



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102361815 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201080013112. 0

A23L 3/3436 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 04. 08

B65D 51/24 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B65D 81/26 (2006. 01)

61/167, 919 2009. 04. 09 US

C08K 3/12 (2006. 01)

61/167, 923 2009. 04. 09 US

61/222, 143 2009. 07. 01 US

(56) 对比文件

WO 2008090354 A1, 2008. 07. 31,

WO 2008090354 A1, 2008. 07. 31,

US 3419400 A, 1968. 12. 31,

CN 101395752 A, 2009. 03. 25,

CN 101336494 A, 2008. 12. 31,

CN 1343020 A, 2002. 04. 03,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 09. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2010/050607 2010. 04. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/116192 EN 2010. 10. 14

审查员 王源

(73) 专利权人 嘉洛斯控股有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 阿德里安·卡迈克尔

安德鲁·斯图尔特·奥弗伦

马克·如洛

罗纳德·詹姆斯·韦罗斯 恭·利明

(74) 专利代理机构 北京高文律师事务所 11359

代理人 徐江华

(51) Int. Cl.

C01B 3/06 (2006. 01)

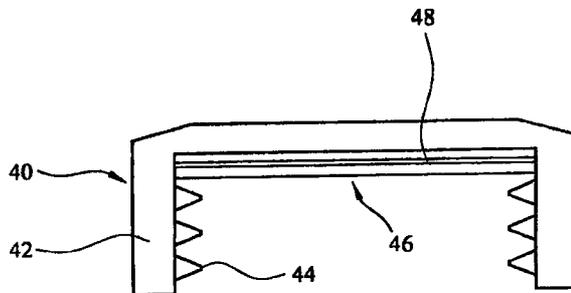
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

氧清除的组合物、容器包装以及含所述组合物的封闭盖

(57) 摘要

一种用于容器的封闭盖 (40) 结合了氢化钙以及一种基质材料作为一种产生氢的组合物。在使用中,产生的氢与渗透了与该封闭盖关联的一个容器的氧进行反应并且与该容器关联的一种催化剂催化了该氢与氧的反应而产生水,由此清除了氧。在此还要求了氢化钙以及基质的组合物。



1. 一种产生氢的组合物,包括与一种基质材料相关联的氢化钙,其中基质材料的 wt% 之和除以所述组合物中氢化钙的 wt% 之和是至少 2,所述氢化钙占所述产生氢的组合物中总的一种或多种活性物质的至少 50wt%,该一种或多种活性物质被安排为由于与水接触而释放分子氢,并且在所述组合物中所述活性物质的总量为至少 2wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述氢化钙被分散在所述基质材料中并且所述基质材料具有大于 $0.2\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 的水蒸气渗透率。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中所述基质材料包括一种热塑性聚合材料并且所述基质材料具有小于 $5\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 的水蒸气渗透率。

4. 根据以上任一权利要求所述的组合物,其中所述氢化钙包括一种中值粒径为从 $0.5\mu\text{m}$ 到 $500\mu\text{m}$ 的粉末。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的组合物,其中所述氢化钙占所述产生氢的组合物中总的一种或多种活性物质的至少 60wt%,该一种或多种活性物质被安排为由于与水接触而释放分子氢。

6. 根据权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的组合物,其中所述产生氢的组合物中被安排为在与水接触时释放分子氢的一种或多种活性物质的量值之和是大于 16wt%。

7. 根据权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的组合物,该组合物包括大于 16wt% 的氢化钙。

8. 根据权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的组合物,该组合物包括 16.5wt%–40wt% 的氢化钙。

9. 根据权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的组合物,该组合物包括至少 60wt% 的有机聚合物。

10. 根据权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的组合物,其中基质材料的 wt% 之和除以所述组合物中氢化钙的 wt% 之和是至少 3。

11. 根据权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的组合物,该组合物包括 16.5wt%–30wt% 的氢化钙以及 70wt%–83.5wt% 的基质材料。

12. 根据权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的组合物,该组合物是处于球粒或粒料的形式或处于薄片形式。

13. 一种用于制造根据以上任一权利要求所述的组合物的方法,该方法包括使氢化钙与基质材料相混合。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中在与该基质材料混合之前将氢化钙预分散到一种载体中。

15. 根据权利要求 13 或权利要求 14 所述的方法,该方法包括将该组合物挤出或模制成一种可以结合到一个包装容器中的形状。

16. 一种包含根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的产生氢的组合物包装,其中该包装被安排为限制水分通向该组合物中的氢化钙。

17. 一种包含根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的产生氢的组合物容器。

18. 根据权利要求 17 所述的容器,其中所述产生氢的装置与该容器的一个封闭盖相关联。

19. 根据权利要求 17 或权利要求 18 所述的容器,该容器包括一个用于控制水分通向该

氢产生装置的控制装置,其中所述控制装置被安排为控制水分的通过从而与不存在所述控制装置时的速率相比来减小来自所述产生氢的装置的氢产生速率。

20. 根据权利要求 19 所述的容器,其中所述控制装置包括一层具有的水蒸气渗透率小于 $2.0\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 的材料。

21. 一种用于容器的封闭盖,所述封闭盖包含根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的产生氢的组合物。

氧清除的组合物、容器包装以及含所述组合物的封闭盖

技术领域

[0001] 本发明涉及氧的清除并且具体地,尽管不是唯一地,涉及容器如食品或饮料容器中的氧的清除。

背景技术

[0002] 聚合物诸如聚(对苯二甲酸乙二酯)(PET)是广泛用于纤维、薄膜和三维结构的多功能材料。聚合物的特别重要的应用是用于容器,尤其是食品和饮料的容器。这种应用在过去20年增长巨大,且继续日益普及。尽管如此增长,但聚合物具有限制其适用性的一些基本局限。一种这样的局限在于所有聚合物都表现出一定程度的透氧性。氧透过聚合物(如PET)进入容器内部的能力是一个重要问题,特别是对即使存在少量氧也会变质的食品和饮料而言。为了本披露的目的,可透是指小分子通过迁移过单个聚合物链而扩散穿过聚合物基质,并且是不同于泄漏,而泄漏是通过容器结构中的宏观或微观的孔的转移。

[0003] 除食品和饮料外,其他受氧影响的产品包括许多药物和药品,连同大量的化学品以及甚至电子器件。为了包装这些氧敏产品,品牌持有人过去依靠使用玻璃或金属包装。近来,品牌持有人已经开始将它们的产品包装在包含被动的隔氧剂和/或除氧剂的塑料包装中。通常,利用除氧剂已取得更大的成功;但是,除氧材料迄今已遇到许多问题。具体而言,迄今使用的除氧剂依赖于将可氧化的固体材料结合到包装中。采用的技术包括铁的氧化(或者结合在小囊袋中或在容器侧壁中)、亚硫酸氢钠的氧化或可氧化聚合物(特别是聚丁二烯或聚己二酰间苯二甲胺)的氧化。所有这些技术都经受了以下问题:缓慢的反应速率、有限的处理量(capacity)、在灌装容器时引发清除反应的有限能力、包装侧壁内形成的混浊和/或包装材料变色。这些问题总体上限制了除氧剂的使用,并且对于透明塑料包装(如PET)而言和/或在塑料再循环被认为重要的情况下尤其意义重大。

[0004] 共同未决的公开号W0 2008/090354A1披露了包含一种活性物质的一种容器,该活性物质被结合在该容器中并且被安排为与该容器中的水分进行反应而释放分子氢。该文献描述了各种各样的潜在活性物质,包括金属和/或氢化物。潜在的氢化物据称是无机的,例如包括一种金属氢化物或硼氢化物,或者它们可以有机的。此外,该活性物质可以包括一种聚合物基质,例如一种聚合的硅烷。该文件还指出该活性材料可以嵌入一种聚合物基质中,其优选的浓度为4wt% -8wt%的活性物质。该文献中的具体实例集中在使用硼氢化钠作为该活性材料。

[0005] 与使用硼氢化钠相关的一个问题是其最初的氢生产率可能相当低。这可能是不利的,因为优选的是初始的氢生产是处于增大的速率,由此清除在容器中存在的在初始填充该容器之后顶部空间的氧。接着该速率可能下降并且足以清除穿过该容器壁的氧。

[0006] 还已经发现在W02008/090354A中描述的活性物质、尤其是硼氢化钠,可以与食物和饮料中的重要香料组分醛类发生反应。这些香料组分通过与该活性物质反应而造成的增大的损失对食品或饮料的香味具有不利影响,即,香味被夺走并且这种夺走随时间变得更恶劣。此外,硼化合物除非适当进行限制,将迁移进入食品或饮料中。需要对这种迁移进

行检测以确保符合适用于硼化合物的任何可应用的规定限制。此外,由于硼氢化物与聚合物之间的反应已经发现可能难以将某些活性物质如硼氢化钠与某些聚合物进行结合。

发明内容

[0007] 本发明的一个目的是着手解决上述问题。

[0008] 发明概述

[0009] 根据本发明的一个第一方面,提供了一种产生氢的组合物,该组合物包括与一种基质材料相关联的氢化钙。

[0010] 详细说明

[0011] 所述氢化钙可嵌入或优选分散在所述基质材料中。所述基质材料可以包括一种聚合物基质材料,该材料是基于水分在该本体聚合物中的溶解度而选择的并且对于该氢化钙是适当地化学上惰性的。适当的基质材料具有的水蒸气渗透率是大于 $0.2\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{天}$ 、适当地大于 $0.4\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{天}$ 、优选地大于 $0.6\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{天}$ 、更优选大于 $0.8\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{天}$ 、并且尤其优选大于 $1.0\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{天}$ 。所述基质材料可以包括一种共混物,该共混物包含至少两种聚合物材料。

[0012] 所述组合物中的一种基质材料的该水蒸气渗透率可以是小于 $5\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{天}$ 、小于 $4\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{天}$ 或小于 $3\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{天}$ 。

[0013] 所述组合物中的基质材料包括一种有机聚合物。它可以包括多于一种聚合物的一个共混物。它优选地包括、更优选地基本上组成为:一种热塑性聚合物材料。

[0014] 除非另行说明,在此描述的水渗透率是使用(美国材料与试验协会标准年鉴) ASTM 程序的 E96 程序 E 在 38°C 和 90% 的相对湿度下测量的。

[0015] 适当的聚合物基质材料包括但不限于:聚烯烃均聚物、无规或嵌段共聚物如聚乙烯和乙烯共聚物、聚丙烯和丙烯共聚物、丁烯共聚物、乙烯乙酸乙烯酯聚合物和共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯和苯乙烯聚合物和共聚物,聚酯类,例如对苯二甲酸酯类如聚对苯二甲酸丁二酯、聚氨酯类、(甲基)丙烯酸酯共聚物以及尼龙 6。

[0016] 在此描述的粒度和粒度分布可以通过多种方法测量,诸如在 Size Measurement of Particles entry of Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1997 年第 4 版 22 期 256-278 页中所描述的,将其通过引用结合在此。例如,粒度和粒度分布可以使用费氏微筛分粒器或 Leeds and Northrop Company 生产的 Microtrac 粒度分析仪或者通过显微镜技术如扫描电镜术或透射电镜术来确定。

[0017] 所述组合物的氢化钙可以处于精细分开的粉末形式、优选具有的中值粒径是从约 $0.5\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 、更优选从约 $1\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 并且尤其是从约 $3\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 。[如在此使用的, d_{50} 粒径是该中值粒径,其中 50% 体积由大于所述 d_{50} 的颗粒构成并且 50% 的体积由小于所述 d_{50} 值的颗粒构成。如在此使用的,该中值粒径与 d_{50} 粒径相同。]

[0018] 为了对来自所述组合物的氢化钙的氢的速率和速率进行另外的精确控制,可能有用的是控制这些氢化钙颗粒的粒径分布。

[0019] 粒度分布的范围可能是有用的。如在此使用的,粒度分布可以由“跨度 (S)”来表示,其中 S 是由下式计算的:

$$S = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

[0021] 其中 d_{90} 代表 90% 的体积由直径小于所述 d_{90} 的颗粒构成时的粒径；并且 d_{10} 代表 10% 的体积由直径小于所述 d_{10} 的颗粒构成时的粒径。

[0022] 可以采用例如跨度小于 10 或小于 5 或小于 2 的多种粒度分布的氢化钙颗粒。替代地，该粒度分布 (S) 可以范围甚至更宽，如小于 15、小于 25 或小于 50。

[0023] 所述氢化钙是所述组合物中的一种活性物质，它被安排为由于与水接触而释放分子氢。所述产生氢的组合物可以包括氢化钙以及一种另外的活性物质，该活性物质被安排为由于与水接触而释放分子氢。一种所述的另外的活性物质可以是一种金属和 / 或氢化物。它可以选自：钠金属、锂金属、钾金属、氯化钠、氯化锂、氯化钾、氯化镁、硼氢化钠和氢化锂铝。

[0024] 氢化钙适当地占所述产生氢的组合物中总的一种或多种活性物质的至少 50wt%、至少 60wt%、至少 70wt%、至少 80wt%、或至少 90wt%，这些活性物质被安排为由于与水接触而释放分子氢。优选地，氢化钙占所述组合物中这一种或多种活性物质的大于 95wt% 或大于 98wt%，这些活性物质被安排为由于与水接触而释放分子氢。优选地，氢化钙是所述组合物中唯一的活性物质，它被安排为由于与水接触而释放分子氢。

[0025] 所述组合物中被安排为在与水接触时释放分子氢的活性物质的总量可以是至少 1wt%、优选至少 2wt%。该组合物可以包括少于 70wt% 的所述活性材料。该组合物可以包括 1-60wt%、优选 2-40wt%、更优选 4-30wt% 的所述活性材料。

[0026] 在一个优选实施方案中，所述氢组合物中被安排为在与水接触时释放分子氢的一种或多种活性物质的量值之和是大于 16wt% 或大于 17wt%。该量值之和优选小于 50wt%、小于 40wt%、小于 30wt% 或小于 25wt%。

[0027] 在一个优选实施方案中，所述产生氢的组合物包括大于 16wt% 或大于 17wt% 的氢化钙。所述组合物可以包括 16.5wt% -40wt%、适当地 16.5wt% -30wt%、优选 16.5wt% -25wt% 的氢化钙。

[0028] 所述产生氢的组合物可以包括至少 60wt%、适当地至少 70wt%、优选至少 75wt% 的基质材料，其中该基质材料可以包括一种或多种所描述的有机聚合物。所述组合物可以包括小于 98wt%、小于 95wt%、小于 90wt% 或 83.5wt% 或更少的基质材料。

[0029] 在所述组合物中，基质材料以及被安排为在与水接触时释放分子氢的一种或多种活性物质的量值之和适当地是至少 85wt%、优选至少 90wt%、更优选至少 95wt%、尤其是至少 98wt%。该产生氢的组合物中的材料余量可以包括添加剂来辅助氢化钙在基质材料中的配混和有效分散，如分散剂、表面活性剂、稳定剂以及增塑剂。此外，在该产生氢的组合物中可以包括其他常规的添加剂，如着色剂（颜料和染料）、润滑剂以及滑爽剂，来修饰该组合物的物理特性和性能特性。

[0030] 所述组合物中的基质材料以及氢化钙的量值之和适当地是至少 85wt%、优选至少 90wt%、更优选至少 95wt%、尤其是至少 98wt%。

[0031] 在所述组合物中，定义为基质材料的 wt% 之和除以被安排为在与水接触时释放分子氢的一种或多种活性物质的 wt% 之和的第一比率优选是至少 2、更优选至少 3、尤其是至少 4。所述第一比率可以小于 20。所述第一比率可以在 2-16、优选 3-12、更优选 3-8、尤其

是 3-6 的范围内。

[0032] 在所述产生氢的组合物中,定义为基质材料的 wt%之和除以氢化钙的 wt%的第二比率优选是至少 2、更优选至少 3、尤其是至少 4。所述第二比率可以小于 20。所述第二比率可以在 2-16、优选 3-12、更优选 3-8、尤其是 3-6 的范围内。

[0033] 在一个优选实施方案中,所述产生氢的组合物包括 16.5wt% -30wt%的氢化钙以及 70wt% -83.5wt%的基质材料。

[0034] 在一些情况下,所述产生氢的组合物可以包括一种催化剂来辅助分子氢与分子氧之间的反应,如在下文中描述的。该催化剂可以结合在该基质材料中。

[0035] 第一方面的组合物可以处于球粒或粒料的形式,以用于制造产生氢的组分。该组合物可以处于片材形式。该组合物可以处于一种体积在 0.1 至 5cm³ 的范围内、适当地在 0.1 至 3cm³ 的范围内、优选在 0.2 至 2cm³ 的范围内的一种组分的形式。

[0036] 根据本发明的一个第二方面,提供了一种制造根据第一方面的组合物的方法,该方法包括使氢化钙和基质材料相接触。

[0037] 可以在与该基质材料混合之前将氢化钙预分散到一种载体介质中以改善微粒物质在组合物中分散。将该氢化钙结合到一种惰性载体中的另一个优点是它的反应性显著降低。这是因为这些反应性微粒被一个疏水的载体相包围,这减慢了与水的反应(通过大气暴露或其他方式)。

[0038] 适当的载体包括不与该氢化物反应而释放氢并且在室温下为液体的干的非水性介质。例子包括干燥的基于烃的矿物油、有机硅基油、以及烷基封端的乙二醇类(如烷基封端的 PEG、PPG、THF)。该载体优选是与最终的聚合物基质完全相容的以便完全分散该氢化物。该载体可以具有一个沸点使得它可以在配混阶段被去除从而不影响最终化合物的特性。该载体可以是一种可聚合的单体或低聚物,该物质在配混阶段经历聚合作用并且至少部分地限定了该聚合物基质。

[0039] 为了改进配混过程中氢化钙遍及该基质的分散,可以有利地使用一种适当的分散剂。适当的分散剂应该有效地不含水分并且应该在配混过程中不与氢化钙起化学反应而释放氢。理想地,该分散剂分子应该包含能够与该氢化钙颗粒表面相互作用或吸收到其上的一个部分、以及可溶于该聚合物基质中的一个部分。该分散剂分子适当地不包括可以在配混过程中与氢化钙反应形成氢的化学基团,例如不含反应性羧酸基团或反应性 O-H 键的分散剂是优选的。适当的分散剂的例子包括:聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)以及二烷基封端的 PEG 的脂肪酸酯。

[0040] 该分散剂在混配生产该产生氢的组合物中的一个配方中可以按 0-10wt% 的浓度存在。适当地在高的剪力下将该分散剂加入载体/微粒混合物中以确保得到初级颗粒。

[0041] 当该产生氢的组合物包括一种催化剂时,该方法可以包括将该催化剂掺入该基质材料中。

[0042] 加入基质中的大量无机微粒物质可能改变该基质的物理特性。该无机填充剂可能增强该基质、使之更刚性,这可能不利地影响该材料形成柔性片材的能力。因此,可以将一种增塑剂加入该配混生产该产生氢的组合物配方中,以改善所生产的产生氢的组合物柔性。一种增塑剂适当地是不反应的并且不含带有 OH 键的基团。可以使用的常见增塑剂的例子包括:己二酸酯、邻苯二甲酸酯、癸二酸酯、马来酸酯、苯甲酸酯、偏苯三酸酯。可以使

用环氧化的植物油、聚丁烯、或其它聚合型增塑剂来防止与氢化物的有害反应。

[0043] 该方法可以包括将该组合物挤出或模制成一种可以结合到一个包装容器中的形状。可以将该组合物模制（例如压缩模制）、冲压或层叠成一个包装容器的另一个部件，例如一个盖件。

[0044] 在用于制造一个结合到容器中的部件之前，优选将第一方面的产生氢的组合物储存在一种环境中，在其中限制水分与该氢化钙过早反应。因此，在第三方面，提供了一种含有根据第一方面的产生氢的组合物包装，其中该包装被安排为限制水分通向该组合物中的氢化钙。

[0045] 该包装可以包括一种惰性气体或一种惰性气体与氢气的混合物。替代地，该包装可以基本上包括真空，该组合物被安排在其中。

[0046] 根据本发明的一个第四方面，提供了一种容器，所述容器包括一个产生氢的装置，该产生氢的装置包括根据第一方面的一种产生氢的组合物。

[0047] 该产生氢的装置可以被安排为在长时期内在该容器内部缓慢释放分子氢。在合适的催化剂存在下，分子氢会与容器内部或容器壁中存在的任何氧反应。优选调节氢释放速率以匹配氧进入该容器的速率。此外，优选的是，氢最初相对快速地释放，接着在几个月或甚至几年的时期内缓慢连续释放。此外，优选仅在填充该包装时可靠地开始氢的实质释放。最后，优选释放氢的物质不会掺杂该容器的内容物。

[0048] 该容器合适地包括用于催化所述分子氢与分子氧之间的反应的催化剂。结果，可以清除所述容器中的分子氧（例如通过所述容器的壁进入其中的分子氧），副产物为水。

[0049] 为了本披露的目的，一种容器包括包围了一种产品并且不含有用于在包装的内部与外部之间输送小分子的微观或宏观孔的任何包装。所述容器任选包括一个封闭盖。为了本披露的目的，催化剂包括催化或促进分子氢与分子氧之间的反应的任何物质。

[0050] 该容器可以包括由一种组合物构成的侧壁，该组合物包含聚合物树脂第一组分和含能够催化分子氢与分子氧之间反应的催化剂的第二组分。该产生氢的装置优选是位于该容器内或在容器的内表面附近。该产生氢的装置优选是位于所述容器的封闭盖之内或之上。

[0051] 该产生氢的装置能够以多种方式与容器相关联。当一种容器包括一个可移除的部件，例如封闭盖时，它可以方便地与该封闭盖相关联。一个封闭盖可以例如通过是带螺纹的而可释放地固定到一个容器主体上，以便可将其移除和更换；或可将其安排为是可移除但不可更换的，例如通过包含一个粘结到容器主体上的薄膜。在后一种情况下，该封闭盖可以包括一个薄膜，该薄膜包含如下所述的柔性“盖片”材料。在一个实施方案中，一个容器可以包括可以为容器提供无菌密封的薄膜盖和可释放地固定的封闭盖，两者均可独立地包括产生氢的装置。在最初移除可释放地固定的封闭盖和薄膜盖后，该可释放地固定封闭盖可以更换并且可以产生氢，因此改进该容器内容物的储存寿命。

[0052] 当通过活性物质与水的反应生成氢时，显著氢生成的引发仅发生在将氢产生剂置于含湿分环境（如大多数氧敏食品和饮料中存在的环境）中时。因此，氢生成的引发一般与该容器的灌装和/或将该氢产生剂置于容器内部或其附近同时进行。为了防止在该时间之前氢生成或使其最小化，使氢产生剂与水分的接触最小化是足够的。与排除分子氧不同，湿分的排除容易通过许多方法实现，包括但不限于将该氢产生剂和/或含有该氢产生剂的

结构包装在金属箔、金属化塑料或聚烯烃袋中。例如,将含有氢生成装置的封闭盖整体包装在密封的聚乙烯袋中是在将各封闭盖置于容器上之前限制氢生成的方便方式。在将各封闭盖置于容器上之前限制氢产生剂与水分接触的另一方法是在装有封闭盖的包装内放置一种或多种干燥剂。

[0053] 尽管在优选实施方案中,用于引发氢产生的该容器中的水分来源是该容器中包含的一种食物或饮料,但考虑了水分的其他来源。例如,可以将一种与该食物或饮料分开的水分产生装置与该容器相关联。这样一种水分产生装置适当地包括高含量的水分。它可以包括一种与该容器或该容器内的另一种组分(例如,一种水合盐)相关联和/或是其一部分的一种水凝胶,该水凝胶在干燥时或响应于另一种刺激、加热、暴露于可见光或UV辐射、压力变化、微波辐射、pH、电场、磁场、超声等而释放水分。

[0054] 由于一旦释放,分子氢会快速分散遍布容器内部并渗透容器壁的所有可透部分,所以该产生氢的装置在容器中的位置不重要。然而,总体上所期望的是将该氢产生剂置于该容器内部以使可用于除氧的氢的量最大化并且使获得期望的除氧程度所要求的氢产生剂的量最小化。在该容器内,通常优选使该产生氢的装置定位在该容器的不透明部分中。例如,在由透明PET制成的饮料容器中,该产生氢的装置位于容器封闭盖内是优选的。还普遍优选的是使该氢产生剂定位于下文中描述的一种类型的控制装置后面。

[0055] 在一个实施方案中,可以将该产生氢的装置结合入薄膜中,该薄膜是容器的一部分并被安排为是可移除(且合适地不被更换)以便获取该容器的内容物。该薄膜可以包含叠层材料。它可以包括一个基本不透氧的层,例如一个金属层,如铝层。该薄膜可以包括氢生成层,该层包括一个所述产生氢的装置。氢生成层与该容器内容物之间的距离优选小于该薄膜的所述不透层与该容器内容物之间的距离。该薄膜可以包括一个限定所述控制装置的层,其中该限定所述控制装置的层与该容器内容物之间的距离小于该氢生成层与该容器内容物之间的距离。该薄膜可以是粘到容器主体上以限定容器的盖片箔。

[0056] 由于生成的氢会渗透通过这些容器壁,所以该容器内存在的氢的量任何时候都最小。此外,氢生成得越快,其渗透得越快;因此氢生成速率的显著提高(例如由于提高的容器储存温度)只会造成容器内氢浓度的适度增加。由于氢透过聚合物的渗透率远高于氧的渗透率,容器顶部空间中氢的量可不需要超过4体积%,这低于氢在空气中的可燃性极限。此外,氢在食品或饮料中的溶解度低;因此任何时候容器中的大部分氢都在该容器的顶部空间中。因此,容器内可能存在的氢的量可以极小。例如,对具有30毫升顶部空间体积和0.05cc/包装-天 O_2 进入速率的500毫升PET饮料容器而言,容器中需小于大约1cc的氢以使 H_2 渗透速率高于氧进入速率。此外, H_2 生成速率只需为大约0.1-0.2cc/天以便在持续进行的基础上使所生成的足够氢与进入的大部分或全部氧反应。

[0057] 由于在容器内部只需要存在少量的氢就能实现高水平的除氧,所以容器因氢的存在(或损耗)引起的随时间膨胀和收缩极小。因此该技术容易应用于刚性和柔性容器。

[0058] 为促进分子氢与分子氧之间的反应,希望一种催化剂。已知大量催化剂催化氢与氧的反应,包括许多过渡金属、金属硼化物(如硼化镍)、金属碳化物(如碳化钛)、金属氮化物(如氮化钛)、过渡金属盐以及络合物。其中,第VIII族金属是特别有效的。在第VIII族金属中,钯和铂是尤其优选的,因为它们的低毒性以及在催化氢与氧转化成水方面极高的效率和几乎不或不生成副产物。该催化剂优选为一种氧化还原催化剂。

[0059] 为使除氧反应的效率最大,优选在希望与氧反应的位置放置该催化剂。例如,如果应用要求在氧到达容器内部之前将其清除,则在包装侧壁中掺入催化剂是令人希望的。相反,如果希望清除已存在于容器中的氧,通常优选将催化剂置于容器内部附近或容器内部。最后,如果这两种功能都希望的话,可以将催化剂既置于容器内部又置于容器壁中。尽管催化剂可直接分散到食品或饮料中,但通常优选将催化剂分散到聚合物基质中。将催化剂分散到聚合物基质中提供几个好处,包括但不限于:使食品或饮料掺杂最小化,使分子氢与食品或饮料成分之间的催化反应最小化,以及容易从食品或饮料容器中除去和/或回收该催化剂。

[0060] 本发明的一个具体的优点在于:由于使用许多催化剂可获得的极高的反应速率,所以可以要求非常少量的催化剂。相对于所述容器的重量(排除其任何内容物),所述容器可以包括 0.01ppm 至 1000ppm、合适地是 0.01ppm 至 100ppm、优选 0.1ppm 至 10ppm、更优选至少 0.5ppm 的催化剂。在优选实施方案中,包括 5ppm 或更少的催化剂。除非另行指明,提到“ppm”时是指按重量计的百万份之份数。

[0061] 需要少量催化剂使得即使使用昂贵的催化剂也经济。此外,由于只需非常少量就能生效,因此对其他包装特性,如颜色、浊度和可循环性的影响可以最小。例如,当使用钯作为催化剂时,低于大约 5ppm 的细分散 Pd 浓度足以实现可接受的除氧速率。通常,所需催化剂的量依赖并取决于本征催化速率、催化剂粒度、容器壁的厚度、氧和氢的渗透速率以及所需的除氧程度。

[0062] 为使催化剂功效最大化,优选将催化剂充分分散。该催化剂可以是均相或多相的。对于均相催化剂而言,优选该催化剂以分子水平溶解在聚合物基质中。对于非均相催化剂而言,优选平均催化剂粒度是小于 1 微米,更优选平均催化剂粒度小于 100 纳米尤其优选平均催化剂粒度小于 10 纳米。对于非均相催化剂而言,催化剂粒子可以是独立的,或分散到载体材料如炭、氧化铝或其他类似材料上。

[0063] 催化剂结合方法并不重要。优选的技术得到了充分分散的活性催化剂。可以在引入氢源之前、过程中或之后的任何时间将催化剂结合到容器中。可以在聚合物形成过程中或在该聚合物的后续熔体加工过程中将催化剂结合到聚合物基质中。可以在熔体加工之前通过将催化剂的浆料或溶液喷雾到聚合物丸粒上来将其结合。可以通过将催化剂的溶体、溶液或悬浮液注入预熔融聚合物中来将其结合。也可以通过制造催化剂与聚合物的母料,然后在注射成型或挤出前将母料丸粒与聚合物丸粒以所希望水平混合来将其结合。在催化剂位于容器内部的容器中,催化剂可以与活性物质共混在氢产生剂的基质中。

[0064] 在优选实施方案中将催化剂结合到容器壁中。它优选与限定至少一部分容器壁的聚合物相关联,例如分散在该聚合物中。在优选实施方案中,该催化剂与限定容器内壁面积的至少 50%,优选至少 75%,更优选至少 90%的材料相关联。

[0065] 在优选实施方案中,催化剂基本遍布容器的整个壁面积,任选排除其封闭盖。

[0066] 本发明中考虑的容器可以是一层或多层的构造。在一种多层构造中,任选地这些层中的一个或多个可以是一个阻挡层。阻隔层的组合物中可以包含的材料非限制性实例是乙烯共乙烯醇(EVOH)、聚(乙醇酸)和聚(己二酰间苯二甲胺)。可用作单层或多层容器中的一个层或一或多个层的部分的其他合适材料包括聚酯(包括但不限于PET)、聚醚酯、聚酯酰胺、聚氨酯、聚酰亚胺、聚脲、聚酰胺酰亚胺、聚苯醚、苯氧基树脂、环氧树脂、聚烯

烃（包括但不限于聚丙烯和聚乙烯）、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚乙烯类材料（包括但不限于聚（氯乙烯））及其组合。此外，明确考虑玻璃状内部和 / 或外部涂层（ SiO_2 、铝、 Al_2O_3 或无定形碳）作为阻隔层。所有上述聚合物可以处于其所希望的任意组合。任何和所有这些材料也可构成容器封闭盖。在一些情况下，一个容器可以包括玻璃。

[0067] 在优选实施方案中，容器包括由聚酯（例如 PET）限定的壁，并且催化剂优选分散在该聚酯中。

[0068] 本发明中所用容器的形状、构造或应用不重要。通常，对容器的尺寸或形状没有限制。例如，容器容量可以小于 1 毫升或大于 1000 升。该容器优选具有 20 毫升至 100 升，更优选 100 毫升至 5 升的体积。类似地，对容器壁的厚度、容器的柔性（或刚性）或容器的预期应用没有具体限制。明确考虑的是容器包括但不限于：囊袋、瓶、罐、包、小袋、浅盘、提桶、盆、圆桶、透明塑料罩或其他类似容器。此外，容器可定位在另一容器内部，或具有定位在该容器内部的一个或多个容器。在优选实施方案中，该容器可以是任何可密封的容器（塑料的、玻璃的、金属的或混合构造）并且可以包括可密封的单个以及多层托盘的构造（注塑磨制的或热成形的）、多层的袋子或小包。

[0069] 所述容器可以被安排为通过清除一个含有易腐蚀物品的容器内的氧而保护一种物品免于腐蚀。该容器可以用于保护敏感性电子组件或器件。

[0070] 所述容器可以包括由一种或多种聚合物构成的可透壁，该聚合物在不存在任何除氧的情况下具有大约 $6.5 \times 10^{-7} \text{cm}^3\text{-cm}/(\text{m}^2\text{-大气压-天})$ 至大约 $1 \times 10^4 \text{cm}^3\text{-cm}/(\text{m}^2\text{-大气压-天})$ 的渗透率。

[0071] 总体上所希望的是将氢产生剂释放氢的时长定制为类似于或大于要防止氧进入的产品的所希望的保质期。对释放氢的时间长度的定制可以通过调节该控制装置和 / 或聚合物基质的特性而完成。同样所希望的是将氢生成速率调节到等于或略大于氧进入速率的两倍，因为总反应为 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0072] 适当地安排氢生成装置以长期产生氢，例如至少 100 天，优选至少 180 天，更优选至少 270 天，尤其至少 365 天。可以在室温（ 22°C ）和环境压力下储存之后而评估上述期限。

[0073] 还可以优选清除容器或食品或饮料中最初存在的氧。为了做到这一点，优选氢产生剂最初以提高的速率释放氢。在这些情况下，还优选将催化剂定位在容器内部或在容器内部附近。

[0074] 该容器可以包含一种产品，该产品适当地包括一种水分来源。该产品可以是人类消费品；它可以是食品或饮料，后者是尤其优选的。

[0075] 如以上提及的，该容器可以包括一个控制装置，该控制装置用于控制水分从该容器到该产生氢的装置的通过。

[0076] 所述控制装置优选地被安排为适当地控制水分的通过从而通过所述产生氢的装置来减小与不存在所述控制装置时的速率相比氢产生的速率。在这种情况下，该控制装置适当地限定了对于水分通向该产生氢的装置的活性材料的决速步骤，而不是该决速步骤被该产生氢的装置的其他特征所限定，例如可能与该活性材料相关联的在下文中描述的一种基质材料的特性。

[0077] 提供一个所描述的控制装置引入了实质性的灵活性，这允许提供该产生氢的装置

来控制氢产生的速率并且定制产生氢的时间,这个时间决定了该容器的保质期。例如,为了实现长的保质期,可以使较大量值的活性材料与一种基质相关联,并且通过控制水分至该产生氢的装置的通过,将氢产生速率控制为该活性材料的消耗速率。相比之下,在不存在该控制装置时,该较大量值的活性材料将以更快的速率产生氢气并且将被更快消耗,意味着该容器的保质期将更小。

[0078] 所述控制装置可以包括如下一层材料,例如聚合物材料,该材料具有的水蒸气渗透率是小于 $2.0\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{天}$ 、适当地是小于 $1.5\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{天}$ 、优选小于 $0.8\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{天}$ 、更优选小于 $0.4\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{天}$ 。

[0079] 所述控制装置可以包括一层或多层选自聚烯烃均聚物、无规或嵌段共聚物(如 HDPE、PP、LDPE)、PET、EVA、SEBS 和尼龙(如尼龙 6)中的聚合物材料。

[0080] 所述控制装置可以包括一层或多层材料,如聚合物材料,该材料具有的总厚度是至少 0.010mm 、优选至少 0.025mm 、更优选至少 0.045mm 。该厚度可以是小于 0.5mm 、 0.2mm 或 0.1mm 。

[0081] 可以使用不同的装置来限定该用于控制水分通过的控制装置。在一个实施方案中,所述控制装置可以包括一层材料(例如,材料片),该单层适当地被定位在所述产生氢的装置与该容器中的湿气的来源之间。所述层的材料适当地包括一种如上所述的聚合物材料。该层可以粘到该产生氢的装置上或者可以直接接触它,例如通过与之共挤出。

[0082] 该控制装置具有的厚度可以是至少 0.010mm 、优选至少 0.025mm 、更优选至少 0.045mm 。该厚度可以是小于 0.5mm 、 0.2mm 或 0.1mm 。

[0083] 该控制装置的材料(如聚合物材料)适当地是氢和水蒸气可透过的。优选地,它是可能迁移到该容器中的产生氢的装置的副产物不可透过的。

[0084] 根据本发明的一个第五方面,提供了一种用于容器的封闭盖,所述封闭盖包含一种根据第一方面的产生氢的组合物。该封闭盖可以包括如在此描述的一个控制装置。

[0085] 根据本发明的第六方面,提供了氯化钙用于在结合了第一方面的产生氢的组合物在一个容器中得到快速初始氢产生速率的用途。

[0086] 本文中所述的任何发明或实施方案的任何方面的任何特征可以与本文中所述的任何其他发明或实施方案的任何方面的任何特征加以必要变更地结合。

附图说明

[0087] 现在参照附图举例说明本发明的具体实施方案,附图中:

[0088] 图 1 是预成型坯的截面;

[0089] 图 2 是瓶子的截面;

[0090] 图 3 是包括封闭盖的瓶子的侧视图;

[0091] 图 4 是部分以横截面显示的封闭盖。

具体实施方式

[0092] 下文中提及了以下材料。

[0093] 乙烯乙酸乙烯酯共聚物(15%的乙酸乙烯酯含量)-Elvax 550,由 DuPont 供应。

[0094] 低密度聚乙烯(LDPE)-LD605BA,由 ExxonMobil 供应。

[0095] 苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物-Versaflex HCMT555, 由 GLS Corporation 供应。

[0096] 硼氢化钠 (Venpure SF), 来自 Rohm & Hass。

[0097] 氢化钙 (纯度 99%), 来自 Sigma-Aldrich。

[0098] 图 1 中所示的预成型坯 10 可以吹塑形成图 2 中所示的容器 22。容器 22 包括一个壳体 24, 该壳体包含限定了瓶口 28 的一个螺纹颈最终结构 26、在该螺纹颈最终结构下方的一个盖凸缘 30、从该盖凸缘延伸的一个锥形段 32、在该锥形段下方延伸的一个主体段 34 和在容器底部的一个基底 36。容器 10 适合用于制造图 3 中所示的一种包装饮料 38。该包装饮料 38 包括一种饮料。该饮料可以是碳酸饮料或非碳酸饮料。合适饮料的实例包括苏打水、啤酒、酒、果汁、茶和水。在一个具体实施方案中, 该饮料是氧敏饮料。在另一实施方案中, 该饮料是含维生素 C 的饮料如含维生素 C 的果汁, 补充维生素 C 的饮料, 或其中至少一种果汁包括维生素 C 的果汁组合。在该实施方案中, 饮料安置在容器 22 中, 并且封闭盖 40 密封容器 22 的瓶口 28。

[0099] 参见图 4, 一个圆形截面的封闭盖 40 包括一个本体 42, 该本体带有一个螺纹部分 44 用于使该封闭盖与螺纹颈最终结构 26 以螺纹方式相接合。在部分 44 向内是包括一个结合有氢化钙的产生氢的装置的一个内衬 46。内衬 46 是圆盘形的并且在盖体 42 内处于摩擦配合, 该盖体具有一个对应的圆形截面。因此, 内衬 46 叠合在该圆形截面上, 并且其整个周边延伸至并且接触到盖体 42 的内部的圆周壁, 这样使得它完全填满了该内部。

[0100] 作为摩擦配合的一个替代方案, 该内衬可以在盖体 42 内处于过盈配合和 / 或可以通过粘合剂或其它手段被固定。如果使用一种粘合剂, 则对于该内衬填满盖体 42 的内部没有要求。

[0101] 该容器的壳体 24 包括催化剂。该催化剂可以分散在聚合物基质中 (例如 PET 中), 该聚合物基质限定了壳体 24, 该壳体是通过将聚合物基质材料和催化剂 (例如钯化合物) 注塑模制来限定一个预成型坯 10, 随后将这个预成型坯吹塑而限定了一个容器 22。

[0102] 使用中, 容器 22 包含饮料并且在适当的位置盖有封闭盖 40, 该容器的顶部空间被水蒸汽饱和。这个蒸汽穿入内衬 46 中并且接触该内衬所关联的氢化钙。其结果是, 该氢化钙产生分子氢, 而分子氢迁移到壳体 24 的聚合物基质中并与可能已透过其可透壁进入该容器的氧结合。氢与氧之间发生反应, 反应由催化剂催化, 并产生了水。因此, 可能进入该容器的氧被清除, 并防止该容器的内容物氧化。该清除效果可以保持与容器中产生氢一样长的时间, 并且该时间除其他之外可以通过改变该内衬中氢化物的量来控制。

[0103] 如以上描述的, 在此描述的产生氢的装置中使用了氢化钙。下文中的实例描述了含氢化物的组合物的制备并且将氢化钙的特征与硼氢化钠的进行比较 (这是 W02008/090354 的焦点)。

[0104] 实例 1 至 6 描述了聚合物材料与氢化物的配混; 实例 7 描述了由所制备的组合物制备基板; 实例 8 描述了用于比较含硼氢化钠或氢化钙的组合物的香料 (例如乙醛) 夺去的潜力的一个实验; 并且实例 9 描述了用于比较含硼氢化钠或氢化钙的组合物的产生氢的特征的实验。

[0105] 在这些实例中, 选择硼氢化钠和氢化钙的对应量值使得包含它们的组合物被安排为就这些氢化物的分子量和化学式而言传递相同摩尔量值的氢。

[0106] 实例 1

[0107] 将 2kg 硼氢化钠与 23kg 的 Elvax 550 在一个装配有模面切割器的 24mm Prism TSE 24HC 双螺杆挤出机上配混。该挤出机的进料区保持在氮气层下。将进料区温度设定在 50℃ 并且将该挤出机的其他 10 个区设定在 130℃。将该化合物粒化、并储存在一种干氮气气氛中。使用一台 Boy 22M 注塑模制机在 190℃ 下由该硼氢化钠化合物模制 3mm 厚的基板 (6x 4cm)。

[0108] 实例 2

[0109] 将 2kg 硼氢化钠与 23kg 的 Versaflex HCMT555 在一个装配有模面切割器的 24mm Prism TSE 24HC 双螺杆挤出机上配混。该挤出机的进料区保持在氮气层下。将进料区温度设定在 50℃ 并且将该挤出机的其他 10 个区设定在 130℃。将该化合物粒化、并储存在一种干氮气气氛中。使用一台 Boy 22M 注塑模制机在 200℃ 下由该硼氢化钠化合物模制 3mm 厚的基板 (6x 4cm)。

[0110] 实例 3

[0111] 将 2kg 硼氢化钠与 23kg 的 LDPE (ExxonMobile LD605BA) 在一个装配有模面切割器的 24mm Prism TSE 24HC 双螺杆挤出机上配混。该挤出机的进料区保持在氮气层下。将进料区温度设定在 50℃ 并且将该挤出机的其他 10 个区设定在 140℃。将该化合物粒化、并储存在一种干氮气气氛中。使用一台 Boy 22M 注塑模制机在 190℃ 下由该硼氢化钠化合物模制 3mm 厚的基板 (6x 4cm)。

[0112] 实例 4

[0113] 将 2kg 氢化钙与 9.1kg 的 Elvax 550 在一个装配有模面切割器的 24mm Prism TSE 24HC 双螺杆挤出机上配混。该挤出机的进料区保持在氮气层下。将进料区温度设定在 50℃ 并且将该挤出机的其他 10 个区设定在 130℃。将该化合物粒化、并储存在一种干氮气气氛中。使用一台 Boy 22M 注塑模制机在 190℃ 下由该氢化钙化合物模制 3mm 厚的基板 (6x 4cm)。

[0114] 实例 5

[0115] 将 2kg 氢化钙与 9.1kg 的 Versaflex HCMT555 在一个装配有模面切割器的 24mm Prism TSE 24HC 双螺杆挤出机上配混。该挤出机的进料区保持在氮气层下。将进料区温度设定在 50℃ 并且将该挤出机的其他 10 个区设定在 130℃。将该化合物粒化、并储存在一种干氮气气氛中。使用一台 Boy 22M 注塑模制机在 200℃ 下由该氢化钙化合物模制 3mm 厚的基板 (6x 4cm)。

[0116] 实例 6

[0117] 将 2kg 氢化钙与 9.1kg 的 LDPE (ExxonMobile LD605BA) 在一个装配有模面切割器的 24mm Prism TSE 24HC 双螺杆挤出机上配混。该挤出机的进料区保持在氮气层下。将进料区温度设定在 50℃ 并且将该挤出机的其他 10 个区设定在 190℃。将该化合物粒化、并储存在一种干氮气气氛中。使用一台 Boy 22M 注塑模制机在 190℃ 下由该氢化钙化合物模制 3mm 厚的基板 (6x 6cm)。

[0118] 实例 7

[0119] 使用一台 Boy 22M 注塑模制机在 200℃ 下由 SEBS (Versaflex HCMT555) 模制 3mm 厚的基板。

[0120] 实例 8

[0121] 从实例 2、3、5、6 和 7 中制备的模制基板上切割 26mm 的圆盘。将每个圆盘放在一个单独的 200ml 玻璃瓶中。将每个瓶密封并且通过吹扫用含 25ppm 乙醛 (AA) 的氦气更换该瓶内的气氛。从每个瓶中去掉 2ml 气体样品并且在室温下储存 12 天和 21 天之后通过 CG 进行分析。表 1 中示出了每个样品的剩余的 AA 浓度,表示为开始浓度的百分比。

[0122] 表 1

[0123]

实例	化合物	氢化物含量 (wt%)	以下天数之后剩余的乙醛 (wt%)	
			12 天	21 天
7 (对比)	SEBS	0	91	91
2	NaBH ₄ /SEBS	8	0	0
5	CaH ₂ /SEBS	18	18	14
3	NaBH ₄ /LDP E	8	27	8
6	CaH ₂ /LDPE	18	55	43

[0124] 实例 9

[0125] 从实例 1 至 6 中制备的模制基板上切割多个矩形条带 (约 5cm x 1.5cm)。每个样品都以克为单位精确称量到 2 个小数位。将每个样品挤入一个 100ml 带刻度的玻璃气体量管的底部,将该气体量管倒置并置于一个填充了水的一升烧瓶中。通过将 3mm 柔性聚乙烯管插在该量管顶部并用附接到聚乙烯管另一端上的一个注射器去除空气而使该量管被水填充至恰在样品下方。通过记录从每个管中随时间移出的水量而测量生成的氢。实例 1 至 6 的氢释放结果在表 2 中示出,以每克样品的 ml 气体表示 (ml/g)。

[0126] 表 2

[0127]

实例	化合物	X 天后的 H ₂ 气体产生 (ml/g)							
		5	10	20	30	40	50	60	70
1	NaBH ₄ (8%)/EVA	17	26	44	63	73	82	92	99
2	NaBH ₄ (8%)/SEBS	17	25	40	59	57	63	72	77
3	NaBH ₄ (8%)/LDP E	9	15	25	35	39	44	49	51
4	CaH ₂ (18%)/EVA	75	105	146	175	196	210	221	221
5	CaH ₂ (18%)/SEBS	65	100	150	183	209	225	232	232
6	CaH ₂ (18%)/LDP E	25	37	50	62	69	75	84	88

[0128] 参见表 1,应注意到实例 2 (NaBH₄/SEBS) 的化合物在少于 10 天的储存后将瓶中的 AA 浓度减小到零,而 SEBS 中的氢化物从 NaBH₄ 变化至 CaH₂ (实例 5) 显著延缓了 AA 消耗的

降低,在 21 天的储存之后 AA 水平的减小接近了 14% 的下限。实例 6 显示转换至 CaH_2 /LDPE 化合物进一步延缓了 AA 的损失,在 21 天的储存之后 AA 的下限进一步升高至 43%。这些结果展示,存在一个非常显著的风险,即在容器中存在的任何顶部空间的醛类(例如乙醛)都将被含有硼氢化钠的组合物相对快速地反应掉。如果该容器中的产品是例如产生显著量的顶部空间醛基香料组分的一种果汁,则这些香料组分可能通过与硼氢化钠的反应被逐步去除,这可能不利地影响该果汁的香味。当使用含氢化钙的组合物代替硼氢化钠时,这种潜在的香味夺去效应很可能小得多。

[0129] 参见表 2,这些结果清楚地显示, CaH_2 化合物的氢产生速率显著高于类似的 NaBH_4 化合物。例如, CaH_2 /EVA 化合物(实例 2)在 10 天内产生 105ml/g 的氢,而类似的 NaBH_4 /EVA 化合物(实例 1)在 10 天后仅产生 26ml/g 的氢。总体上,这些结果显示,适当选择该氢化钙化合物可以显著延长用于控制氢产生的范围。例如,可以使用氢化钙来产生一个非常快速的初始氢产生速率,这个速率可以用来快速清除一个密封容器的顶部空间中的氧并且因此即时阻止氧敏感性材料的降解。

[0130] 还已经发现硼氢化钠可以与某些聚合物、例如带有醚连接的聚合物进行反应,这意味着此类组合物(例如,丙烯酸或聚酯聚合物)的组合物不能用作产生氢的聚合物组合物。此外,需要防止可能因为使用硼氢化钠的氢产生反应而存在的硼化合物接触该硼氢化物与之关联的一个容器中的饮料,这是由于对消费者暴露于此类化合物中的规定限制,而对于来自氢化钙的副产物的此类限制很可能比较没有约束性的。

[0131] 本发明不受限于以上一个或多个实施方案的细节。本发明扩展至本说明书中所披露的这些特征的任何新颖的一个、或任何新颖的组合(包括任何所附权利要求、摘要以及附图)、或扩展至所披露的任何方法或工艺的这些步骤的任何新颖的一个、或任何新颖的组合。

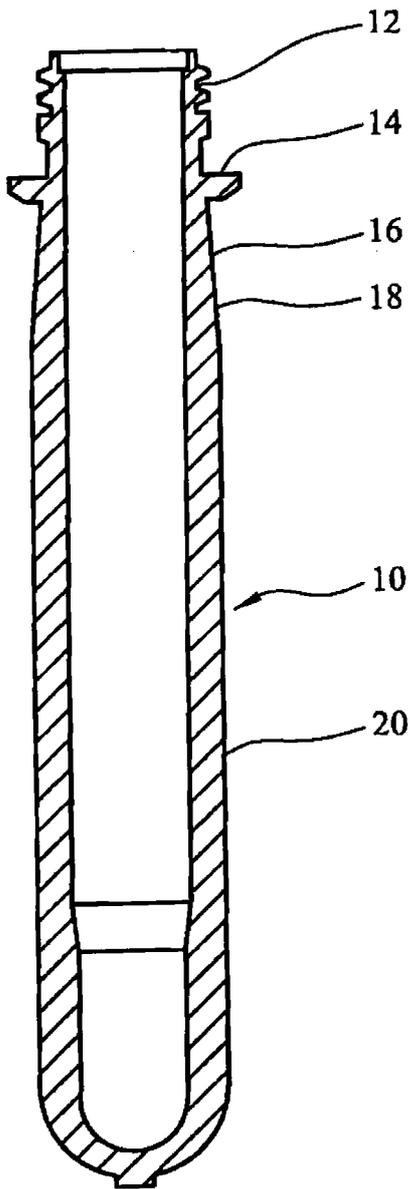


图 1

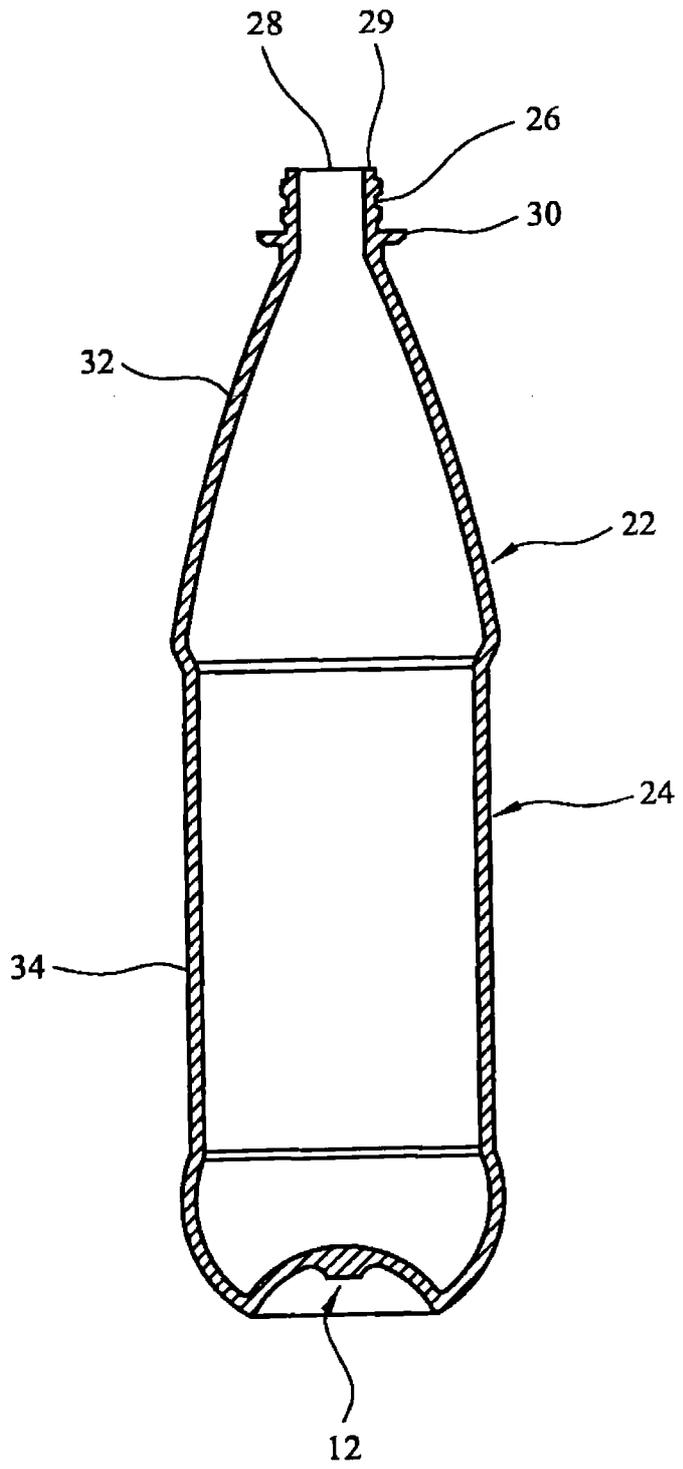


图 2

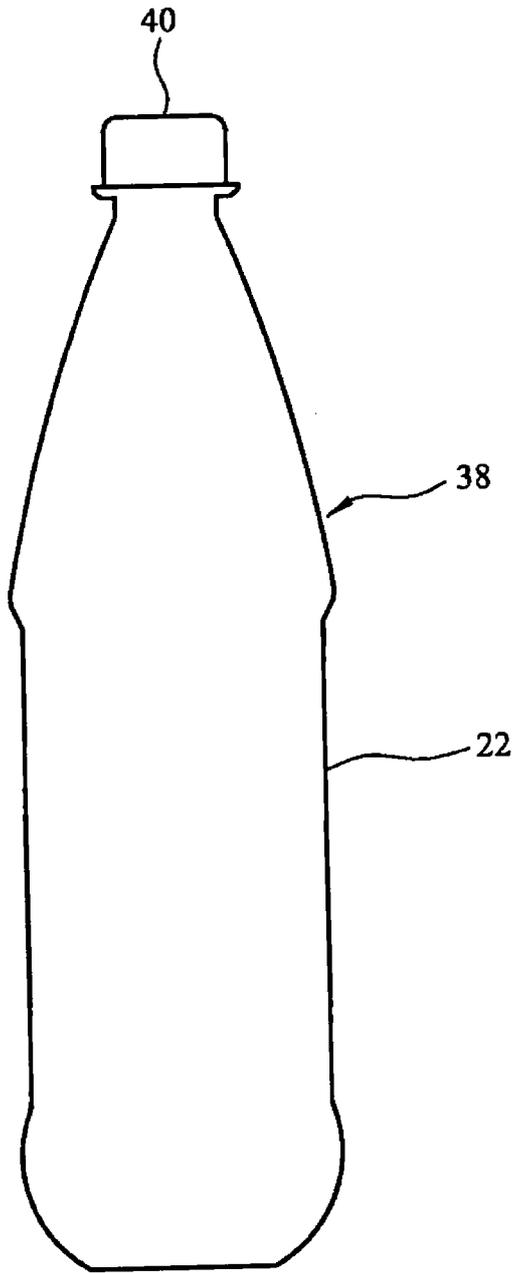


图 3

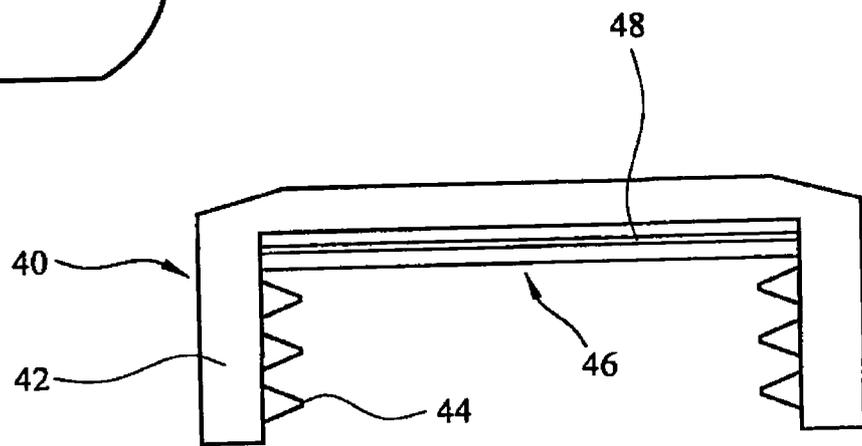


图 4