

申請日期	91 6 27
案 號	91114177
類 別	G01N 3/00, 3/60, 3/22

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	測試聚酯聚合物中之醛之方法及裝置
	英 文	METHOD AND APPARATUS FOR TESTING ALDEHYDE IN A POLYESTER POLYMER
二、發明人	姓 名	1. 林隆泰 LOONG-TAK LIM 2. 麥可 E. 尼可拉斯 MICHAEL E. NICHOLAS 3. 哈洛德 葛溫 HAROLD GODWIN
	國 籍	1.-3. 均加拿大 CANADA
	住、居所	1. 加拿大安大略省布藍普頓市莉沙街1403-8號 1403-8 LISA STREET, BRAMPTON, ONTARIO CANADA L6T 4S6 2. 加拿大安大略省布比頓市茱利亞路54號 54 JULIA DRIVE BEETON, ONTARIO CANADA L0G 1A0 3. 加拿大安大略省布凱勒登市雷利街29號 29 LARRY STREET, CALEDON EAST, ONTARIO CANADA L0N 1E0
三、申請人	姓 名 (名 稱)	美商好斯基射出成型系統公司 HUSKY INJECTION MOLDING SYSTEMS INCORPORATED
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國紐約州水牛市安赫斯莊路55號 55 AMHERST VILLA ROAD, BUFFALO, NEW YORK, U.S.A., 14225-1432
	代 表 人 名 姓	史帝芬 J. 威爾森 STEPHEN J. WILSON

I317424

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

I P C 分類：

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

美國

2001年08月29日

09/940,518

☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

寄存日期：

，寄存號碼：

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 測試聚酯聚合物中之醛之方法及裝置)

茲敘述一種試驗帶、製造及使用該試驗帶之方法、及套件，其可簡單而有效地測定聚酯聚合物中之乙醛含量。該帶及方法可應用於，例如，聚對酞酸仲乙酯預塑體與容器之製造，其現有測試乙醛之方法為麻煩且耗時的。

英文發明摘要 (發明之名稱： METHOD AND APPARATUS FOR TESTING ALDEHYDE IN A POLYESTER POLYMER)

A test strip, methods for making and using the test strip, and a kit are described, which allow for the simple and efficient determination of the acetaldehyde content in a polyester polymer. The strip and methods have application, for example, in the manufacture of polyethylene terephthalate preforms and containers, where existing methods for testing for acetaldehyde are cumbersome and time consuming.

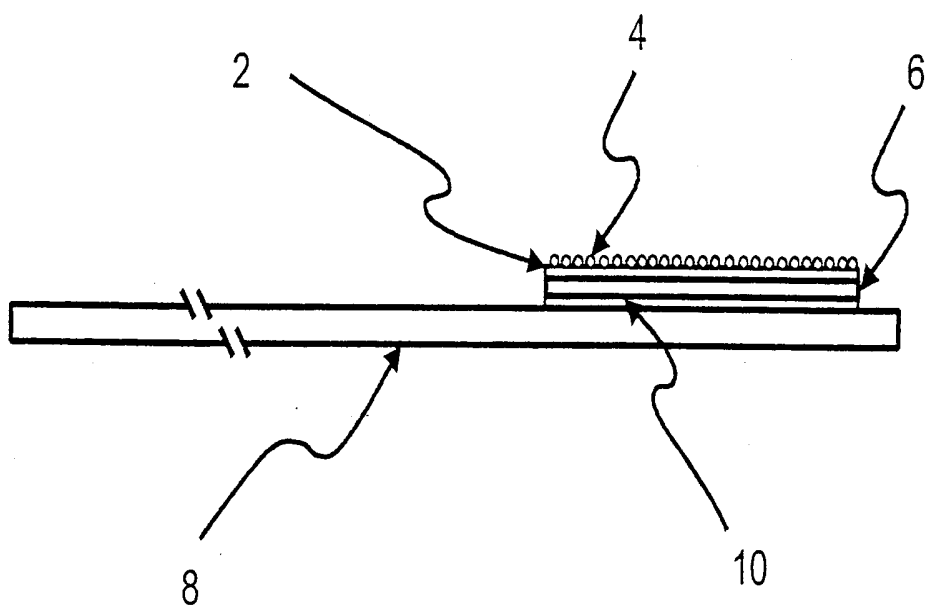


圖 1

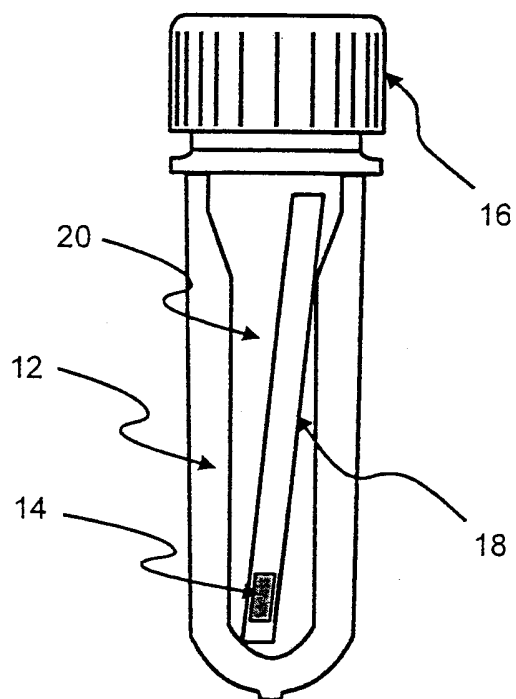


圖 2

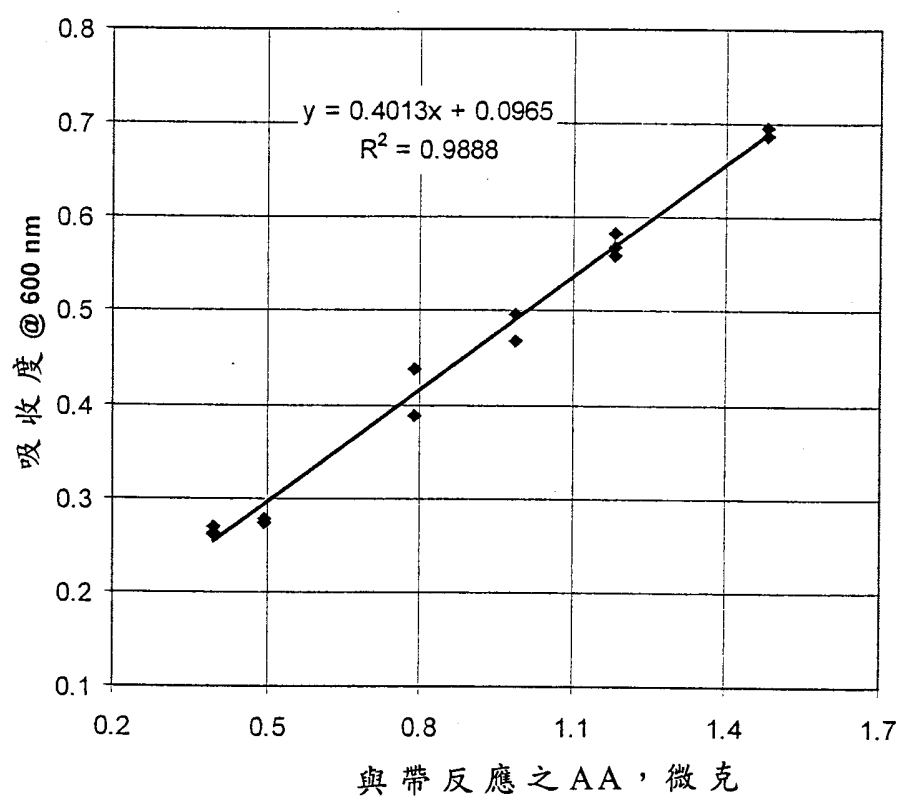


圖 3

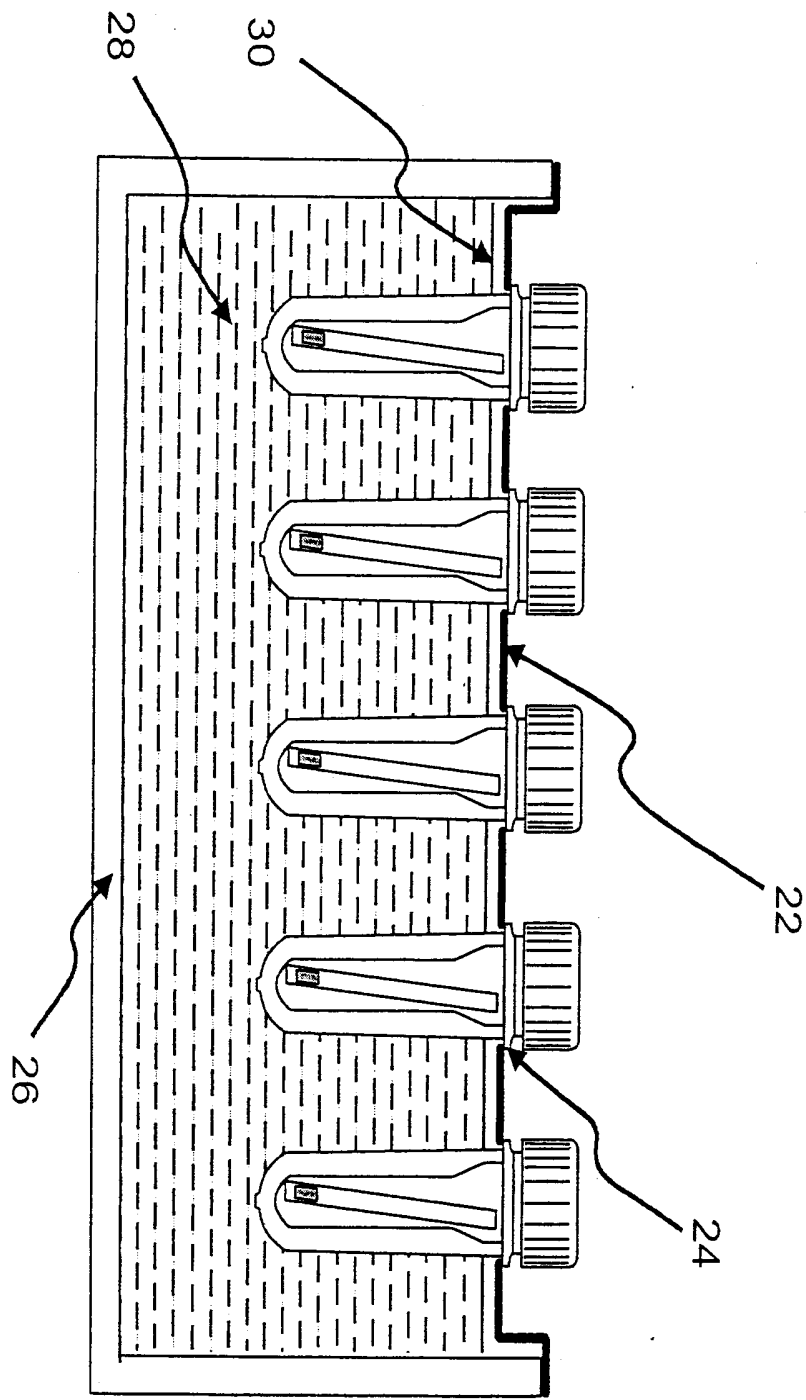


圖 4

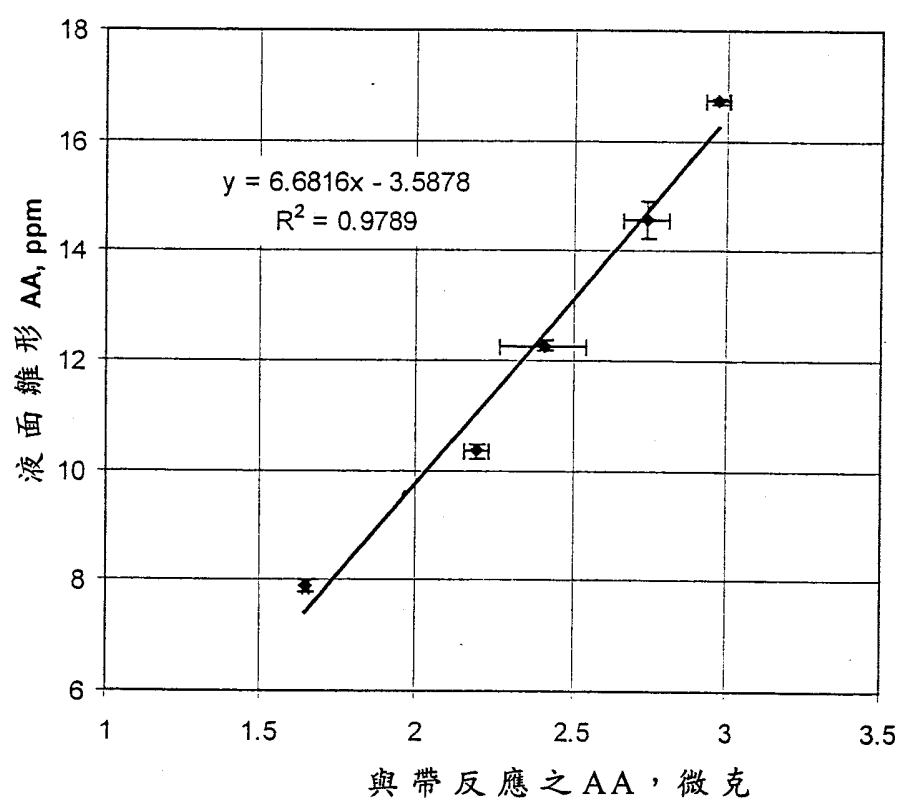


圖 5

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明係關於使用醛敏性指示器測試聚酯聚合物中之醛之方法。本發明之指示器可偵測微克範圍之乙醛(AA)。

發明背景

在熔化模塑聚對酞酸伸乙酯(PET)時，如注射模塑預塑體及擠壓模塑包裝容器之雛形，由於PET聚合物之熱降解而產生AA成為副產物。形成之AA被捕獲於模塑預塑體或雛形及由其製造之包裝容器內。最後，運輸之AA由容器壁逐漸擴散至其中所含之液體/飲料內。如果存在足夠之量，移動之AA可給與產物似甜水果味道及香味，因而影響其感受品質。水中之AA之敏感度偵測臨界值已報告為水中之20至40微克/公升程度。在碳酸軟性飲料中之味道偵測臨界值因其他成分之遮蔽效應而預期遠高於此。

產生之AA量主要視熔化過程時聚合物經歷之加熱時間及溫度而定。因此，AA測試為PET預塑體/瓶製造之重要品質確保步驟，以確定完成之容器在可接受之AA規格內。

目前，兩種方法在業界用於測定PET中之AA：液底雛形(GPAA)及液面上空(HSAA)法。GPAA法限於冷卻預塑體或樹脂粒且在研磨機中將其研磨形成粉末(一般為大小小於1毫米)。然後在氣密液面上空小瓶中將PET粉末稱重且加熱至140-160°C 60-90分鐘。加熱過程後，將在液面上空收集之AA取樣及使用氣相層析術(GC)分析。PET中之AA濃度一般以ppm(每一百萬份PET之AA份重量比)表示。典型可接受GPAA值範圍為8-25 ppm之PET。

五、發明說明(2)

HSAA法涉及在吹製模塑形成瓶之預塑體24小時後，測量在瓶於22-25°C調整24小時後，擴散至未填滿瓶液面上空之AA量。液面上空空氣中之AA濃度由將一部份瓶液面上空取樣及以GC分析液面上空樣品而測定。其一般使用自動取樣系統自動實行。GPAA值之典型上限為4-5毫克/公升之瓶液面上空AA濃度之範圍。

GPAA法測量殘留PET預塑體中之AA，因此為PET樣品中AA含量之直接測量。HSAA法僅提供PET瓶之AA含量之指示，因為AA測試結果視容器之大小/形成、拉伸比例、結晶度、調節時間/溫度、及其他參數而定。預塑體製造者、吹製模塑者、及最終使用者已建立不應超過之GPAA與HSAA值，以確保殘留AA不顯著地影響液體產品之感受品質。雖然HSAA與GPAA法前為業界所接受用於評估PET中之AA，這些測試為耗力且耗時。此外，試驗儀器昂貴，複雜，及需要經特別訓練之個人操作裝置。

在尋求更快，更容易及更節省成本之方法中，本發明人已發展揭示之醛指示器技術。指示帶已在範圍為臨床領域至食品工業之各種領域廣泛地用於偵測及將化合物定量。通常，這些測試特徵為其簡單性，其包括將指示帶暴露於測試樣品及讀取結果。這些指示器通常由浸以對感興趣化合物敏感之試劑之吸收劑或載體製成。已發展許多用於測定醛之方法及相關步驟。這些已知方法各含某些缺點，造成其不適用。例如，美國專利4,511,658敘述一種將4-胺基-3-胍基-5-氫硫基-1,2,4-三唑(AHMT，得自威斯康辛州

五、發明說明 (3)

Milwaukee之Aldrich Chemical公司之商標名"Purpald")之酮溶液塗佈於塗有金屬碳酸氫鹽(例如, NaHCO_3 或 KHCO_3)之惰性固態撐體上之方法。據稱比色偵測器對甲醛為高選擇性, 因此排除其試驗其他醛類之用途, 包括AA。美國專利5,128,171揭示一種製備測試帶之方法, 此帶包含撐體及由滲析乳膠聚合物(例如, 羧酸化乙酸乙烯酯/乙烯共聚物)、3-甲基-2-苯并噻唑啉酮脲(MBTH)與其他化合物組成之試劑層。其聲稱在試劑層使用滲析聚合物, 生成之測試帶比使用未滲析聚合物維持其整體性實質上較長之時間。雖然此帶之用途可適合測試液態樣品, 其測試空氣中AA之用途較為無效, 因為AA趨於滲透至乳膠基質中且與其中所含之試劑反應。美國專利3,645,696與3,784,358敘述安定用於機箱油中乙二醇抗凍污染指示之色素原試劑之方法。這些專利敘述將MBTH塗佈於固態撐體(矽膠或多孔性聚乙烯)上及在氮氣中乾燥。此方法意圖測試油及/或液體介質中之醛, 但是其不適合測試空氣中之AA。此外, 在使用有色溶液之透光測量以得到所需之測試敏感度時, 在固態撐體上形成之色素原趨於不易溶於氧化溶液中。另一個美國專利4,438,206揭示一種藉由將血清白蛋白加入溶液而改良乙醯基丙酮之測試敏感度之方法。然而, 如發明人所註, 因加入血清白蛋白而增強螢光強度僅可在乙醯基丙酮與甲醛而非AA之反應中達成。

許多商業產品亦可用以測試空氣中之醛化合物, 其涉及使測試空氣通過含醛敏性試劑之匣、管或標記。這些裝置

五、發明說明(4)

在反應時需要大體積空氣、長暴露時間、或進一步之解附與分離處理，使其不適合測試PET樣品之有限液面上空氣中之AA。

在PET預塑體/瓶製造環境中，在發生時快速地證驗偏誤過程為重要的，以減少殘渣及使製造成本最小。因此，得到可定期地、快速地、節省成本地、及不涉及複雜之分析技術而對模塑機操作員為足夠簡單地實行之AA測試方法為非常有益的。本發明敘述此種涉及定量及半定量測試PET聚合物中之AA之醛指示器技術之測試方法。

發明概要

本發明具體化為用於偵測自聚合物樣品萃取之氣態介質中之醛之醛指示器。此帶包括塗覆於載體上之醛反應性試劑。將塗覆載體薄層塗佈於對醛反應性試劑為非反應性之帶上。此帶可固定於撐體使得可不接觸撐體而處理指示器，或物理地固定於撐體。在較佳具體實施例中，醛反應性試劑為3-甲基-2-苯并噻唑啉酮脞(MBTH)。MBTH之濃度較佳為0.5至3重量%。

本發明亦具體化為使用指示器偵測氣態介質中AA之方法，其包括(1)將氣態AA自固態聚酯聚合物萃取至限制空間中，(2)以指示器上之固態粒狀載體上之醛反應性試劑反應氣態AA，(3)以氧化劑溶液接觸醛反應性材料而得到氧化劑溶液之顏色變化，及(4)測量顏色變化以關連反應之乙醛。在此所述之較佳具體實施例詳述如何藉由將預塑體在高溫加熱而自PET萃取AA，如何藉由修改氧化劑

五、發明說明(5)

而使顏色變化反應最適化，及使用之最佳試劑與載體。氧化劑溶液，或試劑熔液，可為氯化鐵、鐵氰化鉀、四乙酸鉛、過碘酸、或酸化氯化鐵。較佳為，氯化鐵溶液為0.5至3重量%。反應性試劑可塗覆於撐體帶之角落。

用以形成醛反應性試劑之溶劑可為水，或有機溶劑。將溶液之pH最適化以促進試劑之溶解。

將本發明之不同態樣具體化之指示器及使用方法可一起具體化，成為測試自固態聚酯聚合物萃取至氣態介質中之乙醛量之套件。此套件包括：(1)指示器帶，(2)氧化劑，及(3)用於封閉預塑體以形成密封預塑體液面上空之可氣密式封閉容器或封件。使用套件時，在氣密容器或封閉預塑體中將氣態介質中之AA接觸指示器帶。然後將帶接觸氧化劑而產生顏色變化。指示器包括至少0.5微克乙醛之偵測限制。然後依照預定關係，如比較顏色表或使用光譜光度計，關連顏色變化而讀取偵測之AA量。此表或圖可隨套件或分別地提供。

圖式之簡要說明

圖1為依照本發明具體實施例之略示圖。

圖2敘述依照本發明之具體實施例組合測試之封閉預塑體之指示器。

圖3圖示地敘述關連吸收測量與樣品中乙醛量之校正圖之實例。

圖4敘述依照本發明之具體實施例將預塑體加熱而不使預塑體之密封區域變形之設置。

五、發明說明(6)

圖5圖示地敘述關連依照本發明測量之AA與使用已知之液底離形乙醛分析(GPAA)測定之AA之關連圖之實例。

較佳具體實施例之詳細說明

本發明係關於一種使用在此所述之醛反應性指示器，測定聚酯聚合物(例如，PET與聚萘酸伸乙酯(PEN))中之AA之方法。聚合物部份可為預塑體、或瓶、或容器。此方法主要包括三個步驟：(1)將AA自塑膠瓶萃取至氣態介質中；(2)以指示器反應AA；(3)處理指示器以產生可偵測之回應；及(4)將回應定量。

步驟(1)涉及在密封系統中將感興趣之聚合物加熱以增加將AA自聚合物基質萃取至密封液面上空空氣中之速率。許多完成此封閉環境之方法包括(而非限制)表1以概要形式所列者。

表1：自PET萃取AA之方法

方法	AA自何處擴散
1 以封閉件封閉PET預塑體	預塑體內壁
2 以封閉件封閉吹製之PET瓶	瓶內壁
3 將全部預塑體置於氣密容器中	預塑體之內外壁
4 將全部瓶置於氣密容器中	瓶之內外壁
5 將預塑體/瓶之切開片置於氣密容器中	預塑體/瓶之封閉表面
6 將樹脂粒置於氣密容器中	顆粒表面
7 將預塑體/瓶/顆粒置於封閉容器中	預塑體/瓶/顆粒整體

由於加熱時容器與預塑體之增加內壓，選擇適當之封閉

五、發明說明(7)

機構為重要的，以確定密封整體性未受損。例如，在使用表1之方法1及2時，最適條件可限於低於PET之玻璃轉移溫度($\approx 75^{\circ}\text{C}$)之溫度，以防止聚合物之熱軟化造成之滲漏之密封。如果聚烯烴封件用於這些方法，則需要進一步降低測試溫度，因為增加溫度可造成這些封件大幅軟化。另一方面，由熱固性酚系樹脂製造之封件趨於提供較佳之封閉性能，因為其在高溫不軟化。如果需要較高之加熱溫度，則可藉由僅加熱紋路以下之預塑體而避免滲漏，例如，將預塑體浸於至多撐體架區域之加熱水浴中。

理論上，將測試樣品加熱至較高溫度應增加AA擴散至液面上空之速率。在高溫條件下，AA在聚合物中之溶解度亦降低，因而增加液面上空之AA濃度而改良測試敏感度。然而，在將試劑與測試樣品一起加熱時，過度加熱由於醛試劑之熱分解而可損壞測試敏感度。因此選擇適合試劑之加熱時間/溫度組合為重要的，以確定未發生顯著之破裂。這些條件易由熟悉此技藝者經實驗測試而建立。

只要在密封液面上空中收集之AA量足以與帶反應而提供可接受敏感度反應，高溫條件為不必要的。如果需要在低溫測試，如周溫，則可使用延長之測試時間以增加可用於反應之AA量。

為了得到在高溫下增加液面上空中AA濃度之效應之全部優點，步驟(1)及(2)(即，萃取及反應步驟)可以不同之時間進行，以避免醛試劑之熱降解。以此方式，需要將試劑暴露於含AA液面上空空氣而不造成封閉容器滲漏之機

45-8-14
五、發明說明 (8)

構。一種達成之方式為在容器用封件上採用可使針筒之針插入容器液面上空而不影響容器之封閉整體性之瓶塞。意圖用於美國專利 5,691,206 所述之固相微萃取及解附之裝置可適合此應用。簡言之，針筒裝置由位於針內之纖維組成。在壓迫針筒之推管時，纖維暴露於測試氣體。在此裝置用於本申請案時，纖維需要塗以醛反應性試劑。

另一種方法為使用裝有止回閥以將液面上空空氣取樣之氣密針筒。針筒筒身之直徑必須大到足以使 AA 指示帶(參者圖 1 無控制帶)在完生壓迫推管時平躺在筒身末端。在測試液面上空空氣時，將針筒之針插入瓶塞至容器之上空空氣中，以將固定體積之空氣抽入針筒筒身。繼而關閉止回閥以防止收集之液面上空體損失。然後使取樣之液面上空空氣與指示帶反應，直到充足之液面上空之 AA 與試劑反應。液面上空取樣最佳為在容器已冷卻至室溫時實行，以使加熱時之高壓效應最小。雖然可使用各型針筒，已發現 HAMILTON SampleLock (商標名) 針筒為適合的。上述技術可用於為了正確地定量，在低溫萃取之 AA 量太低之情形。

在本發明之步驟(2)，自液面上空萃取之 AA 與存在於指示器上之醛敏性試劑反應。反應本性可基於化學、酶、催化、色疫原、或任何其他之電、化學或物理活性形式。已知許多化合物與醛反應，形成可目視地及光度地測定之指定反應產物。可依照本發明使用之化合物包括但不限於：

3-甲基-2-苯并噻唑啉酮腈鹽酸鹽(MBTH)

4-胺基-3-胍基-5-氫硫基-1,2,4-三唑得自威斯康辛州

五、發明說明(9)

Milwaukee之Aldrich Chemical公司之商標名Purpald)

2-胼基苯并噻唑

2,4-二硝基苯基胼

5-二甲胺基苯-1-硫醯胼(DNSH)

2-聯苯基乙醯基-1,3-茛二酮-1-胼(DAIH)

2-胼基苯并噻唑-4-硝基苯重氮氟硼酸鹽

對-硝基苯甲醛胼

1,3-環己二酮

3,5-二胺基苯甲酸

5,5-二甲基環己烷-1,3-二酮

2-羥基吡唑

5,5-二甲-1,3-環己二酮

吡啶

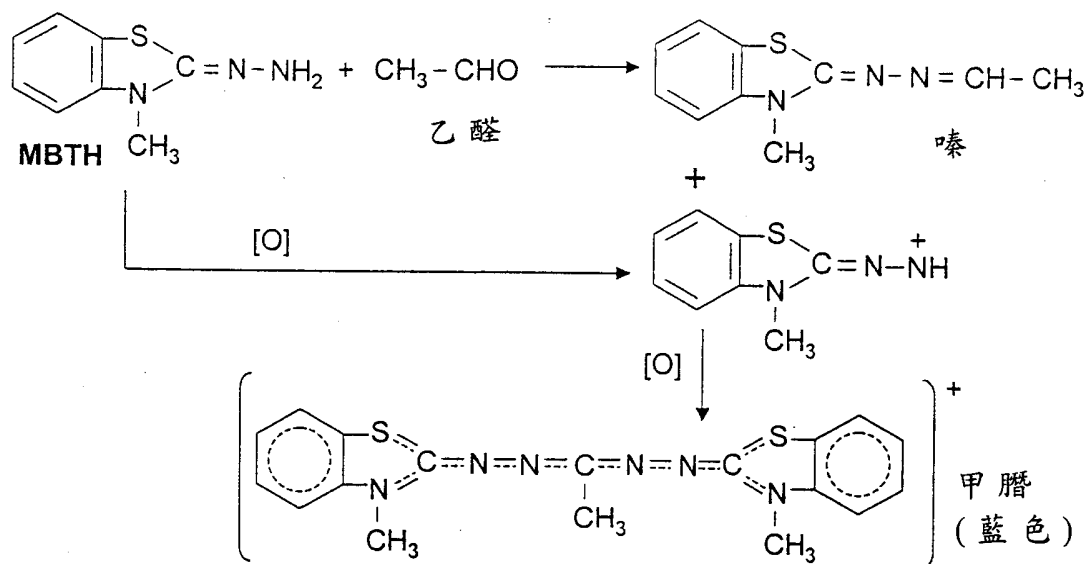
測試之敏感度視所使用試劑之反應特徵而定，如共振終端之鏈共軛、額外共軛及共振終端間之直線距離。因此，例如，在2莫耳AA反應1莫耳3,5-二胺基苯甲酸時，造成不良之測試敏感度。在反應涉及試劑與醛之等莫耳反應時，如AA與4-胺基-3-胼基-5-氫硫基-1,2,4-三唑之反應，造成中度之敏感度。在2莫耳試劑與1莫耳醛反應且共軛鏈增長時，如AA與MBTH反應，預期較大之敏感度。

視使用之試劑而定，在與醛反應時可偵測回應之形式為自發的，否則可能需要進一步以其他試劑處理已反應指示器之第二步驟。結果，可同時或分別地發生所述之步驟(2)及(3)。了解視使用之試劑而定，可能需要改變反應之

五、發明說明 (10)

pH條件以得到所需結果亦為重要的。例如，4-胺基-3-肼基-5-氫硫基-1,2,4-三唑需要鹼性條件以在與AA反應後形成目視可偵測紫色色素原。反之，3-甲基-2-苯并噻唑啉酮腙鹽酸鹽(MBTH)需要酸性溶液以產生所需之結果。對任何反應系統組合之pH之最適化可實驗地決定，而且在熟悉此技藝者之程度內。

在本發明之一個具體實施例中，選擇已報告對醛呈現良好敏感度之3-甲基-2-苯并噻唑啉酮腙鹽酸鹽(MBTH)作為測試PET中之AA之較佳試劑。此化合物反應脂族醛(例如，AA、甲醛、丙醛、丁醛、甘油醛)而產生可使用光譜光度計目視地偵測或定量之藍色色素原。BMTH與醛之反應可歸納如下：



在第一反應中，MBTH與AA反應形成無色嗟。在第二反應中，來自第一反應之殘餘未反應MBTH被適當氧化劑氧

五、發明說明 (11)

化形成陽離子，其與第一反應產生之嗪反應產生藍色甲臍。由於甲臍之形成需要嗪與MBTH之第二分子反應，在第一反應後必須維持適量MBTH以使第二反應進行。由這些關係得知，為了得到有效之測量，顯然MBTH必需超過醛。無法提供此條件，例如，在測試氣體含遠比參與為多之醛含量之情況，造成在第一反應過度消耗MBTH，因而妨礙顏色之完全發生。如此造成低估存在於測試氣體之AA。為了克服此不欲之影響，可首先將MBTH指示器暴露於測試氣體，然後與第二未反應MBTH指示器一起浸入 FeCl_3 溶液中以發生顏色。使用此方式，可建立指示器之明確偵測上限。

一般而言，醛指示器藉由以含用於適當醛偵測所需試劑之溶液塗覆載體而製備。原則上，呈現所有以下特徵之材料適合作為醛敏性試劑之載體：(1)對試劑惰性；(2)呈現大表面積；(3)試劑可塗覆於基質表面上而在處理及測試時不易移動；及(4)已反應試劑易溶於顯影溶液中。指示器用適當載體為氧化鋁、矽膠、玻璃、高嶺土、矽藻土陶瓷、及合成聚合物。載體之物理形式可為顆粒、球粒、膜、薄膜、厚板、纖維、片、及泡沫。在選擇用於本發明之載體時，考慮其決定可用於塗覆之表面積之篩度及多孔度，及用於與AA反應之暴露面積為重要的。依照本發明，不滲透粒狀載體較佳，因為其較不易使色素原在載體基質中輸送。為了提供足夠之表面積，通常希望至少大於80篩目(小於177微米)之粒度。粒狀載體可能需要藉由加熱至

五、發明說明(12)

高溫而清潔，以去除在製造、包裝及儲存時吸附之污染物。例如，可將氧化鋁加熱至200°C 1小時以去除吸附之污染物。

參者圖1，在本發明之較佳具體實施例中，以撐體帶形式製備之指示劑由塗覆醛試劑之粒狀載體4製成，而且黏附於膠帶撐體6。膠帶為雙面，黏著層2黏附粒狀載體，及黏著層10將帶及載體固定於撐體8。撐體之未塗覆部份作為握把以利於帶之處理及避免指頭接觸試劑。製備此帶之典型步驟涉及首先將塑膠處理帶黏合至雙面膠帶之一側。然後以適度之壓力將膠帶之第二黏著側壓在塗覆載體顆粒(其散佈於清潔之表面上)之薄層，使得載體有效地固定於黏著表面。或者，可將塗覆載體之試劑塗佈於單面膠帶，然後使用黏著劑或物理地固定，將膠帶之非黏著側連接至撐體。後者方式之優點為，在不透明粒狀載體(例如，氧化鋁)用於透明膠帶上時，藉由保持塗覆膠帶相對明亮背景而易於檢查載體在膠帶上之表面覆蓋。覆蓋良好之膠帶應為不透明的，而塗覆不良之膠帶呈現半透明區域之碎片。

將醛試劑塗覆於載體之方法包含將試劑(一般以粉末固體格式供應)溶於溶劑中，其最常為去離子蒸餾水。可能需要調整溶劑之條件以溶解不溶固態化合物，如施加熱及改變溶液之pH。以本發明之較佳試劑3-甲基-2-苯并噻唑啉酮腈鹽酸鹽為例，雖然此化合物不溶於中性及鹼性溶液，其易溶於pH<3.5之酸性溶液。本發明之MBTH之典型濃度為約0.5至3重量%。

五、發明說明 (13)

化合物可在特定pH條件下溶解，但是其安定力可能受影響。例如，雖然4-胺基-3-胼基-5-氫硫基-1,2,4-三唑在高pH下易於溶解且需要pH>10形成色素原，此化合物在鹼性條件下趨於隨時間逐漸斷裂及失去其敏感度。因此，對於此化合物，希望化合物在已可暴露於AA時暴露於鹼性條件。

在製備適當溶液後，其藉由直接加入載體而接觸載體。在粒狀載體用於本發明時，應加入足夠之試劑溶液以產生可作業團塊，使得使用刮勺可均勻混合。因此，必須調整溶液之濃度以得到此條件，及確定存在足以與存在於測試氣體中之參與之最大量AA反應之試劑。

為了完成塗覆過程，進行乾燥步驟以去除溶劑。較佳之乾燥法為真空乾燥，因為比較在周圍大氣壓力下乾燥，低溫可用於乾燥。如此使試劑之熱降解之風險最小且防止來自空氣之可能污染。亦可使用風乾結合加熱，其條件為空氣未被可與試劑反應之羰基化合物(例如，醛與酮)污染。或者，可使用清潔之乾燥氣流，如氮與純化空氣，覆蓋乾燥載體以防止污染。在本發明之一個較佳具體實施例中，雖然3-甲基-2-苯并噻唑啉酮脬鹽酸鹽(MBTH)在與酮及非脂族醛反應時不形成有色產物，這些污染化合物如果以足量存在，則可消耗MBTH且可能妨礙顏色之完全發生。另一方面，其他含氮化合物與MBTH反應形成藍色或綠色色素原，而且亦應避免：苯胺、N-烷基苯胺、N,N-二烷基苯胺、二芳基胺、吡啶、呋喃、與苯并噻吩。

五、發明說明 (14)

顆粒應乾燥直到無明顯之塊且顆粒為自由流動。在乾燥時有許多種供應熱之方式，包括真空烤箱、水浴、加熱帶、加熱軸、加熱塊、紅外線燈、及微波。較佳為，如由玻璃製造之透明容器用於乾燥顆粒，使得可目視檢查乾燥之程度而不破壞真空。視加入之試劑溶液之量、載體之篩度、及使用之乾燥設定而定，乾燥時間可為數分鐘至數小時。為了提供更有效之乾燥，在乾燥時可攪拌顆粒。

乾燥後，將塗覆試劑之載體塗覆於黏著帶上，如此提供與醛蒸氣反應之大表面積，其有助於使測試敏感度最大及減少測試時間。可使用雙面膠帶使得膠帶之一側塗覆試劑載體，而另一個表面連接塑膠帶握把以方便測試帶之處理。

在AA測定法之步驟(3)中，已與在步驟(2)萃取之AA反應之醛酯示劑更與第二試劑溶液反應，以在帶上產生可偵測反應，如顏色形成或螢光產物。在使用足夠體積之溶液時，溶液更可作為溶劑以溶解產物形成均質溶液。

圖2敘述本發明之具體實施例以描述帶如何可用於測試聚合物部份(側如，PET預塑體)中之AA。將蓋封件16氣密地密封於預塑體12上以形成其中萃取AA之封閉液面上空20(增加20以顯示何處為預塑體液面上空)。預塑體內部之指示器帶18以黏附於其上之指示器14顯示，其中已依序塗佈塗覆試劑之顆粒。在與預塑體液面上空20中之AA反應後，自預塑體移除指示器帶且浸入氧化劑氯化鐵溶液中，以形成易溶於水中形成有色溶液之色素原。其他適合之氧化劑為鐵氰化鉀、四乙酸鉛與過碘酸。在室溫

五、發明說明 (15)

($\approx 22^{\circ}\text{C}$)，在將帶浸於氯化鐵溶液中時少於15分鐘即產生目視可辨識顏色反應。然而，若不攪拌，則溶液之顏色強度隨時間持續變深且在30分鐘後達到飽和程度。達到最終變色所花之時間可藉由使用搖動器、混合器、轉動器、磁性攪拌器攪拌，或在水/超音波浴中加熱而縮短。

在方法之步驟(4)中，目視地偵測或使用如色度計、光譜光度計、螢光計、輻射計數器等之輻射測量裝置以儀器評估生成之回應。對於可目視地偵測顏色反應，偵測之醛量可由比較結果與標準溶液或圖表以關連所需單位(例如，濃度、重量、當量單位等)而決定。類似地，在使用電子裝置評估結果時，可使用校正圖。測量方法更可廣義地分為兩類：(1)含溶解醛試劑之溶液之透光度測量，及(2)指示器上產生之回應之直接反射率測量。透光率法趨於提供較大之輻射信號，因為測量來自液態樣品全深之發射。此外，藉由在測量時增加小管/小杯之路徑長度，可增加測試敏感度。反之，反射率法僅測量來自測試帶表面之發射，其可限制其在測試氣體之醛濃度高或在尋求定性或半定量結果之狀況之用途。

在本發明之一個具體實施例中，使用氯化鐵作為用於色素原產物形成之較佳氧化劑。在去離子或蒸餾水中之氯化鐵溶液通常具有約0.5至3重量%之濃度。在新鮮製備時，氯化鐵溶液為黃色。然而，在儲存時，溶液在老化時逐漸變成較泛棕色。雖然此顏色轉變不影響其在氧化反應之效果，安定氯化鐵溶液之顏色為必要的，使得在氧化反應時

五、發明說明 (16)

發生一致之色調。其在半定量測試中特別重要，其中將已反應溶液比較印刷之顏色關連表。為了安定氯化鐵溶液之顏色，可將適量之無機酸(例如，氫氯酸)加入溶液。視加入之酸量而定，可將氯化鐵溶液安定至所需之黃色色調。可利用此特徵使得在氧化反應中形成色素原時，生成之藍綠色溶液在不同之醛含量提供最需要之目視顏色對比。

本發明之AA偵測系統可以許多種格式之測試套件形式提供。測試已顯示，以MBTH製造之指示器帶之儲存壽命受儲存環境之濕度及光影響。因此，為了達到最適之儲存壽命，指示器帶可個別地包裝於分層鋁箔或其他不透明高水屏障聚合物膜或容器。或者，測試帶可大量包裝於高水分屏障玻璃小瓶或防光之鋁罐內。為了使未使用帶對空氣之水分之暴露量最小，希望在包裝中加入藥包形式或其他格式之乾燥劑，以去除在包裝、打開或再密封時進入包裝之水分。套件之另一個組件為用以與醛反應性試劑反應而產生可偵測反應之預先測量試劑溶液。試劑溶液可封閉於可棄式小瓶、小杯、管等。較佳為，其應為透明的，使得無需將溶液轉移至第二容器而可使用光譜光度計在小瓶中直接測量有色溶液，或可與圖表比較。其亦有助於使溶液之不正確轉移產生之任何錯誤最小。

另一個測試套件之組件為封件。此封件可為用於預塑體或瓶之密封，以形成氣密空間。或者，封件可為用於接收預塑體或瓶之氣密容器。

無需進一步詳述，據信熟悉此技藝者可藉由使用以上之

五、發明說明 (17)

說明完全再現及利用本發明。因此，以下之較佳具體實施例為描述性且絕非意圖限制在此所述及申請之本發明之範圍。

實例 1

此實例敘述如何使用氧化鋁作為載體而製備 AA 指示器。自 Aldrich Chemical 公司 (威斯康辛州 Milwaukee) 購得 3-甲基-2-苯并噻唑啉酮脲鹽酸鹽單水合物 (MBTH) 與氯化鐵六水合物，而且無進一步純化而使用。氧化鋁顆粒得自 Fisher Scientific 有限公司 (Nepean, ON)，其具有 80-200 之篩度。

在清潔玻璃小瓶中正確地稱重 0.05 克樣品之 MBTH-HCl，然後加入 6 毫升去離子蒸餾水。將內容物攪拌直到 MBTH-HCl 完全溶解，以形成 0.83% (w/v) 溶液。在另一個內徑 1.5 公分 50 毫升圓底玻璃管中，正確地稱重 3.5 克氧化鋁顆粒。玻璃管具有紋路，使得裝於連接真空泵之管線之密封可螺旋以提供真空環境。將 3 毫升 MBTH 溶液加入氧化鋁且以攪拌器完全混合，以確定所有之氧化鋁顆粒被 MBTH 溶液濕潤。然後將玻璃管封蓋，而且藉由緩慢地打開真空管線之閥而小心地抽取液面上空空氣，以防止過沸。玻璃管然後在設為 40°C 之加熱區中加熱 1 小時以去除水。偶而攪拌管之內容物且輕敲以確定內容物之塊破碎。在加熱結束時，氧化鋁應為無可見塊之非黏性。為了製備指示器帶，切割 30 公分長、9 公分寬膠帶 (3M，明尼蘇達州 St Paul) 且置於乾淨紙片上，黏著側向上。將塗 MBTH 氧化鋁約略地散

五、發明說明 (18)

佈在黏著表面上，然後藉刮勺之助精細地散佈。為了確定塗覆氧化鋁對黏著層之適當固定及氧化鋁在膠帶上之完全表面覆蓋，將膠帶反轉且沿膠帶對散佈於紙上之塗覆MBTH氧化鋁之薄層輕壓。搖下過量氧化鋁顆粒。為了檢查膠帶之表面覆蓋，將膠帶相對有光之背景直立；塗覆良好之膠帶應為不透明且外觀均勻，而塗覆不良呈現半透明碎片。半透明區域可藉由塗佈更多之塗覆氧化鋁而進一步"修整"。將塗覆膠帶切成6毫米x 10毫米大小之帶，而且儲存在含乾燥劑(Drierite，俄亥俄州Xenia之W. A. Hammond Drierite有限公司)之氧密、遮光玻璃小瓶中直到使用時。

實例2

藉由在注射已知量AA之22毫升封閉玻璃小瓶中暴露於AA，測試如實例1製備之指示器帶之敏感度：0.4至1.5微升之985毫克/公升濃度之AA標準品(相當於注射0.4至1.5微克總AA)。帶在小瓶中在90℃加熱1小時，然後其自小瓶移除，而且浸於容納於苯乙烯小杯(Fisher Scientific有限公司，Nepean，ON；半微，10毫米路徑長度)之新鮮製備1.6毫升之氯化鐵六水合物0.63% (w/v)溶液。在室溫(23℃)30分鐘之反應時間後，使用光譜光度計(USB2000型；佛羅里達州Dunedin之Ocean Optics, Inc.)測量生成溶液之吸收值。如圖3所示，在測試之AA範圍，指示器帶在600奈米波長產生線性吸收反應。目視地，溶液範圍為低AA之淺綠藍色至與高量AA反應之帶之深綠藍色。

實例3

五、發明說明 (19)

此實例顯示如何藉由使用無機酸將氯化鐵溶液之最終顏色改變成所需色調。

將0.25克氯化鐵六水合物溶於40毫升去離子蒸餾水以形成23 mM氯化鐵溶液。加入92.5微升之37.5%氫氯酸。在加入酸之前，氯化鐵溶液為黃色。在加入酸時，溶液變成淺黃色，其對長期儲存為安定的。相對地，未以酸酸化之氯化鐵溶液逐漸地變成泛棕色溶液。

使用如實例2所略述之相同步驟，以如實例1所述之指示器帶測試如此製備之氯化鐵溶液。氧化反應後已反應氯化鐵溶液之顏色歸納於表2：

表2：老化及氫氯酸對最終溶液顏色之效應

氯化鐵溶液，0.8毫升	反應之AA，微克	已反應溶液之顏色
新鮮製備無酸	0.28	淺泛綠藍色
	0.56	泛綠藍色
	0.84	深泛綠藍色
新鮮製備有氫氯酸	0.28	淺藍色
	0.56	藍色
	0.84	深藍色
5日溶液無酸	0.28	淺暗綠色
	0.56	暗綠色
	0.84	深暗綠色
5日溶液有氫氯酸	0.28	淺藍色
	0.56	藍色
	0.84	深藍色

五、發明說明 (20)

由表2可見到，藉由將氫氯酸加入氯化鐵溶液，已反應溶液可顯示不同之顏色色階。此外，加入酸將氯化鐵溶液安定成淺黃色，如此生成之已反應溶液無關老化時間而顯示一致之藍色色調。此方法可用以安定氯化鐵溶液之顏色，使得在測試末時可得一致之顏色色調以比較顏色關連表，特別是對半定量測試。

實例4

此實例敘述一種以本發明發展之AA指示劑為基礎，用於偵測PET預塑體中之AA之方法。在製造設定中，預塑體一般以預定時間間隔取樣，以確定AA含量在規格內。為了描述本發明如何用於偵測預塑體中之AA含量，使用不同之注射模塑循環時間製造預塑體以產生5種不同AA含量之預塑體。

以清潔氮流沖洗預塑體以避免來自注射模塑製造環境之空氣中之AA之可能污染。將如實例1所述而製造之指示器帶置於各預塑體中，及封蓋以在預塑體形成封閉液面上空，如(圖2)所示。參考圖4，然後將封蓋預塑體直立置於有孔之不銹鋼蓋22上，使得預塑體之頸撐體架24位於蓋上。然後將預塑體浸於含在90°C平衡之加熱水28之恆溫水浴26至恰低於頸撐體架區域之水高度30，以避免密封件變形。安置預塑體使得加熱液體可得足以通過浴自由地循環之空間，以達成所有預塑體之均勻加熱。使預塑體在水浴中加熱1小時，以使AA擴散至液面上空中。加熱後，自水浴移除預塑體，而且移除已在加熱時與預塑體液面上空中

五、發明說明 (21)

AA反應之個別測試帶，及在可棄式聚苯乙烯小杯中浸於0.8毫升之新鮮製備0.63% (w/v) 氯化鐵溶液。亦將第二未反應測試帶加入氯化鐵溶液以確定過量之MBTH可用於反應。使帶在氯化鐵溶液中反應30分鐘，偶而攪動。使用光譜光度計在600奈米波長測定生成溶液之吸收值。藉由在相同條件下在已配有已知量AA標準品之空玻璃小瓶中測試指示器帶，而進行光譜光度計之校正。

為了關連結果與習知GPAA值，依照GPAA測試協定測試在依照上述預塑體模塑循環之確實條件下製造之第二組預塑體。預塑體首先在液態氮中冷卻且在研磨機中研磨形成粉末。粉末經1毫米大小之篩篩選，然後在氣密22毫升液面上空小瓶中正確地稱重(0.25克)。將小瓶封蓋且在連接氣相層析儀(6850 Series GC System，德拉瓦州Wilmington之Agilent Technologies, Inc.)之自動取樣機(HP7694 Headspace Sampler，德拉瓦州Wilmington之Agilent Technologies, Inc.)加熱至145°C 60分鐘。加熱過程後，將擴散至小瓶液面上空之AA取樣且藉GC分析。將已知量AA標準品注射至液面上空小瓶且在依照研磨樣品之相同條件下測試小瓶，而完成GC反應之校正。

如圖5所示，兩個測試之間存在強線性關連性，其決定係數>0.98。如此證明使用指示器帶結合上述預塑體液面上空法，無需暹衍GPAA步驟而可正確地預測GPAA值。一但建立關連關係(類似圖5)，可在製造時使用指示器監測預塑體中之AA含量。例如，如果基於圖5之關連圖發現2.5

五、發明說明 (22)

微克AA與指示器反應，則預塑體含等量之13 ppm之AA，如果此測試使用液底離形步驟測試。值得注意的是，不似液底離形步驟，本指示劑法偵測之AA量，因此及圖5所示之關係，視預塑體之大小及形狀而定。藉由將結果對預塑體之單位內表面積標準化，可推論可用於關連各種大小之預塑體之AA數據之通用化關連性。

應了解，本發明不限於在此所述之描述，其視為描述進行本發明之最佳模式。熟悉此技藝者可由以上之說明易於確定本發明之重要特徵，及進行本發明之各種變化與修改，以適應各種用法及條件，而不背離申請專利範圍所定義之本發明之精神及範圍。

圖式元件符號說明

<u>符號</u>	<u>意義</u>	<u>符號</u>	<u>意義</u>
2	黏著層	18	指示器帶
4	載體	20	上空
6	膠帶撐體	22	不銹鋼蓋
8	撐體	24	頸撐體架
10	黏著層	26	水浴
12	預塑體	28	加熱水
14	指示器	30	水高度
16	蓋封件		

六、申請專利範圍

公告本

95年8月19日修(更)正本

1. 一種測量存在於聚合物中之乙醛之方法，其包含下列步驟：
 - (a) 將氣態乙醛自聚合物萃取至一限制空間中；
 - (b) 在該限制空間中使氧化鋁載體上之3-甲基-2苯并噻唑啉酮脞鹽酸鹽(MBTH)試劑與該氣態乙醛反應；
 - (c) 以一試劑溶液接觸該MBTH試劑而得到可偵測回應；及
 - (d) 測量回應得到乙醛讀數。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該萃取步驟更包括提高該聚合物之溫度之步驟。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其更包括攪拌該試劑溶液以減少該接觸步驟之時間之步驟。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其更包括將該試劑溶液加熱以減少該接觸步驟之時間之步驟。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該測量步驟為目視比較該回應與圖表。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該測量步驟包括測量該反應之光度儀器。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該測量步驟使用透光度模式進行。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該測量步驟使用反射率模式進行。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該試劑溶液過量

六、申請專利範圍

存在以溶解該已反應MBTH試劑形成均質溶液。

10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該限制空間為氣密容器，該聚合物配置於該容器中。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該限制空間由預塑體與密封件之組合形成。
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該限制空間由瓶與密封件之組合形成。
13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該聚合物為預塑體。
14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該聚合物為瓶。
15. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該聚合物為片狀。
16. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該氧化鋁載體包含施加於撐體帶上之固態粒狀氧化鋁。
17. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該氧化劑溶液為氯化鐵之水溶液。
18. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該氧化劑溶液為鐵氰化鉀之水溶液。
19. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該氧化劑溶液為四乙酸鉛之水溶液。
20. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該氧化劑溶液為過碘酸之水溶液。
21. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該萃取氣態乙醛之步驟係將氣態乙醛萃取至一於其中提供有一氣密針

六、申請專利範圍

- 筒之限制空間中；以及該塗覆於氧化鋁載體上之MBTH試劑係提供於該氣密針筒之筒身中。
22. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中係先經由該氣密容器之瓶塞將氣密針筒之針頭插入，接著將該塗覆於氧化鋁載體上之MBTH試劑自該氣密針筒之針頭中注入該氣密容器中，接著，才進行該使氧化鋁載體上之MBTH試劑與該氣態乙醛反應之步驟。
23. 一種測量自聚合物測試樣品發散至空氣之乙醛之套件，其包含：
- (a) 提供一用於收集自測試樣品擴散之乙醛之密封頂隙之工具，
 - (b) 在撐體上之塗覆MBTH試劑之氧化鋁載體，及
 - (c) 試劑溶液。
24. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該提供一密封頂隙之工具包含一適合封閉該聚合物測試樣品之密封件。
25. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該提供一密封頂隙之工具包含一可密封之容器，其大小適於容納該聚合物測試樣品。
26. 根據申請專利範圍第24項之套件，其中該密封件裝有瓶塞，及該套件進一步包含自該密封空氣空間取樣上空氣體之氣密針筒。
27. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該套件更包括測定反應乙醛量之圖表。

六、申請專利範圍

28. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該套件更包括測定反應乙醛量之光譜光度計。
29. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該套件更包括關連偵測之乙醛與該聚合物之乙醛含量之關連表。
30. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該載體為多個顆粒。
31. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該載體為多個球粒。
32. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該載體為膜。
33. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該載體為薄膜。
34. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該載體為纖維。
35. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該載體為片。
36. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該載體為泡沫。
37. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該載體與該撐體配置於封閉包裝中。
38. 根據申請專利範圍第37項之套件，其中該包裝為防潮且防光。
39. 根據申請專利範圍第23項之套件，其更包括位於針筒之針內塗覆MBTH試劑之纖維。
40. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該試劑溶液與該MBTH試劑反應而提供可偵測回應。

六、申請專利範圍

41. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該試劑溶液為氯化鐵之水溶液。
42. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該試劑溶液為鐵氰化鉀之水溶液。
43. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該試劑溶液為四乙酸鉛之水溶液。
44. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該試劑溶液為過碘酸之水溶液。
45. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該試劑溶液為酸化氯化鐵溶液。
46. 根據申請專利範圍第45項之套件，其中該氯化鐵溶液之濃度為0.5至3重量%。
47. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該聚合物測試樣品係一模塑之塑膠零件。
48. 根據申請專利範圍第23項之套件，其中該聚合物測試樣品係一模塑之塑膠預塑體。
49. 一種偵測自聚合物測試樣本萃取之氣態介質中之乙醛之試驗帶，包括塗覆於氧化鋁載體上之MBTH試劑，及該經MBTH試劑塗覆之氧化鋁載體係與一對該MBTH試劑為惰性之撐體結合。
50. 根據申請專利範圍第49項之試驗帶，其中該氧化鋁載體包括具有約80至200之篩度之氧化鋁。
51. 根據申請專利範圍第49項之試驗帶，其中該經MBTH試劑塗覆之粒狀載體係以一薄層之形式黏著於對該

六、申請專利範圍

MBTH試劑為惰性之膠布，該膠布係固定於該撐體。

52. 根據申請專利範圍第49項之試驗帶，其中該帶具與其反應之整體乙醛0.5微克之較低偵測限制。

裝

訂