在下，该活化成分必须促进或催化反应。这种促进可产生或可不产生中间体化合物。水分可来自与液体直接接触、从周围空气或蒸汽吸收或迁移自另一种材料。需要水使得组合物可触发。在一种典型的应用中，水来自包装的货物，例如啤酒或果汁。当所述组合物粘附于容器壁时，来自包装的货物的水迁移至颗粒，引发颗粒与从壁的外侧通向内侧的氧反应。

为了可触发，所述活化成分应为水溶性电解质、水溶性酸化电解质、水溶性电解质和酸化剂的混合物或可用质子溶剂水解的化合物，或者所述活化成分反应形成酸化电解质、水溶性电解质和酸化电解质的混合物。至于可用质子溶剂水解的化合物，优选那些含有卤素例如氯和溴的物质。活化成分还为增加可氧化的成分与氧的反应速率的成分。与活化成分是否保留在体系中无关。

活化成分引发氧清除反应的能力取决于活化成分或活化成分的水解产物的酸度和电解强度。例如，认为当足够的水与 $AlCl_3$/铁颗粒接触时，$AlCl_3$ 水解为 Al_2O_3 和盐酸。盐酸为强酸和促进铁与氧快速和有效反应的电解质。

美国专利 5,885,481 教导了使用非卤代酸化电解质成分的优势，该专利教导的内容通过引用结合到本文中来。

许多可用质子溶剂水解的化合物在室温下为液体且易沸腾，例如四氯化钛、四氯化锡和 $POCl_3$、$SOCl_2$、SCl_2、S_2Cl_2、PCl_3、$PSCl_3$、PBr_3、$POBr_3$、$PSBr_3$、PCl_5、PBr_5、$SiCl_4$、$GeCl_4$、$SbCl_5$。其他可用质子溶剂水解的化合物在较低温度下升华，例如 $AlCl_3$、$FeCl_2$、$FeCl_3$、$AlBr_3$、$SbCl_3$、$SbBr_3$ 和 $ZrCl_4$。较高沸点的化合物为 $ZnCl_2$、$ZnBr_2$ 和 $FeBr_3$。

优选的可用质子溶剂水解的卤素化合物为卤化物，特别是氯化物和溴化物，更优选 $AlCl_3$、$AlBr_3$、$FeCl_2$、$FeBr_2$、$TiCl_4$、$SnCl_4$ 和 $POCl_3$。

使用本发明描述的蒸气沉积法还可制备非触发体系。如果使用非触发体系，当与可氧化的成分接触时，活化成分促进可氧化的成分与氧立即反应或与非常低含量的水分(相对湿度<70%)反应。例如参见美国专利 6,133,361，该专利描述了金属碘化物和金属溴化物作为活化成分需要非常少的水分，因此为非触发活化成分。因此，那些可置于气相中的金属碘化物和金属溴化物也在本方法的权利要求范围内。

蒸气沉积法需要两步准单元(quasi-unit)操作。第一步单元操作或第一步骤为可氧化的成分与活化成分的气相接触。接下来的单元操作或第二步骤为蒸气沉积，其中将活化成分在可氧化的成分上冷凝或凝华为液体或固体。为了清晰，本发明不局限于在可氧化的成分上蒸气沉积活化成分。如果需要，本发明同样适用于在活化成分上沉积可氧化的成分。

虽然以下的实施例教导和强调在可氧化的成分上蒸气沉积活化成分，但可在活性成分上由蒸气流沉积可氧化的成分。例如，五羰基铁 $Fe(CO)_5$ 热分解成元素铁。随着分解，从气相移动。如果在氯化钠颗粒床上方热分解羰基铁，则可在氯化钠颗粒周围形成元素铁。使用适当的比率，水可溶解掉氯化钠，在氯化钠溶液存在下，剩下空的铁球与氧反应。

可氧化的成分与气相活化成分接触与在可氧化的成分上冷凝或凝华活化成分不是需要调停或之间有时间间隔的不同或单独的工艺步骤。这些单元操作可同时进行。如第四个实施方案所述，当与较冷的可氧化的成分接触时，气相活化成分冷凝或凝华。因此，接触步骤是指将气相活化成分与可氧化的成分放置同一室中的步骤，使得各成分互相接触。蒸气沉积步骤是指当气相活化成分从气体变为液体或固体时的实际的相变。有人认为当热蒸气接触冷固体时，立即发生相变。因此，虽然各步骤顺序列出，但如各实施例中所述，可完全预期各步骤实际上同时进行。

通常通过控制温度和/或压力，通过沸腾、闪蒸或升华活化成分将活化成分置于蒸气流中。已蒸发的活化成分与可氧化的颗粒接触，并且一旦与可氧化的颗粒接触，通过冷凝或凝华，在可氧化的成分上由蒸气流沉积活化成分。

术语“蒸气沉积”、“沉积在……上”、“由蒸气流在……上沉积”、“由蒸气流沉积”或“在可氧化的成分上由气体沉积液体或固体成分”均指一种成分在另一种成分上的冷凝、凝华或其等价

物；通常在可氧化的成分上沉积活化成分。暗指即使当不存在词语“蒸气”时，也是由蒸气流沉积。

在可氧化的金属上由蒸气流沉积活化成分使活化成分与可氧化的成分紧密相连，产生包含两种成分的离散的颗粒。随后可通过任何已知的技术将这些清除颗粒混合入聚合物基体，例如通过液体熔融反应器、挤出机或甚至在注塑或挤出制品例如预成型品、薄膜或片材的过程中将颗粒分散在聚合物液体中。

可通过将气相活化成分与可氧化的成分接触，随后在可氧化的成分上冷凝活化成分完成蒸气沉积。当考虑到以下观察到的现象进行所述方法时得到最佳结果。

最好在不含氧和水分的环境中进行所述方法。同样，由于密切接触，所需活化成分的量明显少于现有技术所述的用量。无需过多的实验，活化成分与可氧化的成分的所需比率可容易地通过试验和误差确定。人们根据所述方法制备颗粒，分析结果，并增加和降低活化成分的量，以达到所需的氧清除活性。清除作用与活化成分的量不呈线性关系，在某些点可使用太多的活化成分。

可氧化的成分可为多种化合物或多种化合物的合金。此外，活化成分还不局限于仅一种化合物。可首先将其他试剂例如粘合剂和吸水剂放置在可氧化的颗粒上，随后对所述颗粒进行蒸气沉积。例如，人们可使用水淤浆将氯化钠放置在铁颗粒上，随后在 $NaCl/Fe^0$ 颗粒上蒸气沉积 $AlCl_3$。根据以下实施方案，许多变体是显然的。

在第一个实施方案中，在单室中进行蒸气沉积，将所需比例的可氧化的成分和活化成分放置在室或容器中。随后将室及其内含物加热至足够的温度和/或暴露于足够的真空中，使活化成分进入气相中。在使用氯化铝的情况下，活化成分升华为气相。在使用四氯化钛的情况下，活化成分沸腾为气相。对于那些在高温下分解的化合物则必须降低压力。

可通过冷却和/或增加压力在可氧化的成分上蒸气沉积(冷凝或凝华)气相活化成分，使得活化成分在可氧化的成分上从蒸汽转化为液体或固体。随后可将所得到的氧清除剂颗粒掺入聚合物基体中，随后形成容器壁。

在第二个实施方案中，可通过加热和/或降低活化成分周围的压力，使活化成分处在气态或气相中进行蒸气沉积。随后将气相活化成分流与可氧化的颗粒接触。随后可通过冷却和/或增加体系的压力，在可氧化的颗粒上由蒸气流沉积活化成分。

在第三个实施方案中，将气相活化成分流与可氧化的颗粒床接触。最好使床流化，并使用气态气相活化成分流作为流化介质。根据活化成分的量，可需要用惰性气体例如氮补充蒸气流，以保持床的流化性。

图 1 描述了也用于实施例 IV、Vb、Vc 和 Vd 的蒸气沉积装置。标记为 1D 的气化室或升华器作为 $AlCl_3$ 的升华器，用 1B 表示。气化室或升华器 1D 与标记为 1F 的沉积反应器相连。在图 1 中，通过标记为 1C 的管将氮(N_2)引入气化室/升华器(1D)。当通过用 1A 表示的加热介质(优选沙浴)时，将氮加热至所需的升华温度。

在使用 $AlCl_3$ 的情况下，该温度为约 235-250℃。对于沸腾而非升华的材料，该温度等于或高于相应的沸点。将预加热的氮通过标记为 1B 的 $AlCl_3$ 床，将 $AlCl_3$ 流化，携带氮/$AlCl_3$ 蒸气通过标记为 1J 的加热管。

加热旋管和保温管 1J 用 1E 表示。在用 1G 表示的流化的铁床的底部，但高于标记为 1K 的分布板处将氮/$AlCl_3$ 蒸气引入标记为 1F 的沉积反应器。通过流化通过入口管 1H 引入标记为 1F 的沉积反应器的氮，将铁流化。氮流经分布板 1K 的孔。铁颗粒的温度明显低于 $AlCl_3$ 的凝华或冷凝温度。将铁颗粒冷却引起 $AlCl_3$ 在流化的铁颗粒上由蒸气流冷凝或凝华。随后氮从沉积反应器的 1I 处出来。在 $AlCl_3$ 消耗并在铁上沉积后，从沉积反应器 1F 移出铁。

在可氧化的颗粒(例如元素铁)上沉积氯化铝最好在尽可能快的速率下进行，使得大晶体氯化铝的增长程度最小，产生更均匀的颗粒涂层。对于氯化铝/铁体系，升华器应在 225-250℃，优选 235-240℃下操作，用于从升华器吹扫出氯化铝蒸汽的氮应预加热至约该相同的温度。令人惊讶的是，在 30 英尺/分钟线速度的氮吹扫下，氯化铝在 2 英寸直径的升华器升华，在 250℃下升华比在 235℃下升华慢。认为这是由于氯化铝凝块的结果，降低了可进行升华的有效表面积。可通过测定沿着长度各点的升华器的温度来跟踪升华。随着氯化铝升华的进行，通过靠近反应器顶部的探头测定的温度接近加热浴的温度。随着升华时间的增加，靠近中部的探头温度接近加热浴的温度，最终靠近底部的探头温度也达到加热浴温度。同时，冷凝氯化铝的金属床的温度达到最高温度，随着有越来越少的氯化铝升华和再冷凝，温度接近室温。

应跟踪通向蒸气沉积反应器的传递管线，以防止已蒸发的成分在管线中冷凝。在使用氯化铝的情况下，管线温度应保持为至少 200℃，优选为约 220℃，以避免氯化铝在管线中冷凝。

通过流化反应器的氮的速度取决于可氧化的颗粒粉的形状和大小以及反应器的设计。这必须通过实验确定。还为反应器配置了搅拌器，使可氧化的颗粒能最有效地混合，从而使蒸气沉积的均匀性最佳。

操作颗粒床为本领域公知的，这些床可为流化、固定、水平或垂直的。所述床可在连续操作或静态操作中移动，其中蒸汽循环通过所述床，直至所需量的活化成分沉积在可氧化的成分上。

沉积可包括其自身的一组变体。在优选的第四个实施方案中，一种或多种已蒸发的活化成分流与较冷的可氧化的颗粒床接触。选择一种或多种活化成分和一种或多种可氧化的成分的温度，使得一旦蒸气流与可氧化的成分接触，一种或多种活化成分立即由蒸气流沉积在一种或多种较冷的可氧化的成分上。一种可选的变体为将一

种或多种较冷的可氧化的成分通过包含一种或多种已蒸发的活化成分的室。

本领域技术人员认识到，简单的焓平衡可确定固体可氧化的成分的最高允许温度。

选择的温度必须低于在沉积压力(通常为大气压)下活化成分相应的蒸发温度。以下实施例说明应用于可氧化的金属的数学关系。因此，初始温度必须小于：在沉积压力下的蒸发温度-[(活化成分的量*活化成分的蒸发热)/(可氧化的金属产品的量*固体金属的热容)]。

$$[(Tv-Ts) \times Cp_{ACg} + Hv\ \ )] \times AC \leq (Tf-Ti) \times (OC \times Cp_{OCs})$$

其中，

Tv = 在初始气相下活化成分的温度

Ts = 活化成分凝华或冷凝的温度

Cp_{OCs} = 在沉积条件下可氧化的成分的热容

Hv = 在沉积温度和压力下活化成分凝华或冷凝的热

AC = 活化成分的量

Ti = 可氧化的成分的初始温度

Tf = 可氧化的成分的最终温度

OC = 可氧化的成分的量

Cp_{OCs} = 在沉积条件下可氧化的成分的热容。

如果可氧化的成分的最终温度达到沉积温度(升华温度或沸点)，则达到最高初始温度。因此，可用 Ts 代替 Tf，解方程可得到最高 Ti。因此，Ti 必须小于以下方程式的值。

$$Ti \leq Ts-[((Tv-Ts) \times Cp_{ACg} + Hv)) \times AC/(OC \times Cp_{OCs})]$$

实际上，人们希望初始温度远低于蒸发温度。

在蒸气沉积的氧清除颗粒分散在聚合物基体后，包含具有可氧化的成分的颗粒的每个聚合物空隙或包囊还包含活化成分。与此相反，当活化成分和可氧化的成分的干混物掺入聚合物基体时，分开

的各颗粒通常不恰好相邻，将可氧化的成分与活化成分分开的聚合物产生阻挡层，使颗粒实际上不能有效地用作氧清除剂。

优选可氧化的颗粒的平均粒径小于 50μm。基于成本的角度，铁为优选的金属。虽然优选电解还原的未退火或退火的铁，但羰基和一氧化碳或氢还原的海绵铁也是合适的。应注意到，氢和一氧化碳还原的形式(称为海绵铁)通常活性比电解还原的铁差。

虽然出于成本考虑，铁为优选的可氧化的成分，但钴、锡、铝、锌、锰和铜均为本发明方法的候选。

还可在蒸气沉积之前立即还原成可氧化的成分，因此由便宜的氧化原料产生有效的分批或连续制备方法。例如将氧化铁还原为元素铁为本领域公知的，可通过将热氢或一氧化碳通过金属进行还原。氢或一氧化碳与氧反应，留下还原后的多孔金属。在分批法中，在与沉积相同的室中进行还原。在连续法中，在另一室中进行还原，还原的金属通向不同的室，在此活化成分在可氧化的金属上沉积。

与常规的共混或淤浆接触技术相比，当产生纳米级氧清除颗粒时，本发明使用的蒸气沉积也是非常有效的。纳米大小的铁颗粒为直径小于 1 微米，优选小于 500 纳米，更优选小于 200 纳米的那些颗粒。

对于在固定介质例如薄膜或容器壁中的纳米级颗粒，活化成分的密切接触是必需的。传统的清除组合物的干混物不能提供足够的有效用于固定介质的活化成分与纳米铁的密切接触。

在蒸气沉积之前加入还原步骤在处理纳米铁中特别有用。由于其自燃性，通常用有机油类或溶剂处理纳米铁，使得可安全地航运或处理。这些溶剂通常降低纳米铁的反应活性。但是，易得纳米级完全氧化的铁(纳米铁锈)并用于颜料和油漆。

这种纳米铁锈可放置在还原室中并还原为纳米铁。随后可将纳米铁输送至蒸气沉积室，在此已蒸发的活化成分由蒸气流在纳米铁

上沉积。采用这种方式，可由纳米铁锈作为原料，采用分批或连续法制备纳米氧清除剂。

在另一个实施方案中，可在与蒸气沉积相同的室中还原纳米铁锈。

可氧化的成分特别是金属不必为 100%纯的。可存在少量合金元素，例如镍、铬、硅和其他化合物。以铁为例，可使用铁与少量其他金属的混合物。将铁基组合物掺入由成膜聚合物(优选芳族聚酯)制备的容器壁，用量为 500-10000 重量份/百万重量份聚合物，优选为 1000-6000 份/百万份聚合物。在使用纳米级清除剂的情况下，200-2000ppm 的用量足够了。当用于非透明包装时，清除组合物的量可高达聚合物-铁组合物总重量的 5%。

至于成膜聚合物，优选聚酯。合适的聚酯包括由具有 4-约 40 个碳原子的芳族、脂族或脂环族二羧酸与具有 2-约 24 个碳原子的脂族或脂环族二元醇制备的那些聚酯。

可采用本领域公知的常规的聚合法制备用于本发明的聚酯。聚酯聚合物和共聚物可例如通过熔融相聚合制备，包括二醇与二羧酸或其相应的二酯反应。还可使用由多种二醇与二酸得到的各种共聚物。包含仅有一种化学组成的重复单元的聚合物为均聚物。在相同的大分子中具有两个或多个不同的化学重复单元的聚合物称为共聚物。重复单元的多样性取决于存在于初始聚合反应中的不同类型的单体的数目。在使用聚酯的情况下，一种或多种二醇与一种或多种二酸反应制备的共聚物，有时称为三元共聚物。

如上所述，合适的二羧酸包括那些包含约 4-约 40 个碳原子的二羧酸。具体的二羧酸包括但不局限于对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘 2,6-二甲酸、环己烷二甲酸、环己烷二乙酸、联苯-4,4'-二甲酸、1,3-亚苯基二氧基二乙酸、1,2-亚苯基二氧基二乙酸、1,4-亚苯基二氧基二乙酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等。具体的酯包括但不局限于各种异构的邻苯二甲酸二酯和萘二甲酸二酯。

这些酸或酯可与优选具有约 2-约 24 个碳原子的脂族二醇、具有约 7-约 24 个碳原子的脂环族二醇、具有约 6-约 24 个碳原子的芳族二醇或具有 4-24 个碳原子的二醇醚反应。合适的二醇包括但不局限于乙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、二乙二醇、间苯二酚乙氧基乙基醚和对苯二酚乙氧基乙基醚。

还可使用多官能的共聚单体，通常用量为约 0.1-约 3%摩尔。合适的共聚单体包括但不局限于 1,2,4-苯三酸酐、三羟甲基丙烷、均苯四酸二酐(PMDA)和季戊四醇。还可使用形成聚酯的多酸或多元醇。聚酯和共聚酯的共混物也可用于本发明。

一种优选的聚酯为由约 1:1 化学计量的对苯二甲酸或其酯与乙二醇反应形成的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。另一种优选的聚酯为由约 1:1-1:1.6 化学计量的萘二甲酸或其酯与乙二醇反应形成的聚邻苯二甲酸乙二酯(PEN)。另一种优选的聚酯为聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)。还优选 PET 的共聚物、PEN 的共聚物和 PBT 的共聚物。感兴趣的具体的共聚物和三元共聚物为 PET 与间苯二甲酸或其二酯、2,6-萘二甲酸或其二酯和/或环己烷二甲醇的组合。

羧酸或酯与二元醇的酯化或缩聚反应通常在催化剂存在下进行。合适的催化剂包括但不局限于氧化锑、三乙酸锑、乙二醇二乙醇酸锑(antimony ethylene glycolate)、有机镁、氧化锡、烷氧基钛、二月桂酸二丁锡和氧化锗。这些催化剂可与锌、锰或镁的乙酸盐或苯甲酸盐组合使用。优选包含锑的催化剂。另一种优选的聚酯为聚对苯二甲酸亚丙酯(PTT)。可例如通过 1,3-丙二醇与至少一种芳族二酸或其烷基酯反应制备。优选的二酸和烷基酯包括对苯二甲酸(TPA)或对苯二甲酸二甲酯(DMT)。因此，优选 PTT 包含至少约 80%摩尔的 TPA 或 DMT。可共聚成这种聚酯的其他二醇的实例有乙二醇、二乙二醇、1,4-环己烷二甲醇和 1,4-丁二醇。间苯二甲酸和癸二酸为同时使用芳族和脂族酸制备共聚物的实例。

制备 PTT 的优选的催化剂包括钛和锆化合物。合适的催化性钛化合物包括但不局限于烷基化钛(titanium alkylates)及其衍生物、钛络合物盐、与羟基羧酸的钛络合物、二氧化钛-二氧化硅-共沉淀物和含水合碱的二氧化钛。具体的实例包括钛酸四(2-乙基己酯)、钛酸四硬脂酯、二异丙氧基二(乙酰丙酮根)合钛、二正丁氧基二(三羟乙基氨基)合钛、钛酸三丁酯单乙酰酯、钛酸三异丙酯单乙酰酯、钛酸四苯甲酯、碱性草酸钛和丙二酸钛、六氟钛酸钾和钛与酒石酸、柠檬酸或乳酸的络合物。优选的催化性钛化合物为四丁氧基钛和四异丙氧基钛。还可使用相应的锆化合物。

本发明使用的聚合物还可包含少量的磷化合物(例如磷酸盐)和催化剂(例如钴化合物)，这些化合物会赋予蓝色色调。同样，连续基体中还可容许少量的其他聚合物，例如聚烯烃。

上述熔融相聚合之后可依次跟随结晶步骤和固相聚合(SSP)步骤，以达到制造某些制品(例如瓶子)所需的特性粘度。结晶和聚合可在分批型体系的转鼓干燥器中反应。

在许多情况下，最好紧接着熔融聚合步骤掺入清除剂，随后将包含清除剂的聚合物进行固相聚合。本发明的蒸气沉积法产生的颗粒在固相聚合过程中不显著降解或使所述聚合物着色。与此相反，由有机液体沉积法制备的产品会引起褪色。认为归因于粘附于颗粒的外来有机物或加合物。

或者可在连续固态法中进行结晶和聚合，聚合物在各容器中进行预定的处理后，从一个容器流动至另一个容器。优选结晶条件为温度为约100℃-约150℃。优选固相聚合条件为温度为约200℃-约232℃，更优选为约 215℃-约 232℃。根据应用，固相聚合可进行足够长的时间使特性粘度增至所需的水平。对于典型的瓶子应用，按照 ASTM D-4603-86 测定，于 30℃下，在 60/40(重量)的苯酚与四氯乙烷的混合物中，优选的特性粘度为约 0.65-约 1.0dl/g。达到该粘度所需的时间可为约 8-约 21 小时。

但是，人们可使用特性粘度至少为 0.45dl/g 的成膜聚酯，中间体物料的 I.V.为 0.49-0.59dl/g 或更优选为 0.52-0.56dl/g。所述聚合物还可为聚酯瓶用树脂物料，其 I.V.为 0.59-0.69dl/g，更优选为 0.61-0.64dl/g，瓶用树脂通常的 I.V.为 0.72-0.84dl/g，更优选为 0.74-0.82dl/g。对于包装盘用树脂，通常 I.V.为 0.80-1.50dl/g，更优选为 0.89-0.95dl/g。注意到，虽然测定的聚合物的 I.V.为单一值，但该值代表各种分子链长的复合物。

在本发明的一个实施方案中，本发明的形成制品的聚酯可包括再生聚酯或衍生自再生聚酯的材料，例如聚酯单体、催化剂和低聚物。其他成膜聚合物的实例有聚酰胺、聚碳酸酯、PVC 和聚烯烃(例如聚乙烯和聚丙烯)。

还可将氧清除组合物直接加至热塑性聚合物混配或熔融加工操作中，例如其挤出工段，随后熔融的混合物可直接加至制品生产线。

或者，所述组合物可混配成母料浓缩粒料，该粒料可进一步掺入包装聚合物中用于进一步加工成所需的制品。

优选聚酯树脂中的浓缩物包含多于 20 份氧清除组合物/百份树脂，但优选为 5-10 份/百份。具有至少一个掺入本发明的氧清除剂的壁的容器为优选的制品。杯子、袋、盒子、瓶子、盖和卷绕的薄膜也是所述壁的实例。拉伸和未拉舍的薄膜包括在容器壁的定义中。

通过将一层或多层钝化气体阻挡层与本发明的一层或多层结合使用，本发明还预期提供具有活化和钝化氧阻挡性能的各种制品。或者，钝化阻挡层和氧清除组合物可在同一层中。

因此，对于保存期限长的产品，本发明的氧清除层可与钝化气体阻挡层结合使用。

要求保护的颗粒和掺有所述颗粒的聚合物和制品的另一个优点为储存稳定，即在不存在水分时缺乏反应活性，使得能在装填前长时间储存。

如上所述，具有至少一个透光壁的容器包含本发明的氧清除组合物，在水分存在下，当与氧反应时，有利地同时具有高清除效率和独特的减少颗粒起霜的性能。霜大小的减少还使得容器的雾度值在工业可接收的范围内。

许多聚合物为透明的，但是由于存在添加剂(例如填料、清除剂、稳定剂和类似的添加剂)，对可见光透明的聚合物可变得不透明。由于材料内光散射产生不透明性。

雾度度量偏离入射光方向至少 2.5 度的光量。

聚酯制品的颜色和亮度可通过视觉观察，还可通过 HunterLab ColorQuest Spectrometer 定量测定。该仪器使用 1976 CIE，a*、b*和 L*说明颜色和亮度。a*坐标定义色轴，其中正值倾向色谱的红色端，负值倾向色谱的绿色端。

b*坐标定义第二色轴，其中正值倾向色谱的黄色端，负值倾向色谱的蓝色端。

L*值较高说明材料的亮度越高。

如上所述，在老化时，包含至少一个掺入本发明的氧清除剂的壁的容器不如常规的清除剂的霜大。

老化时对壁的显微镜观察表明，有限数量的黑点均匀分布在壁内；黑点占据的壁面积为总面积的一小部分。与此相反，掺入现有技术的氧清除剂的容器壁表明，由于沿着壁分布形成的大的霜，具有明显的视觉可见的点。常规的清除剂还具有黄色/橙色。各实例中所列的组合物表明容器壁变深，但颜色没有向黄色/橙色偏移。

本发明的容器壁的色参数表明负 a*值和正 b*值比不包含清除剂的壁的 a*和 b*值有少量下降，而掺入现有技术的清除剂的壁具有正 a*值和增加的正 b*值。

优选的壁容器为拉伸瓶子，厚度为约 280-410μm，雾度值等于或小于约每密耳厚度 1%。注意到用于各实施例的所有的瓶子侧壁的厚度在上述范围内。

以下实施例用于说明所述组合物的制造和组合物的性能，不是要局限本发明的范围。

虽然根据专利法描述了本发明的最佳方式和优选的实施方案，但是本发明的范围不局限于此，而是限定于附加的权利要求书。因此，本发明的范围包括在权利要求书范围内的所有的修改和变化。

标准评价方法

如下评价清除颗粒的氧清除效果和瓶子外观:

除非另外说明，否则如下将清除颗粒分散在 52 或 27g 预成型品聚合物基体中：将 6g 氧清除颗粒与预先在罐中于 150℃的真空烘箱中干燥过夜的 1994g 商品 PET 共聚酯(8006S，由 M&G Polymers USA，LLC 提供)混合。随后将物理混合物加至注塑机中，将聚合物熔融，随后将颗粒分散进预成型品。老化一天后，将预成型品分别吹成 2 升或 600ml 的瓶子。在使用纳米级清除颗粒的情况下，向聚合物中加入 1000ppm 清除颗粒。

从瓶壁切下板，使用在方法部分所述的加速氧清除测试方法分析氧清除能力。氧数据列于表 I，该表说明清除剂高程度的清除和触发特性。表 II 列出瓶子外观雾度、L*、a*和 b*。

实施例 I-Fe^0/10% $FeCl_3$在密封容器中

在氮气(氮)气氛下，将带有螺旋盖的 50ml 锥形瓶于 150℃下干燥，随后冷却至室温。随后向烧瓶中加入活化成分(5.42g 或 0.033 摩尔无水 $FeCl_3$，得自 Aldrich Chemical Company)和 55.8g(1.0 摩尔)可氧化的成分(还原的海绵铁粉，得自 North American Hoganas，XCS 50 级)。将 $FeCl_3$(沸点 316℃，蒸发温度 300℃)转化为气体，将加盖的烧瓶放置在 300℃的流化的沙浴中过夜，使 $FeCl_3$与已还原的铁接触。在氮气气氛下，通过冷却烧瓶将 $FeCl_3$沉积在铁上。将所得到的颗粒打碎并压碎成更精细的颗粒。氧清除颗粒包含 3.28%重量的氯化物。

氧清除分析表明，在干燥条件下几乎没有反应活性，但在潮湿条件下反应活性高。这说明该体系活性高且可触发。

实施例 II-$Fe^0/FeCl_3$ 在流化床中

向管状流化床沉积反应器中加入 5.45kg 38 微米以下 20 微米以上大小的电解还原铁金属粉(EA-230 级，得自 OMG，现为 North American Hoganas)。如下得到 38 微米以下 20 微米以上的筛分，将粉筛过 38 微米和 20 微米泰勒筛，回收 20 微米筛上的部分。将足够速率的氮通过氮分布板并通过流化床将铁粉床流化。

在称为气化室或升华器的第二反应器中将 $FeCl_3$(Aldrich，USA)蒸发为气相。将 26g $FeCl_3$(标称 0.5%重量 $FeCl_3$)放置在用 300℃沙浴包围的气化室中。将氮通过 $FeCl_3$ 的上部，将 $FeCl_3$ 输送至流化床，从反应器上部取出包含 $FeCl_3$ 蒸汽的氮，通过示踪的保温的传输管线管送至包含流化的铁金属粉的管状流化床反应器。在刚超过管状反应器的氮分布板的位置将 $FeCl_3$ 引入，使已蒸发的 $FeCl_3$ 与铁接触。

$FeCl_3$ 在气化室中达到 300℃后，将沙浴的温度在 1 小时内增至 340℃。在之后的两小时内，将气化室保持为 340℃，期间铁的温度增至 56℃。由于在由气相至固体的相变过程中释放蒸发潜热，铁的温度增加说明 $FeCl_3$ 在较冷的铁上沉积。两小时后，关闭加至气化室的热和氮，随后将流化的铁冷却至低于 45℃，放出。打开气化室时，残存 1g 橙-红色的固体(推测为 Fe_2O_3)。

反应活性还是非常高，特别是考虑铁上仅有 0.5%重量的 $FeCl_3$，而实施例 I 标称含有 10%重量的 $FeCl_3$。

实施例 III-$Fe^0/AlCl_3$ 在密封的容器中

将带有螺旋盖的 50ml 锥形瓶于 150℃下干燥，随后冷却至室温。将 2.5g(0.019mol)无水 $AlCl_3$(Aldrich，升华温度 178℃)和 100g(1.8mol)还原的 20 微米以下的铁粉放置在烧瓶中。20 微米以下的粉得自筛

分 EA-230 级电解还原铁金属粉(得自 OMG，现为 North American Hoganas)。将装有 $AlCl_3$ 和铁的烧瓶加盖并振摇，以混合各组分。将 $AlCl_3$ 蒸发，将烧瓶放置在 175℃的流化沙浴中 3 小时，使 $AlCl_3$ 与铁接触，每 30-60 分钟移走烧瓶，以打碎松散附聚的物质。在氮气气氛下，将烧瓶冷却至室温，使 $AlCl_3$ 在铁上沉积。将所得到的颗粒打碎并压碎。分析表明颗粒上共计有 2.02%的氯化物。

在评价过程中，将 4g 颗粒分散在 1996g 共聚酯中，所得到的瓶子为热定形板(heat set panelled)瓶子。瓶子配混有 2000ppm 的所述颗粒和 5% MXD6 6001 Nylon (得自 Mitsubishi Gas Chemical)。对这些瓶子没有进行加速氧测试。

实施例 IV-Fe^0/5% $AlCl_3$ 在流化床中

向实施例 II 的管状流化床反应器中加入 5.45kg 筛分的 20 微米以下的 EA-230 电解铁粉(得自 OMG，现为 North American Hoganas，USA)。实施例 II 的气化室包含 272.6g $AlCl_3$(Aldrich，USA)，该气化室放置在 225℃的沙浴中。与实施例 II 不同的是，热氮通过 $AlCl_3$ 气体，自气化室的上部取出，通过示踪保温的传输管线管送至包含流化的铁的管状流化床反应器。在刚超过管状反应器的氮分布板的位置将气体引入，使 $AlCl_3$ 的气态流与铁接触。在气化室中刚刚高于分布板的温度达到气化室的上部温度之后，将该过程进行 15 分钟。当铁的温度增至 57℃时，$AlCl_3$ 在铁上的沉积是明显的。随后关闭通向气化室的热和氮，流化床中的物质变冷。当铁冷却至低于 45℃时将其放出。打开气化室时，基本不残存 $AlCl_3$。此外，在装铁的反应器的较上部分没有发现明显的 $AlCl_3$。

实施例 Va-“230nm” 纳米-Fe^0/2% $AlCl_3$ 在流化床中

将 3.1kg 氧化铁(R 1299，在还原前测定直径为 230 纳米，得自 Elementis Pigments，East Saint Louis，Illinois，USA)放置在实施例 II

的管状流化床反应器中，完成纳米铁的还原。将反应器放置在沙浴中并加热，同时氮以足够流化所述床的速率通向反应器的底部。当反应器的温度达到 450℃时，气体流从氮切化为氢。将氢通过反应器 1 小时，温度保持为约 500-510℃。随后用氮替换氢，将反应器从沙浴移走，冷却，密闭过夜。

将 43g $AlCl_3$(Aldrich)放置在实施例 II 的气化室并置于 225℃的沙浴中。热氮流经 $AlCl_3$ 的上部，从反应器的顶部取出，通过示踪保温的传输管线管送至包含流化的还原的纳米铁的管状反应器在刚超过管状反应器的氮分布板的位置将 $AlCl_3$ 引入，使 $AlCl_3$ 与铁接触。铁的温度增加说明沉积了 $AlCl_3$。在气化室的温度达到沙浴温度后，将该过程继续 30 分钟。随后关闭通向气化室的热和氮，随后将铁冷却至低于 45℃。用约 500ml 矿物油涂覆产品，放出。打开气化室时，残存 11g $AlCl_3$。

实施例 Vb-“10 × 100nm” 纳米-Fe^0/10% $AlCl_3$ 在流化床中

采用与实施例 Va 相同的方式还原 1.95kg 氧化铁(AC-1022，得自 Johnson Matthey，Jacksonville Florida，USA)。将热氮通过装在浸没在 225 ℃沙浴中的管状反应器的 $AlCl_3$ 床，将氯化铝($AlCl_3$)(Aldrich，136g)气化。将包含 $AlCl_3$ 的氮从反应器的上部取出，在刚超过管状反应器的氮分布板的位置将 $AlCl_3$ 引入，使之与铁接触。铁的温度增加说明沉积了 $AlCl_3$。在气化室的温度达到沙浴温度后，将该过程继续 30 分钟。随后关闭通向气化室的热和氮，随后将铁冷却至低于 45℃。产品自燃，因此在氮气气氛下用两个 8 盎司的罐填充干燥的粉并密封。加入脱气的矿物油(1.5L)，将所得到的淤浆放出。在气化室中基本没有观察到 $AlCl_3$。

实施例 Vc-“10 × 100nm” 纳米-Fe^0/20% $AlCl_3$ 在流化床中

使用 272g $AlCl_3$，重复实施例 Vb 的方法。产品测试不测试其是否具有自燃性，但如实施例 Vb 进行处理，以预防自燃。

实施例 Vd-“80nm”纳米-Fe^0/10% $AlCl_3$ 在流化床中

采用实施例 Va 列出的方法还原 1.96kg 氧化铁(ColorTherm Red 110M，得自 Bayer)。

随后采用与 Vb 所述相同的方式在还原后的 ColorTherm Red 110M 上蒸气沉积 136g $AlCl_3$(Aldrich)。

实施例 VIa-共混的 Fe^0/$AlCl_3$ 对照物

在氮气气氛、室温下，以占铁重量的 2.5%和 10%的量将氯化铝粉直接加至电解铁粉中，随后用辊式研磨机共混两小时。这些组合物分别标记为 VIa 和 VIb。制备 2 升的瓶子，测定侧壁性能。含有 3000ppm(以铁计)10%共混物的亨特雾度为 53%，充分高于透明瓶子的任何工业可接受标准。

实施例 VIc-对照物

将含 3000ppm 重量(以铁计)的 Freshblend™清除剂(得自 Multisorb Technologies，Buffalo，New York USA)与 PET 的干混物注塑成 52.5g 预成型品，并制成瓶子(参见“Multiple Functionality Sorbents(多官能的吸附剂)”，Calvo，William D. Proceedings of ACTIVEPack Conference，第 9 页(2003)(宣布 Freshblend™用于聚酯的工业化)。将侧壁进行加速吸氧测试(0.11cm^3 O_2/g 聚合物/1000ppm Fe)。虽然该组合物具有可比的氧清除剂吸收率，但霜的大小明显小于本发明的目标(例如实施例 I)。

实施例 VId 和 VIe-其他共混物对照物

将铁与 NaCl(占铁重量的 8%)共混以及将铁和 $NaHSO_4$(如美国专利 5,885,481 所述，占铁重量的 10%)共混制备组合物。将适当的

盐直接加至铁粉，随后在旋转研磨机中机械共混混合物，从而制得这些共混物。这两种组合物分别标记为 VId 和 VIe，制成包含 4000ppm 各共混物的 2 升瓶子。

实施例 VII-用于固态聚合的适用性

该系列试验说明蒸气沉积较由有机溶液沉积的改进。蒸气沉积的材料(VIIa vs VIIb)不具有有机沉积的清除剂(VIIc vs VIId)的色偏移，特别是在热处理例如固相聚合后。将 VIIa 和 VIIb 吹成 0.5 升的瓶子，而将 VIIc 和 VIId 吹成 2 升的瓶子。因此对照相同体积瓶子的颜色变化。

实施例 VIIa 为由实施例 IV 制备的瓶子。在此单独列出是为了对比清晰。

在实施例 VIIb 中，通过双螺杆挤出机将 3000ppm(以铁计)实施例 IV 的组合物混配入 Cleartuf® 8006S(得自 M&G Polymers，USA)原料树脂(标称特性粘度为 0.49)。随后将树脂结晶并在真空下固相聚合，直至 IV 达到 0.84。随后使用以前所述方法将该材料吹成瓶子。

在实施例 VIIc 中，采用于 2003 年 8 月 14 日提交的题为“Oxygen Scavenging Compositions and the Application thereof in Packaging Containers(氧清除组合物及其在包装容器中的应用)”的欧洲专利申请 03425549.7 的实施例 1 所教导的方法，使用 3000ppm 由有机溶液在铁上沉积 $AlCl_3$ 制备的清除剂制备瓶子，该专利通过引用结合到本文中来。

在实施例 VIId 中，类似于实施例 VIIb，将 3000ppm 得自实施例 VIIc 的清除剂混配入聚酯，固相聚合并制成瓶子。

表 I-氧清除性能

实施例号	描述	在气相色谱瓶中的老化天数	干反应活性(cm^3O_2/g 聚合物)	湿反应活性(cm^3O_2/g 聚合物)	湿反应活性(cm^3O_2/g 聚合物/1000ppm 清除组合物)
I	Fe^0/$FeCl_3$ 在密封容器中	1		0.028	0.009
		4		0.102	0.034
II	Fe^0/0.5% $FeCl_3$ 在流化床中，3000ppm 在 PET 中	1		0.02	0.007
		3		0.05	0.017
		10		0.08	0.027
IV	Fe^0/5% $AlCl_3$ 在流化床中	1	0.004	0.06	0.02
		4	0.016	0.18	0.06
		10	0.020	0.28	0.093
Va	“230nm”纳米-Fe^0/2.0% $AlCl_3$ 在流化床中	1	0.005	0.02	0.02
		3	0.007	0.02	0.02
		10	0.014	0.04	0.04
Vb	“10 × 100nm” 纳米-Fe^0/10% $AlCl_3$ 在流化床中，1000ppm	1	0.016	0.037	0.037
		3	0.021	0.054	0.054
		5	0.016	0.065	0.065
Vc	“10 × 100nm” 纳米-Fe^0/20% $AlCl_3$ 在流化床中，1000ppm	1	0.008	0.030	0.030
		3	0.011	0.047	0.047
		5	0.007	0.046	0.046
Vd	80nm 纳米-Fe^0/10% $AlCl_3$ 在流化床中，1000ppm	1	0.0144	0.027	0.027
		3	0.017	0.032	0.032
		5	0.011	0.031	0.031
VIa	2.5%重量的 $AlCl_3$ 干混物，3000ppm 在 PET 中	3		0.07	0.023
VIc	3000ppm Freshblend™ 在 PET 中	1		0.07	0.023
		3		0.16	0.053
		10		0.34	0.113
VId	8%重量的 NaCl-铁，以 4000ppm 在 PET 中共混	10		0.19	0.0475
VIe	10%重量的 $NaHSO_4$-铁，以 4000ppm 在 PET 中共混	10		0.34	0.085

表 II-瓶子数据

实施例	Fe 组合物	亨特雾度(%)	L*	a*	b*
VIa	2.5%重量 $AlCl_3$ 干混物，3000ppm 在 PET 中	19.84			
VIIa	Fe^0/5% $AlCl_3$ 在流化床中，3000ppm 在 PET 中	21	77.15	-0.07	2.29
VIIb	Fe^0/5% $AlCl_3$ 在流化床中，SSP 后		77.13	-0.11	2.93
VIIc	2.5%重量的 $AlCl_3$-乙醇，3000ppm 在 PET 中，在注塑机中混合	15.69	84.37	0.03	3.26
VIId	2.5%重量的 $AlCl_3$-乙醇，3000ppm 在 PET 中，SSP 后	18.27	83.58	-0.13	3.26

分析方法

加速吸氧测试-聚合物试样

使用模板将含铁组合物的瓶子侧壁试样切成预定的大小，记录侧壁试样重量精确至 0.01g。将试样放置在 20ml 气相色谱瓶中。在干燥或活化条件下对瓶中的试样进行分析。将 2ml 0.001M 的乙酸水溶液放置在瓶中，随后卷曲(crimp)密封，从而将活化的(湿)试样活化。将侧壁试样在 50℃下存储。以规定的时间间隔通过气相色谱分析各瓶试样和对照样所消耗的氧。

特性粘度

将 0.1g 聚合物或研磨的粒料溶解于 25ml 60/40 的苯酚/四氯乙烷溶液中，测定溶解于 60/40 的苯酚/四氯乙烷中的中分子量和低结晶聚(对苯二甲酸乙二酯)及相关聚合物的特性粘度，使用 Ubbelohde 1B 粘度计，测定 30℃ + /-0.05 下溶液相对于同温度下溶剂的粘度。使用 Billmeyer 方程式，基于相对粘度计算特性粘度。

将 0.1g 聚合物或研磨的粒料溶解于 25ml 50/50 的三氟乙酸/二氯甲烷中，测定不溶于苯酚/四氯乙烷中的高分子量或高结晶聚(对苯二甲酸乙二酯)及相关聚合物的特性粘度，使用 Ubbelohde OC 粘度

计，测定 30℃ + /-0.05 下溶液相对于同温度下溶剂的粘度。使用 Billmeyer 方程式计算特性粘度并使用线性回归转化，结果与使用 60/40 的苯酚/四氯乙烷溶剂得到的测定结果一致。线性回归为：

在 60/40 的苯酚/四氯乙烷中的 IV = 0.8229 × 在 50/50 的三氟乙酸/二氯甲烷中的 IV + 0.0124。

亨特雾度测定

通过整个瓶子侧壁进行测定。使用配备 IBM PS/2 型 50Z 计算机、IBM Proprinter II 点矩阵打印机、相匹配的样品固定器和绿、灰和白校准片(calibration tile)和光阱的 HunterLab ColorQUEST 球形分光光度体系。HunterLab 分光比色计积分球传感器为颜色和外观测定仪器。来自灯的光通过积分球散射，通过物体(透射)或经物体反射(反射)至透镜。透镜将光集中，导向衍射栅，分散成其成分波长。分散的光反射在硅二极管阵列上。来自二极管的信号通过放大器至转化器，进行处理产生数据。通过软件提供雾度数据。计算散射光通量与总透射光通量的比率乘以 100，得到“雾度%”(0%为透明的材料，100%为不透明的材料)。所制备用于透射或反射的试样必须是干净的，且没有任何表面划痕或磨损。在透射的情况下，试样的大小必须与球形开口的几何形状一致；试样的大小受隔室(compartment)尺寸的限制。各试样在四个不同的位置测试，例如在瓶子侧壁上或有代表性的薄膜区域中。

使用 Panametrics Magna-Mike 8000 Hall Effect 厚度计测定瓶子侧壁厚度。

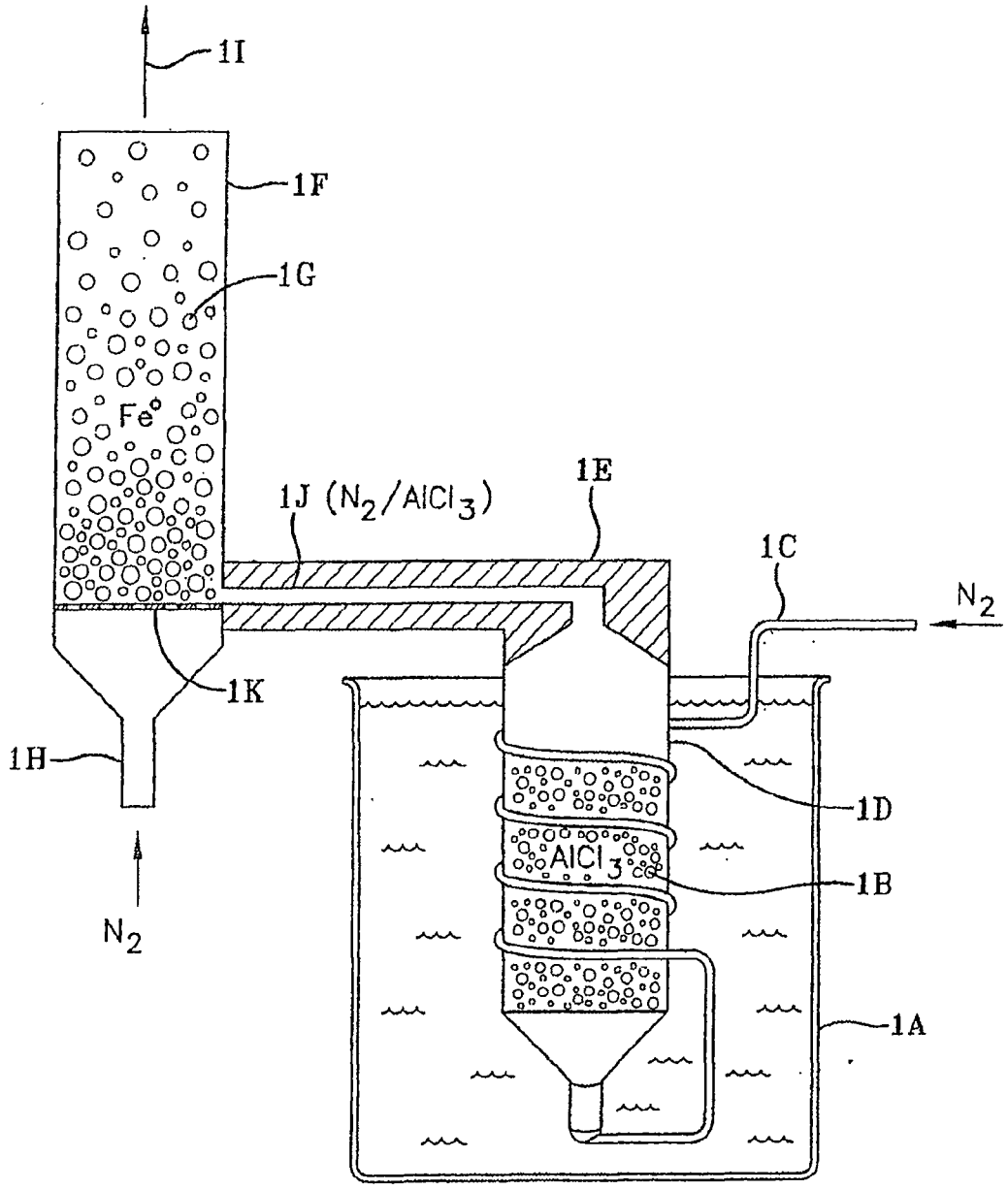


图 1