



(51) МПК  
*A23L 3/3436* (2006.01)  
*A23L 3/34* (2006.01)  
*B65D 81/26* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21), (22) Заявка: 2006107916/13, 11.08.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 11.08.2004

(30) Конвенционный приоритет:  
 14.08.2003 EP 03425549.7

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2007

(45) Опубликовано: 20.04.2009 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JP 11080555 A, 26.03.1999. JP 2002080647 A, 19.03.2002. JP 2298343 A, 10.12.1990. JP 1063039 A, 09.03.1989. US 5744056 A, 28.04.1998.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 14.03.2006

(86) Заявка РСТ:  
 EP 2004/008982 (11.08.2004)

(87) Публикация РСТ:  
 WO 2005/016762 (24.02.2005)

Адрес для переписки:  
 129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
 ООО "Юридическая фирма Городиский и  
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

**АЛЬ ГАТТА Хуссейн (IT)**

(73) Патентообладатель(и):

**КОБАРР С.п.А. (IT)**

**(54) СОСТАВЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В УПАКОВКЕ И ТАРЕ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к упаковочной таре из пленкообразующего полимера, по меньшей мере, одна стенка которой содержит состав, удаляющий кислород, в эффективном количестве, составляющем 100-10000 массовых частей на миллион массовых частей стенки тары. Пленкообразующий полимер представляет собой ароматический полиэфир или полиэфир/полиамидную смесь. Состав, удаляющий кислород, включает частицы железа в качестве окисляемого металла, и, по меньшей мере, одно галогеновое соединение,

гидролизуемое в протонном растворителе, выбранное из группы, состоящей из  $AlCl_3$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $POCl_3$ ,  $SOCl_2$ ,  $Al(OEt)Cl_2$  и н-бутил  $SnCl_3$ , и/или его аддукты. При этом указанное галогеновое соединение, гидролизуемое в протонном растворителе, и/или его аддукты осаждают на окисляемый металл из жидкости, практически не содержащей влаги, после чего в случае необходимости из твердого вещества выпаривают остаточный растворитель. Стенка тары имеет значение трансмиссионного

помутнения по Hunter до 0,04% на мкм стенки тары. Такой состав можно использовать в относительно малом количестве, при этом эффективность удаления кислорода не

снижается. Кроме того, введение описанного состава в полиэфирные смолы не вызывает чрезмерной деградации полимера. 11 з.п. ф-лы, 3 табл.

R U 2 3 5 2 1 8 2 C 2

R U 2 3 5 2 1 8 2 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*A23L 3/3436* (2006.01)*A23L 3/34* (2006.01)*B65D 81/26* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006107916/13, 11.08.2004**(24) Effective date for property rights:  
**11.08.2004**(30) Priority:  
**14.08.2003 EP 03425549.7**(43) Application published: **20.09.2007**(45) Date of publication: **20.04.2009 Bull. 11**(85) Commencement of national phase: **14.03.2006**(86) PCT application:  
**EP 2004/008982 (11.08.2004)**(87) PCT publication:  
**WO 2005/016762 (24.02.2005)**

Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517**

(72) Inventor(s):  
**AL' GATTA Khussejn (IT)**(73) Proprietor(s):  
**KOBARR S.p.A. (IT)****(54) COMPOSITIONS FOR REMOVING OXYGEN AND THEIR USE IN PACKS AND PACKING**

(57) Abstract:

FIELD: packing.

SUBSTANCE: invention relates to packages from film-forming polymers, with at least one wall, containing a composition which removes oxygen, in an effective amount, composed of 100-10000 weight parts per million weight parts of the package wall. The film-forming polymer is an aromatic polyester resin or polyester/nylon mixture. The composition removing oxygen, contains particles of iron as the oxidisable metal, and at least one halogen compound, hydrolysed in a protonic solvent, selected from the group, consisting of  $AlCl_3$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $POCl_3$ ,  $SOCl_2$ ,  $Al(OEt)Cl_2$  and n-butyl  $SnCl_3$ , and/or its adducts. The specified halogen compounds, hydrolysed in a protonic solvent, and/or its adducts, are precipitated on the oxidisable metal from liquid, practically not containing moisture, after which if necessary from the solid material evaporate the residual solvent. Walls of the package have a value of transmission blurring by Hunter till 0.04% per micron of the package wall.

4,  $SiCl_4$ ,  $POCl_3$ ,  $SOCl_2$ ,  $Al(OEt)Cl_2$  and n-butyl  $SnCl_3$ , and/or its adducts. The specified halogen compounds, hydrolysed in a protonic solvent, and/or its adducts, are precipitated on the oxidisable metal from liquid, practically not containing moisture, after which if necessary from the solid material evaporate the residual solvent. Walls of the package have a value of transmission blurring by Hunter till 0.04% per micron of the package wall.

EFFECT: efficient oxygen removal, absence of excessive polymer degradation.

12 cl, 3 tbl, 16 ex

Область техники

Изобретение относится к составам для удаления кислорода, используемым в упаковочной таре, особенно подходящим для включения в пленкообразующие полимеры, предпочтительно в ароматические полиэфирные смолы и стенки контейнера, изготовленного из ароматического полиэфира, содержащего удаляющий состав.

Уровень техники

Продукты, чувствительные к действию кислорода, в частности пищевые продукты, напитки и лекарства, ухудшают свои свойства или портятся в присутствии кислорода. Один из способов уменьшения такого влияния состоит в упаковке продуктов в тару, содержащую, по меньшей мере, один слой так называемой «пассивной» газо-барьерной пленки, способной выполнять функцию физического барьера и уменьшать или исключать прохождение кислорода через стенку тары, но не реагирующей с кислородом.

Другой способ обеспечения и поддержания среды с низким содержанием кислорода внутри упаковки заключается в использовании пакета, содержащего материал, способный быстро поглощать кислород. Пакет, иногда называемый мешочком или саше, помещают внутрь упаковки совместно с продуктом. Материал, поглощающий кислород, находящийся в саше, защищает упакованный продукт в результате взаимодействия с кислородом до начала реакции кислорода с упакованным продуктом.

Хотя материалы, поглощающие или удаляющие кислород, используемые в пакетах, способны вступать в химическую реакцию с кислородом, находящимся в упаковке, они не препятствуют проникновению внешнего кислорода в упаковочную тару. Поэтому при упаковке с использованием таких пакетов общепринято использовать дополнительные защитные меры, такие как обертку из пассивных защитных пленок описанного выше типа. Такие меры увеличивают стоимость продукта.

Учитывая недостатки и ограничения, связанные с использованием маленьких пакетов (саше), было предложено вводить «активный» поглотитель кислорода, т.е. материал, реагирующий с кислородом, непосредственно в стенки упаковочного изделия. Поскольку рассматриваемое упаковочное изделие включает материал, реагирующий с кислородом, проникающим через стенки, упаковка обеспечивает «активный барьер», отличающийся от пассивного барьера, который только блокирует проникновение кислорода, но не реагирует с ним. Упаковка с активным барьером представляет собой привлекательный способ защиты продуктов, чувствительных к действию кислорода, поскольку она не только препятствует контакту внешнего кислорода с продуктом, но также поглощает кислород, находящийся внутри контейнера.

Еще один способ получения упаковки с активным барьером состоит во введении смеси окисляемого металла (например, железа) и электролита (например, хлористого натрия) в подходящую смолу и плавление смолы с образованием однослойного или многослойного листа или пленки, из которой в конечном счете формируют стенку или стенки жесткого или гибкого контейнера или другого упаковочного изделия, содержащую поглотитель кислорода. Следует иметь в виду, что ссылки на боковую стенку контейнера и стенку контейнера также относятся к крышке, днищу и верхним частям контейнера, а также к пленке, которая может обертываться вокруг продукта, например мясным оберткам. Одним из недостатков удаляющих систем, включающих окисляющийся металл или его производное, физически отделенные от галогенида

металла с помощью термопластичного слоя, является неэффективность реакции окисления. Для достижения достаточной скорости и емкости удаления поглощенного кислорода в упаковках с активным барьером часто используют большие загрузки удаляющих составов и относительно большие количества электролита.

5 Согласно US 57440561 удаляющие кислород составы, демонстрирующие улучшенную эффективность поглощения кислорода, относящиеся к системам, включающим железо и хлористый натрий, могут быть получены введением неэлектролитического, подкисляющего компонента. В присутствии влаги комбинация  
10 из электролита и подкисляющего компонента стимулирует реакционную способность металла в отношении кислорода в большей степени, чем каждый из компонентов в отдельности. Однако при использовании подкисляющего компонента в отдельности он не проявляет достаточных удаляющих кислород свойств.

15 Особенно предпочтительный удаляющий кислород состав согласно патенту US включает порошкообразное железо, хлористый натрий и кислый пирофосфат натрия в соотношении, составляющем 10-150 массовых частей хлористого натрия плюс кислый пирофосфат натрия на сто массовых частей железа. Предпочтительно 2 части удаляющего состава вводят в 100 массовых частей термопластичного полимера.

20 Препятствием к использованию традиционных составов на основе окисляющихся металлов является рост частиц в ходе их окисления. Наблюдается, что в ходе окисления частиц окисленный материал образует налет, вследствие чего со временем частица укрупняется и при этом окраска изменяется в сторону цвета окисленного материала. В случае железа цвет стенки контейнера изменяется на желтый и  
25 желтовато-оранжевый (ржавчина).

Напиток или пищевой контейнер с измененным цветом становятся коммерчески неприемлемыми, поскольку потребитель ошибочно приписывает этот цвет порче продукта внутри контейнера.

30 Другая цель изобретения заключается в разработке улучшенных удаляющих кислород составов, особенно подходящих для обеспечения стенок контейнера и пленок без заметного помутнения или изменения цвета при старении.

Еще одна цель изобретения состоит в разработке улучшенных удаляющих кислород составов, не являющихся физическими смесями окислителей и твердых веществ.

35 Плотный контакт состава изобретения обеспечивает стенки контейнера со значительно меньшим помутнением, чем в случае традиционных составов.

Другая цель изобретения состоит в разработке составов для удаления кислорода, которые при введении в полиэфирные смолы не вызывают чрезмерной деградации полимера, измеренной по значению характеристической вязкости в ходе плавления.

40 Еще одна цель изобретения заключается в разработке составов для удаления кислорода, которые можно эффективно использовать в относительно малых количествах в различных упаковочных пленках и листах, включая ламинаты и соэкструдированные многослойные пленки и листы.

45 Другая цель изобретения состоит в разработке быстро реагирующей системы при концентрациях электролита, которые ранее считались слишком низкими для эффективного удаления кислорода.

50 Очередная цель изобретения заключается в разработке быстро реагирующей системы, которая может находиться в неактивном состоянии до момента заполнения упаковки и запуска реакции удаления кислорода под действием влажности или влаги, содержащейся в таре. Это приводит к значительным экономическим преимуществам над акцепторами кислорода на основе органических веществ, используемыми в

современной практике, которые являются активными при получении тары или требуют использования отдельной стадии активации, например облучения светом.

Другие цели изобретения станут очевидными для специалиста в данной области техники.

#### Сущность и подробное описание изобретения

Приоритетом настоящей заявки на патент является заявка на Европейский патент № 03425549.7, "Oxygen-scavenging compositions and the application thereof in packaging and containers", поданная 14 августа 2003 г.

Согласно изобретению указанные выше цели могут быть достигнуты путем создания составов с высокой удаляющей кислород эффективностью в присутствии протонного растворителя, такого как влага или жидкая водная фаза. Такие составы включают частицы окисляемого металла, в частности элементарное железо, и галогеновое соединение, гидролизуемое в протонном растворителе, осажденное на частицы металла из практически не содержащей влаги жидкости в количествах более 0,1 мас.%, предпочтительно более 1,0 мас.% в расчете на массу частицы металла. Оптимальное количество галогенового соединения может быть определено без дополнительных экспериментов. Как показано в примере, относящемся к наножелезу, для приемлемой активации может оказаться необходимым использовать высокие концентрации вплоть до 50 мас.%.

Многие галогеновые соединения, гидролизуемые в протонном растворителе, такие как четыреххлористый титан ( $TiCl_4$ ), четыреххлористое олово ( $SnCl_4$ ), хлористый тионил ( $SOCl_2$ ),  $SiCl_4$ ,  $POCl_3$  и хлористое н-бутилолово ( $n-butylSnCl_3$ ), представляют собой жидкости при комнатной температуре. Осаждение таких соединений может осуществляться их непосредственным смешиванием с окисляющимися частицами металла или из органического растворителя. В случае таких соединений практически не содержащая влаги жидкость может представлять собой соединение, гидролизуемое в протонном растворителе, как таковое. Фраза «осажденное из практически не содержащего влаги растворителя» относится к галогеновым соединениям, гидролизуемым в протонных растворителях, представляющих собой жидкости, которые могут быть осаждены на железо без использования дополнительного вещества. Специалисту в данной области должно быть известно, что жидкие соединения могут быть в равной мере помещены в органический растворитель, практически не содержащий влаги.

Допустимое количество влаги, содержащееся в растворителе или жидкости, определяется количеством влаги, которое будет гидролизовать гидролизуемое в протонном растворителе соединение или соединения. Практически не содержащий влаги растворитель представляет собой растворитель или жидкость, содержащие воду в количестве, меньшем необходимого для гидролиза всех галогеновых соединений, гидролизуемых в протонном растворителе. Так, например, в случае хлористого алюминия практически не содержащий влаги растворитель должен содержать менее 1,5 моля воды на каждый моль хлористого алюминия. Вода в количестве более 1,5 моля будет подвергать гидролизу весь хлор и приводить к полной диссоциации системы из ионов алюминия и хлорида, что будет препятствовать осаждению соединения или его аддуктов.

Другие галогеновые соединения, гидролизуемые в протонном растворителе, такие как алколюлят алюминия и высококипящие металлоорганические соединения, не являются жидкостями при комнатной температуре, и их следует переносить в органический растворитель, такой как этанол. Предпочтительно, чтобы растворитель

растворял, по меньшей мере, 0,5 мас.% галогенового соединения, гидролизуемого в протонном растворителе. Другие вещества, пригодные для растворения и последующего осаждения галогенового соединения, гидролизуемого в протонном растворителе, на частицы окисляемого металла, представляют собой органические растворители, предпочтительно спирты, простые эфиры, кетоны и сложные эфиры карбоновых кислот.

Предпочтительные галогеновые соединения, гидролизуемые в протонном растворителе, представляют собой галогениды, в частности хлорид и бромид, более предпочтительно  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeBr_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $SbCl_3$ ,  $SbCl_5$ , алкоголяты галогенида алюминия,  $POCl_3$ ,  $SOCl_2$ ,  $SiCl_4$ ,  $POCl_5$  и n-бутил  $SnCl_3$ .

Осаждение галогеновых соединений, гидролизуемых в протонном растворителе, и/или их аддуктов на частицу металла осуществляют из самого жидкого соединения или его раствора в практически не содержащих влаги органических растворителях. Растворитель впоследствии удаляют выпариванием, предпочтительно при пониженном давлении. Примерами таких растворителей могут служить такие спирты, как этанол, метанол и изопропанол, простые эфиры, кетоны, галогенированные органические соединения, ароматические соединения, алифатические углеводороды и сложные эфиры уксусной кислоты, такие как этилацетат.

Как указывается в примере 7A, осаждение некоторых галогеновых соединений, гидролизуемых в протонном растворителе, таких как  $FeCl_2$ , может осуществляться *in situ* по реакции частицы окисляемого металла с некоторым количеством соответствующей кислоты, рассчитанным таким образом, чтобы оно составляло более 1,0 мас.% относительно количества железа, но менее 50 мас.% от массы органического растворителя, с последующим выпариванием растворителя.

Предпочтительной частицей металла является железо. Предпочтительный средний размер частицы железа составляет менее 50 мкм. Хотя предпочтительно использовать электролитически восстановленное отожженное или неотожженное железо, также можно применять карбонильное или восстановленное оксидом углерода или водородом губчатое железо. Следует отметить, что восстановленные водородом или оксидом углерода формы железа обычно менее реакционноспособны, чем электролитически восстановленное железо.

Рассматриваемые составы также весьма эффективны для получения наноразмерного железа, обладающего реакционной способностью в тех случаях, когда традиционные смешанные композиции неактивны. Наноразмерные частицы железа представляют собой частицы с диаметрами менее 1 микрона и более 1 нанометра. В особенности это относится к таким стационарным средам, как пленка или стенка контейнера. Сухие смеси традиционных составов, удаляющих кислород, не обеспечивают достаточного количества солей для плотного контакта с наножелезом и достаточной эффективности в стационарных средах.

Чистота железа необязательно должна составлять 100%. В нем могут присутствовать небольшие количества легирующих элементов, таких как никель, хром, кремний и другие вещества. Могут использоваться смеси железа с небольшими количествами других металлов, предпочтительно более благородных, чем железо. Составы на основе железа включают в стенку контейнера, изготовленного из пленкообразующих полимеров, предпочтительно ароматического полиэфира, в количествах 100-10000 мас. частей на миллион массовых частей полимера, предпочтительно 1000-6000 частей на миллион частей полимера. Хотя могут использоваться большие загрузки частиц железа наномасштаба, с учетом эстетических

соображений максимальное количество наноразмерного железа, используемого для прозрачных бесцветных бутылей, составляет 300-500 ч/млн.

Подходящие полиэферы включают материалы, полученные из ароматических, алифатических или циклоалифатических дикарбоновых кислот, содержащих 4-40 углеродных атомов и алифатических или алициклических гликолей, содержащих 2-24 углеродных атома.

Полиэферы, используемые в изобретении, могут быть получены традиционными методами полимеризации, хорошо известными в данной области. Полиэферные полимеры и сополимеры могут быть получены, например, полимеризацией в фазе расплава, включающей реакцию диола с дикарбоновой кислотой или ее соответствующим диэфиром. Также могут применяться различные сополимеры, полученные с использованием разнообразных диолов и двухосновных кислот. Гомополимеры представляют собой полимеры, содержащие повторяющиеся звенья одного химического состава. Полимеры, состоящие из двух или более химически различных повторяющихся звеньев в одной макромолекуле, называют сополимерами. Разнообразие повторяющихся звеньев зависит от числа мономеров различного типа, присутствующих в исходной реакции полимеризации. В случае полиэферов сополимеры получают по реакции одного или более диолов с двухосновной кислотой или несколькими двухосновными кислотами, и такие материалы иногда называют терполимерами.

Как отмечалось выше, подходящие дикарбоновые кислоты содержат 4-40 углеродных атомов. Без конкретных ограничений специальные примеры дикарбоновых кислот включают терефталевую кислоту, изофталевую кислоту, нафталин-2,6-дикарбоновую кислоту, циклогександикарбоновую кислоту, циклогександиуксусную кислоту, дифенил-4,4'-дикарбоновую кислоту, 1,3-фенилендиоксидиуксусную кислоту, 1,2-фенилендиоксидиуксусную кислоту, 1,4-фенилендиоксидиуксусную кислоту, янтарную кислоту, глутаровую кислоту, адипиновую кислоту, азелаиновую кислоту, себациновую кислоту и т.п. Без конкретных ограничений конкретные эфиры включают эфиры фталевой кислоты и диэфиры нафтойной кислоты.

Такие кислоты и сложные эфиры могут реагировать с алифатическим диолом, предпочтительно содержащим 2-24 углеродных атомов, циклоалифатическим диолом, содержащим 7-24 углеродных атома, ароматическим диолом, содержащим 6-24 углеродных атома, или простым эфиром гликоля, содержащего 4-24 углеродных атома. Без конкретных ограничений, подходящие диолы включают 1,4-бутендиол, триметиленгликоль, 1,6-гександиол, 1,4-циклогександиметанол, диэтиленгликоль, резорцин и гидрохинон.

Также могут использоваться полифункциональные сомомеры, обычно в количестве 0,1-3 мол.%. Без конкретных ограничений подходящие сомомеры включают тримеллитовый ангидрид, триметилпропан, пиромеллитовый диангидрид (PMDA) и пентаэритрит. Также могут использоваться полиэфиробразующие поликислоты и полиолы. В изобретении также могут применяться смеси полиэферов и сополиэферов.

Одним из предпочтительных полиэферов является полиэтилентерефталат (PET), полученный по стехиометрической реакции между терефталевой кислотой или ее сложным эфиром и этиленгликолем в примерном соотношении 1:1. Другой предпочтительный полиэфир представляет собой полиэтиленнафталат (PEN), полученный по стехиометрической реакции между нафталиндикарбоновой кислотой

или ее сложным эфиром и этиленгликолем в примерном соотношении 1:1-1:1,6. Еще один предпочтительный полиэфир представляет собой полибутилентерефталат (PBT). Предпочтительными веществами также являются сополимеры PET, сополимеры PEN и сополимеры PBT. Соплимеры и терполимеры, вызывающие специальный интерес, представляют собой PET в комбинации с изофталевой кислотой или ее диэфиром, 2,6-нафталевой кислотой или ее диэфиром, и/или циклогександиметанолом.

Реакцию этерификации или поликонденсации карбоновой кислоты или ее сложного эфира с гликолем обычно проводят в присутствии катализатора. Без конкретных ограничений подходящие катализаторы включают оксид сурьмы, триацетат сурьмы, этиленгликолят сурьмы, магнийорганические соединения, оксид олова, алкоголяты титана, дилаурат дибутиллолова и оксид германия. Указанные катализаторы могут использоваться в смеси с цинком, марганцем или ацетатами или бензоатами магния. Предпочтительно использовать катализаторы, содержащие сурьму. Другой предпочтительный полиэфир представляет собой политриметилентерефталат (PTT). Это вещество может быть получено, например, по реакции 1,3-пропандиола, по меньшей мере, с одной ароматической двухосновной кислотой или ее алкиловым эфиром. Предпочтительные двухосновные кислоты и алкиловые эфиры включают терефталевую кислоту (TPA) или диметилтерефталат (DMT). Соответственно PTT предпочтительно содержит, по меньшей мере, около 80 мол.%. TPA или DMT. Другие диолы, которые могут сополимеризоваться с таким полиэфиром включают, например, этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,4-циклогександиметанол и 1,4-бутандиол. Ароматические и алифатические кислоты, которые могут одновременно использоваться для получения сополимера, включают, например, изофталевую и себациновую кислоту.

Предпочтительные катализаторы для получения PTT включают соединения титана и циркония. Без конкретных ограничений подходящие каталитические титановые соединения включают алкилаты титана и их производные, сложные соли титана, комплексы титана с гидроксикарбоновыми кислотами, полученную совместным осаждением систему из диоксида титана-диоксида кремния, а также гидратированный щелочесодержащий диоксид титана. Специальные примеры включают тетра-(2-этилгексил)-титанат, тетрастеарил титанат, диизопропокси-бис(ацетилацетонато)-титан, ди-н-бутоксид-бис(триэтаноламинато)-титан, трибутилмоноацетилтитанат, триизопропилмоноацетилтитанат, титанат тетрабензойной кислоты, щелочные оксалаты и малонаты титана, калийгексафтортитанат и комплексы титана с винной кислотой, лимонной кислотой или молочной кислотой. Предпочтительными каталитическими титановыми соединениями являются тетрабутилтат титана и тетраизопропилтат титана. Также могут применяться соответствующие производные циркония.

Используемые в изобретении полимеры также могут содержать небольшие количества соединений фосфора, такие как фосфаты, а также такой катализатор, как соединение кобальта, придающее изделию голубой оттенок. В сплошной матрице также могут присутствовать небольшие количества других полимеров, например полиолефинов.

Описанная выше полимеризация в расплаве может сопровождаться стадией кристаллизации, затем стадией полимеризации в твердой фазе (SSP) с целью достижения характеристической вязкости, необходимой для производства некоторых изделий, таких как бутылки. Кристаллизация и полимеризация могут проводиться

периодическим способом в барабанной сушилке.

С другой стороны, кристаллизация и полимеризация могут осуществляться с помощью непрерывного твердофазного процесса, когда полимер перетекает из одного сосуда в другой после установленной обработки в каждом сосуде. Условия кристаллизации предпочтительно включают использование температуры примерно 100-150°C. Условия твердофазной полимеризации предпочтительно включают температуру примерно 200-232°C, более предпочтительно примерно 215-232°C. Твердофазную полимеризацию можно проводить в течение времени, достаточного для повышения характеристической вязкости до желаемого значения, которое зависит от типа применения. В случае типичного бутылочного применения предпочтительная характеристическая вязкость составляет примерно 0,65-1,0 децилитр/грамм в соответствии с определением по ASTM D-4603-86 при 30°C в смеси фенола с тетрахлорэтаном в массовом соотношении 60/40. Временной интервал, требующийся для достижения указанной вязкости, может составлять примерно 8-21 час.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения формирующий изделие полиэфир может включать повторно используемый полиэфир или материалы, являющиеся производными рециклированного полиэфира, такие как полиэфирные мономеры, катализаторы и олигомеры. Примерами других пленкообразующих полимеров могут служить полиамиды, поликарбонат, PVC и полиолефины, такие как полиэтилен и полипропилен.

Удаляющие кислород составы могут непосредственно добавляться на стадию компаундирования термопластичного полимера или получения расплава, например, в секцию экструзии, после чего расплавленная смесь может непосредственно подаваться на линию производства изделия.

С другой стороны, составы могут компаундироваться в гранулы маточного концентрата, которые можно дополнительно вводить в упаковочные полимеры для дальнейшей переработки в желаемое изделие.

Концентраты в полиэфирных смолах предпочтительно содержат более 20 частей удаляющего кислород состава в расчете на сто частей смолы. Предпочтительными изделиями являются контейнеры, по меньшей мере, одна стенка которых содержит акцепторы кислорода изобретения. Примерами таких стенок также могут служить чашки, мешочки, коробки, бутылки, крышки и оберточные пленки. Растянутые и нерастянутые пленки входят в определение стенок контейнера.

Изобретение также предусматривает получение изделий как с активными, так и пассивными кислородонепроницаемыми свойствами в результате использования комбинации из одного или нескольких пассивных газонепроницаемых слоев и одного или нескольких слоев согласно изобретению. С другой стороны, пассивный барьер и удаляющий кислород состав могут одновременно присутствовать в одном и том же слое.

Для продуктов с длительным сроком хранения удаляющий кислород слой изобретения может использоваться совместно с пассивным газонепроницаемым слоем. С другой стороны, полезно вводить удаляющий кислород состав в стенку контейнера, содержащую полиэфир и до 10 мас.% такого термопластика с высокими барьерными свойствами, как полиамид. В результате улучшаются пассивные и активные барьерные свойства стенки.

Помимо уменьшения сильно окрашенного помутнения после реакции с кислородом удаляющие кислород составы изобретения существенно снижают степень деградации

полимера, измеренную по уменьшению характеристической вязкости (I.V.) ароматических полиэфиров в ходе плавления смол, например предварительных заготовок для бутылей, полученных литьевым формованием, или листа, полученного  
5 экструзией, и пленки. Также было установлено, что потеря характеристической вязкости предварительно сформованной заготовки, приписываемая действию акцептора кислорода, не превышает 60% потери I.V. в отсутствие акцептора.

Потеря I.V. предварительно сформованных образцов, изготовленных с использованием удаляющего кислород состава, на 80% меньше потери I.V. удаляющих  
10 кислород составов со сравнимой способностью к реакции с кислородом (таблица В).

Другое преимущество заявленных акцепторов кислорода, а также полимеров и полученных изделий, в которые они введены, заключается в их устойчивости при хранении, т.е. потери реакционной способности в отсутствие влаги, что позволяет  
15 осуществлять их длительное хранение перед заполнением.

Другой отличительный признак состоит в исключительно высокой скорости поглощения кислорода акцепторами, не введенными в полимеры, которая  
20 значительно выше скорости действия известных акцепторов и которая достигается без использования NaCl или других аналогичных электролитов.

Другой аспект изобретения заключается в плотности контакта окисляемого металла с галогенидом, гидролизуемым в протонном растворителе. Поскольку рассматриваемое соединение осаждают из жидкости, состав присутствует в виде  
25 отдельной частицы, в отличие от сухой смеси, которая может иметь аналогичный состав, но присутствовать совершенно в другой форме. В патенте US 4127503 описывается растворение хлористого натрия, как пример галогенида металла, осажденного на железо из воды.

Согласно рассматриваемому патенту хлористый натрий может быть заменен хлористым алюминием. Вместо растворения хлористый алюминий мгновенно  
30 реагирует с водой, образуя хлористоводородную кислоту. При попадании в воду хлористоводородная кислота реагирует с железом с образованием на поверхности хлорида железа (3). В этом случае хлорид железа реагирует, а не осаждается на частицы железа. Хотя в US-A-4127503 описывается осаждение хлористого алюминия и  
35 железа из воды, в нем не содержится информации о частицах хлористого алюминия и железа и о том, как получить частицу железа при плотном контакте хлористого алюминия с железом.

Как отмечалось выше, преимуществом контейнеров, имеющих, по меньшей мере, светопропускающую стенку, содержащую удаляющие кислород композиции  
40 изобретения, является высокая эффективность удаления кислорода и уникальное свойство уменьшения помутнения частицы при реакции с кислородом в присутствии влаги. Уменьшенное выцветание также характерно для контейнеров со степенью помутнения в коммерчески приемлемых пределах.

Многие полимеры являются прозрачными веществами, однако полимеры,  
45 прозрачные для видимого света, могут стать непрозрачными в результате присутствия добавок, таких как наполнители, акцепторы, стабилизаторы и аналогичные присадки. Потеря прозрачности может быть связана с рассеянием света внутри материала.

Помутнение является мерой степени отклонения света от направления пропускания,  
50 составляющей, по меньшей мере, 2,5°.

Цвет и прозрачность полиэфирного изделия могут наблюдаться визуально и могут количественно определяться на HunterLab ColorQest Spectrometer. В этом приборе применяются обозначения цвета и прозрачности 1976 CIE, a\*, b\* и L\*. Координата a\*

определяет цветовую ось, причем значения с плюсом относятся к красной области цветового спектра, а значения со знаком минус относятся к зеленой области спектра.

Координата  $b^*$  определяет вторую цветовую ось, причем значения с плюсом относятся к желтой области цветового спектра, а значения со знаком минус относятся к голубой области спектра.

Более высокие значения  $L^*$  относятся к более высокой яркости материала.

Как отмечалось выше, в контейнерах, включающих, по меньшей мере, одну стенку, в которую введены акцепторы кислорода согласно изобретению, последние не характеризуются столь сильным выцветанием, как традиционные акцепторы в ходе их старения.

Микроскопическое исследование стенки в ходе старения позволило обнаружить ограниченное число черных точек, однородно распределенных в стенке; площадь стенки, занятая точками, составляет небольшую часть общей площади. В отличие от этого в стенке контейнеров, содержащей известные акцепторы кислорода, визуально наблюдаются отчетливые точки, что связано с сильными выцветами, распределенными по стенке. Кроме этого, традиционные поглотители приобретают желтую/оранжевую окраску. Композиции, перечисленные в примерах, демонстрируют потемнение стенки контейнера, но отсутствие изменения цвета на желтый/оранжевый.

Цветовые параметры стенки контейнера согласно изобретению демонстрируют небольшое уменьшение минус  $a^*$  и плюс  $b^*$  значений по сравнению с  $a^*$  и  $b^*$  величинами для стенки, не содержащей акцепторов, в то время как стенки, в которые введены известные акцепторы кислорода, характеризуются увеличением значений плюс  $a^*$  и плюс  $b^*$ .

Предпочтительные контейнеры со стенками представляют собой вытянутые бутылки толщиной примерно 280-410 мкм и показателем помутнения 20% или менее. Следует отметить, что все боковые стенки бутылей, используемых в примерах, имеют толщину в указанных выше пределах.

Следующие ниже примеры приведены с целью иллюстрации способа получения составов и их свойств и не ограничивают область изобретения. Состав получали осаждением гидролизуемого в протонном растворителе галогенового соединения и/или его аддукта на железный порошок с использованием галогенового соединения, гидролизуемого в протонном растворителе, как такового, или готовя раствор гидролизуемых в протонном растворителе галогеновых соединений в органическом растворителе, практически не содержащем влаги, контактированием жидкости с железом с последующим выпариванием растворителя из твердого вещества. Если необходимо, то такое выпаривание может осуществляться с помощью разнообразных способов, один из которых представляет собой распылительную сушку.

Следует отметить, что при осаждении из растворителя галогенового соединения, гидролизуемого в протонном растворителе, неясно, является ли рассматриваемый материал исходным галогеновым соединением, гидролизуемым в протонном растворителе, которое осаждают на железо, аддуктом или продуктом реакции галогеновых соединений, гидролизуемых в протонном растворителе с органическим растворителем.

В ходе экспериментов наблюдалось протекание слабо экзотермической реакции и образование небольшого количества белых паров, выделяющихся из раствора. Эти пары приводили в контакт с рН индикаторной бумагой с тем, чтобы показать кислотную природу выделяющегося пара. В случае хлористого алюминия эта реакция отмечена во всех литературных источниках. (Например, Aluminum chloride [alias its

reaction product(s) with ethanol] for stabilization of poly(vinyl) chloride, Starnes, William H, Seren, Frantz, and Chung, Haksoo Thomas, Polymer Degradation and Stability 56 (1977), где приводятся литературные ссылки, касающиеся реакции  $AlCl_3$  с этанолом). Анализ  
5 железного порошка показал, что практически весь хлор осажден на железо, что свидетельствует о том, что реакция не имела места. Именно по этой причине  
соединение, гидролизуемое в протонном растворителе, и его аддукты, образующиеся  
при воздействии органического растворителя, считаются частью изобретения. Термин  
10 «аддукты» относится к тем комплексам или реакционным продуктам, которые могут образовываться в ходе реакции.

### Пример 1

Все операции в рассматриваемом примере проводили с целью исключения или  
минимизации наличия кислорода и влаги. 5,0 г  $AlCl_3$  (Aldrich Chemical, 99,9%)

15 взвешивали в продутом азотом пробоотборнике внутри заполненной азотом камеры, снабженной перчатками, после чего ампулу закрывали.

200 г железного порошка (электролитически восстановленный и отожженный материал, -325 меш, -45 мкм) помещали в азотную камеру, снабженную перчатками,  
для дальнейшего добавления к раствору, полученному растворением  $AlCl_3$  в этаноле.

20 Продутую азотом реакционную колбу емкостью 1000 мл, снабженную магнитной мешалкой, заполняли 500 мл этанола (Aldrich, Absolute, >99,5 об.%, ACS реагент), соблюдая меры предосторожности для минимизации воздействия воздуха. Через горло колбы добавляли 5,0 г  $AlCl_3$ . После добавления  $AlCl_3$  горловину колбы немедленно  
25 присоединяли к системе, состоящей из колбы Кляйзена и холодильника. В результате экзотермического растворения  $AlCl_3$  в этаноле выделялось некоторое количество белых паров. В токе азота белые пары переносили в скруббер с NaOH. Хотя смесь перемешивали в течение 15 минут в атмосфере азота, добавленный  $AlCl_3$  полностью  
30 растворялся за 10 минут с образованием прозрачного раствора.

Колбу отсоединяли от устройства из колбы Кляйзена и холодильника, закрывали и переносили в изолированную азотную камеру, снабженную перчатками, где колбу открывали и 200 г железного порошка добавляли в раствор. Этанол удаляли с  
35 помощью роторного испарителя при пониженном давлении (70-75 Торр) и температуре водяной бани 30°C. Удаление этанола прекращали, когда железная смесь приобретала внешний вид влажного песка. Окончательное удаление этанола проводили в колбе (в открытом состоянии), помещенной в вакуумную печь при давлении 10-12 Торр и 30°C в течение 16-18 часов.

40 Сухой твердый продукт в виде покрытой коркой массы встряхивали в колбе с целью его дробления, после чего осторожно растирали с получением свободно текучего порошка, который хранили в сосуде для образцов внутри азотной камеры, снабженной перчатками.

45 Содержание хлора в твердом продукте показало, что практически весь хлор, добавленный в виде  $AlCl_3$ , осажден на железо.

Таблица А демонстрирует эффективную и быструю реакционную способность порошка по отношению к кислороду. Теоретическое поглощение, составляющее 300 см<sup>3</sup>  $O_2$ /г железа, достигалось примерно за 2 дня.

50 Композицию хранили в течение 4 месяцев при комнатной температуре в атмосфере азота. Скорость поглощения кислорода через четыре месяца осталась практически неизменной относительно скорости, измеренной сразу после изготовления.

Композицию примера 1 подвергали термообработке в потоке горячего азота в

течение 30 минут при температурах 150, 200 и 250°C. Хотя в течение времени отмечалось потеря массы, реального влияния на скорость поглощения кислорода не отмечалось.

5 Таблица В демонстрирует свойства контейнера при введении композиции в 52,5 г предварительной формы, из которой получали стенку 2-литровой бутылки из PET (содержащей 2% звеньев изофталевой кислоты).

#### Пример 2

10 Использовали методику примера 1, однако количество  $AlCl_3$ , растворенное в этаноле и осажденное на железо, изменяли на 0,5, 1, 1,5 и 2 мас.% (в расчете на  $AlCl_3$ ) от массы железа. Соответствующие примеры помечены индексами 2A, 2B, 2C и 2D соответственно.

15 Образцы высушенного твердого продукта испытывали на поглощение кислорода через 1, 3, 6 и 8 дней. Результаты, полученные через 1 и 3 дня, представлены в таблице А.

#### Пример 3

20 Повторяли методику примера 1. Единственное отличие состояло в том, что хлористый алюминий (5,0 г, 2,5 мас.%  $AlCl_3$  в расчете на массу железа) добавляли в перемешиваемую суспензию железного порошка (200 г) в этаноле (500 мл) в атмосфере азота. После сушки образец твердого продукта тестировали на скорость поглощения кислорода. Полученные результаты представлены в таблице А.

#### Пример 4

25 Методику примера 1 повторяли, заменяя  $AlCl_3$  на бромистый алюминий (5,0 г, 2,5% мас.  $AlBr_3$  в расчете на массу железа). Полученные результаты приведены в таблице А.

#### Пример 5

30 Методику примера 1 повторяли, используя восстановленное оксидом углерода губчатое железо вместо электролитического железа.

Измеренное поглощение кислорода через 1, 3, 6 и 8 дней составило 120, 240, 280 и 300 мл кислорода/г железо-АI композиции соответственно. Данные, полученные через 1 и 3 дня, представлены в таблице А.

#### Пример 6

35 Методику примера 1 повторяли с использованием других непротонных растворителей, которыми заменяли этанол. Растворители, которыми заменяли этанол, представляли собой метанол, 1-бутанол, 1-гексанол, диэтиловый эфир и этилацетат, которые обозначены индексами 6A, 6B, 6C, 6D и 6E соответственно.

40 Образцы высушенных твердых железных продуктов тестировали на поглощение кислорода в соответствии с методикой, приведенной в разделе «Аналитические методики», и результаты представлены в таблице А.

#### Пример 7

45 Все операции, проводимые в данном примере, предусматривали исключение или минимизацию присутствия кислорода.

50 Раствор хлористого железа ( $FeCl_2$ , 2,68 мас.%  $FeCl_2$  в расчете на массу удаляющего кислород железа составляет 1,50 мас.% хлорида на железе) в этаноле готовили по реакции небольшого стехиометрического избытка железного порошка и водной концентрированной хлористоводородной кислоты, после чего осаждали на кислород-нейтрализующий железный порошок, как подробно изложено ниже.

Электролитический железный порошок (2,38 г), абсолютированный этанол (50 мл) и водный раствор концентрированной хлористоводородной кислоты (8,20 г) вводили

в 1000-мл реакционную колбу (предварительно продутую азотом в течение 10 минут). Реакцию между железом и концентрированной HCl проводили при комнатной температуре в атмосфере азота до прекращения выделения водорода, получая прозрачный раствор с легким зеленым оттенком и небольшое количество непрореагировавшего избыточного железа. Колбу закрывали пробкой и помещали в камеру, заполненную азотом и снабженную перчатками. Внутри камеры с перчатками дополнительное количество абсолютного этанола (450 мл) и железного порошка (200 г) добавляли в исходный раствор. Этанол удаляли из полученной в результате смеси при пониженном давлении (70-75 Торр, температура водяной бани 30°C). Окончательное удаление этанола из твердого материала осуществляли путем помещения открытой колбы на 16 часов в вакуумную печь при температуре 30°C и давлении 10-12 мм Hg. Высушенный твердый продукт дробили внутри камеры, заполненной азотом и снабженной перчатками, соскабливали с колбы и осторожно растирали с получением свободно-текучего порошка и хранили в атмосфере азота до применения. После окончательного удаления этанола твердый продукт тестировали на скорость поглощения кислорода при комнатной температуре с помощью теста, описанного в разделе «Аналитические методики». Полученные результаты представлены в таблице А.

#### **Пример 7А**

Хлористое железо получали и наносили на железный порошок в одну стадию, следуя общей методике, описанной в примере 7. Хлористое железо (2,68 мас.% FeCl<sub>2</sub>, что соответствует 1,50 мас.% хлорида) получали in situ в результате добавления водной концентрированной хлористоводородной кислоты (0,0846 моля HCl) к перемешанной суспензии железного порошка в этаноле (500 мл) в атмосфере азота. Количество используемого железа равно количеству железа, удаляющему кислород (200,00 г), плюс количество железа (2,36 г), необходимое для реакции с концентрированной HCl с образованием желаемого количества хлористого железа. После сушки образец твердого продукта тестировали на скорость поглощения кислорода при комнатной температуре с помощью теста, описанного в разделе «Аналитические методики». Полученные результаты представлены в таблице А.

#### **Пример 7В**

Повторяли методику примера 1 с той лишь разницей, что безводное твердое хлористое железо (7,13 г, 3,57 мас.% в расчете на железо, что соответствует 1,9 мас.% хлорида, Aldrich Chemical # 45094-4) заменяли хлористым алюминием и растворяли в этаноле. Образец высушенного твердого продукта тестировали на скорость поглощения кислорода при комнатной температуре, используя методику, описанную в разделе «Аналитические методики». Полученные результаты приведены в таблице А.

#### **Сравнительный пример 8**

Повторяли методику примера 7 с той разницей, что раствор ацетата железа (2,68 мас.% в расчете на массу железа, удаляющего кислород) в этаноле получали, используя небольшой стехиометрический избыток железного порошка и ледяную уксусную кислоту, после чего раствор наносили на железный порошок, удаляющий кислород. Образец высушенного твердого продукта тестировали на скорость поглощения кислорода при комнатной температуре, используя методику, описанную в разделе «Аналитические методики». Полученные результаты приведены в таблице С.

#### **Сравнительный пример 9**

В атмосфере азота порошок хлористого алюминия добавляли непосредственно в электролитический железный порошок в количестве 2,5% и 10% в расчете на массу

железа, после чего перемешивали в течение двух часов при комнатной температуре на кольцевой мельнице. Полученные образцы обозначали, как 9А и 9В соответственно. Изготавливали 2-литровые бутылки и измеряли свойства их боковых стенок. Данные, касающиеся поглощения кислорода и визуальных наблюдений для образца с концентрацией 2,5%, представлены в таблице С. Помутнение по Hunter для смеси с концентрацией 10%, содержащей 3000 ч/млн железа, составило 53%, что существенно выше коммерчески приемлемых критериев для прозрачных бутылей.

#### **Сравнительный пример 10**

Получали композиции смешиванием железа с NaCl (8 мас.% в расчете на массу железа) и смешиванием железа с NaHSO<sub>4</sub> (10 мас.% в расчете на массу железа, в соответствии с методикой US Patent № 5885481). Смеси готовили добавлением соответствующей соли непосредственно в железный порошок и механического перемешивания смеси в роторной мельнице. Две таких композиции обозначали как 10А и 10В соответственно и готовили из них 2-литровые бутылки, содержащие 40000 ч/млн каждой смеси. Изготовление бутылей проводили смешиванием соответствующей смеси с PET, литьевым формованием с раздувом предварительных заготовок массой 52,5 г и выдуванием из них 2-литровых бутылей. В таблице В приведены значения скорости ускоренного поглощения кислорода при 50°C, помутнения по Hunter и падения характеристической вязкости.

#### **Сравнительный пример 11**

Сухую смесь из 3000 мас.ч/млн железа марки Freshblend™ Scavenger от Multisorb Technologies, Buffalo, New York USA, подвергли литьевому формованию с PET в предварительные заготовки массой 52,5 г, из которых готовили бутылки (см. "Multiple Functionality Sorbents", Calvo, William D. Proceedings of ACTIVEPack Conference, p9 (2003) (анонс коммерческого использования Freshblend™ для полиэфира). Боковую стенку подвергали испытанию на ускоренное поглощение кислорода (0,11 см<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/г полимера/1000 ч/млн Fe). Через три дня делали микрофотоснимок при 50-кратном увеличении и проводили его сравнение с микрофотоснимком 3-го дня из примера 1. Хотя рассматриваемые композиции имели сравнимые значения поглощения кислорода, размер выцветания был значительно меньшим в случае примера 1, составляющего предмет изобретения. Кроме этого, понижение I.V. для примера 11 составило 0,10, что примерно в 5 раз выше, чем в примере 1.

#### **Пример 12 - жидкие галогениды металлов**

Ряд примеров осуществляли с использованием TiCl<sub>4</sub> и SnCl<sub>4</sub> и обозначали как 11А и 11В соответственно. Жидкий галогенид наносили на электролитическое железо, предварительное просеянное до размера -44 микрон. Осаждение осуществляли взаимодействием жидкости с железом и перемешиванием с помощью стеклянных сердечников. В таблице А приведено количество галогенида, добавленного к железу. В каждом случае материал выдерживали в течение ночи в токе азота перед проведением тестов на O<sub>2</sub> с использованием обоих обработанных железных порошков. Ту же методику применяли и в случае электролитического железа, просеянного до -20 микрон и введенного в боковые стенки бутылки. В таблице В приведены данные, касающиеся боковой стенки бутылки.

#### **Пример 13 - жидкие неметаллические галогениды**

В рассматриваемых примерах использовали POCl<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub> и SiCl<sub>4</sub> и обозначали их как 13А, 13В и 13С соответственно. Жидкий галогенид наносили на электролитическое железо, предварительное просеянное до размера -20 микрон. Нанесение осуществляли

взаимодействием жидкости с железом и перемешиванием с помощью стеклянных сердечников. В таблице А приведено количество галогенида, добавленного к железу. В каждом случае материал выдерживали в течение ночи в токе азота перед проведением тестов на  $O_2$  с использованием обоих обработанных железных порошков и вводили в 5  
бутыли, как описано выше.

#### Пример 14 - Металлоорганический галогенид и галогенид алкоголята

В рассматриваемых примерах использовали сложные галогениды. В примере 14А использовали хлористое н-бутилолово (nBTCI) ( $nC_4H_9SnCl_3$ ). nBTCI представляет 10  
собой жидкость и его наносили на -44 микронное электролитически восстановленное железо с использованием способа, описанного в разделах 12 в количестве, указанном в таблице А. В 14В использовали  $Al(OEt)Cl_2$ . Производное алкоголята, используемое в 14В, получали по методике US Patent 5166408 для каталитического раствора А и 15  
в Journal of Organometallic Chemistry, 153 (1978) 281-288.

Этанол/гексановый раствор готовили добавлением 0,2335 г этанола к 5 мл смешанных гексанов. Затем 20 мл смешанных гексанов помещали в колбу емкостью 250 мл и охлаждали до  $4^\circ C$ . К холодным гексанам в 250-мл колбе добавляли 5 мл 1,0М раствора  $EtAlCl_2$  в гексане (Aldrich 25161-5). 5 мл 20  
этанол-гексанового раствора добавляли в 250-мл колбу и давали нагреваться до комнатной температуры. Затем в колбу добавляли 28,38 г -44 микронного электролитического железа. Летучие вещества удаляли методом rotovapping порошка в вакууме. В таблице А приведены данные анализа системы железо/алкоголят, а данные, 25  
касающиеся бутылки представлены в таблице В.

#### Пример 15 - наножелезо

В этих экспериментах использовали различные соединения и методики из предыдущих 14 экспериментов с целью демонстрации способности осаждения жидкости с целью инициирования реакции наножелеза. В примере 15А 30  
использовали 10,0%  $AlCl_3$  на железе, осажденном из этанольного раствора по методикам примеров 1 и 2. В примере 15В использовали 25 мас.% н-бутил  $SnCl_3$ , нанесенного на наноразмерное железо. Материал вводили в боковую стенку бутылки и анализировали на реакционную способность в отношении  $O_2$ . Результаты, 35  
касающиеся боковой стенки бутылки, приведены в таблице В. Следует отметить, что при скорости вращения 3000 об/мин, бутылка, содержащая наножелезо, имеет очень темный цвет и ее непрозрачность делает измерения помутнения бессмысленными.

Наножелезо имеет средний размер частиц около 120 нанометров и этот материал 40  
был получен из Argonide Corporation, Florida USA. Наноразмерное железо получено по методике электровзрыва проволоки и после этого запаковано в стеклянную или пластмассовую бутылку под гексаном или минеральным маслом. Органическую упаковочную среду удаляли с использованием роторного испарителя при комнатной 45  
температуре и давлении 25 дюймов (63,5 см) Hg. Вакуум увеличивали до значения полного вакуума, а температуру повышали до  $30^\circ C$ .

Таблица А				
Пример	Тип	Прореагировавший $O_2$ ( $cm^3 O_2$ /грамм железного порошка)		
		День 1	День 2	День 3
1	2,5% $AlCl_3$ - этанол	272	292	
2А	0,5% $AlCl_3$ - этанол	249		234

5	2B	1,0% AlCl <sub>3</sub> - этанол	274		270
	2C	1,5% AlCl <sub>3</sub> - этанол	276		310
	2D	2,0% AlCl <sub>3</sub> - этанол	272		314
	3	2,5% AlCl <sub>3</sub> - этанол/одна стадия	268	301	
	4	2,5% AlBr <sub>3</sub> - этанол	252		283
	5	2,5% AlCl <sub>3</sub> - этанол, восстановленное СО губчатое железо	120		280
10	6A	2,5% AlCl <sub>3</sub> - метанол	285	293	
	6B	2,5% AlCl <sub>3</sub> - бутанол	278	289	
	6C	2,5% AlCl <sub>3</sub> - гексанол	261	293	
	6D	2,5% AlCl <sub>3</sub> - диэтиловый эфир	260	250	
	6E	2,5% AlCl <sub>3</sub> - этилацетат	262	293	
15	7	1,5% Cl - in situ FeCl <sub>2</sub> /этанол	300		297
	7A	1,5% Cl - in situ FeCl <sub>2</sub> /этанол/одна стадия	298	292	
	7B	1,9% Cl - FeCl <sub>2</sub> /EtOH	276	303	
20	8 Сравнительный	2,68% системы ацетат Fe(II) - этанол	117		189
	12A	2,67 мас.% TiCl <sub>4</sub>	226	253	
	13A	2,87 мас.% POCl <sub>3</sub>	223		301
	13B	3,35 мас.% SOCl <sub>2</sub>	238		290
25	14A	5,29% н-бутил SnCl <sub>3</sub>	41		268
	14B	2,5 мас.% Al(OEt)Cl <sub>2</sub>	217		270

Пример	Состав, ч/млн PET в боковой стенке	Количество O <sub>2</sub> , прореагировавшее за 10 дней см <sup>3</sup> O <sub>2</sub> /г-моль PET/1000 ч/млн Fe	Помутнение по Hunter (%)	Потеря I.V. в ходе литьевого формования	
1	2,5% AlCl <sub>3</sub> - этанол, 3000 ч/млн	0,109	15,69	0,016	
7A	1,5% FeCl <sub>2</sub> - этанол, 3000 ч/млн	0,079	13,96	0,032	
35	10A	8 мас.% NaCl смеси, 4000 ч/млн Fe-NaCl смеси с PET	0,047	38,80	0,081
	10B	10 мас.% NaHSO <sub>4</sub> смеси, 4000 ч/млн Fe	0,085	37,10	0,080
40	12A	3,0 мас.% TiCl <sub>4</sub> , 30000 ч/млн -20 мк Fe	0,096	23,97	-
	13A	3,30 мас.% POCl <sub>3</sub> , 3000 ч/млн -20 мк Fe	0,081	20,98	
	14A	5,29 мас.% н-бутил SnCl <sub>3</sub> -3000 ч/млн -44 мк Fe	0,032	16,72	
45	14B	2,50 мас.% Al(OEt)Cl <sub>2</sub> , 3000 ч/млн, -44 мк Fe	0,090	15,72	0,017
	15A	10,0 мас.% AlCl <sub>3</sub> - этанол, 3000 ч/млн нано-Fe	0,127		
50	15B	25% н-BuSnCl <sub>3</sub> , 3000 ч/млн нано-Fe	0,064		

Пример	Fe композиция	Количество O <sub>2</sub> , прореагировавшее за 3 дня, см <sup>3</sup> O <sub>2</sub> /гмоль PET/1000 ч/млн Fe	Помутнение по Hunter (%)	Потеря I.V. в ходе литьевого формования
9A	2,5 мас.% AlCl <sub>3</sub> - сухая смесь, 3000 ч/млн в PET	0,014	19,84	0,031
1	2,5 мас.% AlCl <sub>3</sub> - этанол, 3000 ч/млн в PET	0,045	15,69	0,016

### Аналитические методики

#### Испытание на поглощение кислорода - порошок железа

Образцы порошка железосодержащих композиций взвешивали в 20 мл ампулах, активировали водой и закатывали. Перед взвешиванием образцов ампулы продували азотом и закрывали. Образцы массой около 10 мг взвешивали с точностью 0,1 мг на весах, находящихся внутри камеры, заполненной азотом и снабженной перчатками, помещали в ампулу и вновь закрывали. Образец активировали в результате открытия ампулы, заполненной железом, осторожного продувания сухим воздухом в течение 30 секунд (пропущенным через колонку с CaSO<sub>4</sub>) и добавления деионизированной воды (4 мкл) с помощью 10-мкл шприца. Пробирки закрывали и начинали отсчет времени. Железные порошки хранили при комнатной температуре (КТ, 18-22°C). Индивидуальные пробирки через определенные промежутки времени анализировали методом газовой хроматографии с целью определения зависимости потребления кислорода в сравнении с контрольным образцом. Каждая временная точка соответствовала среднему из трех измерений.

#### Тест на ускоренное поглощение кислорода - Полимерные образцы

Боковые стенки железосодержащих композиций разрезали на куски определенного размера с помощью шаблона и регистрировали массы образцов боковых стенок (с точностью до 0,01 г). Образцы помещали в ампулы емкостью 20 мл, активировали 2 мл 0,01 М водного раствора уксусной кислоты и герметизировали. Образцы боковых стенок хранили при 50°C. Содержимое отдельных пробирок анализировали методом газовой хроматографии с целью сравнения потребления кислорода с контрольным образцом через определенные промежутки времени. Каждая временная точка соответствовала среднему из трех измерений.

Характеристическую вязкость определяли по методике ASTM D-4603-86 при 30°C в смеси фенола с тетрахлорэтаном в массовом соотношении 60/40.

#### Измерение помутнения по Hunter

Измерения проводили через боковые стенки бутылей. В эксперименте использовали HunterLab ColorQUEST Sphere Spectrofotometer System, снабженную компьютером IBM PS/2 Model 50Z, матричным принтером IBM Proprinter II, классифицированным держателем образцов, а также зеленой, серой и белой калибровочными плитками и светофильтром. В качестве инструмента для измерения цвета и внешних характеристик использовали HunterLab Spectrocolorimeter. Свет от лампы рассеивали с помощью интегрирующей сферы и пропускали через (пропускание) или отражали (коэффициент отражения) от объекта и направляли в линзы. Линзы собирали свет и направляли его на дифракционную решетку, которая распределяла свет по длинам волн его компонентов. Дисперсный свет отражался на кремниевые диоды. Сигналы от диодов проходили через усилитель в конвертер и подвергались обработке с получением данных. Данные по помутнению обрабатывали с помощью программного оборудования. Отношение рассчитанного коэффициента пропускания диффузного света к общему коэффициенту пропускания света,

помноженное на 100, давало значение «% помутнения» (значение, равное 0%, соответствует прозрачному материалу, а 100% - непрозрачному материалу). Образцы, подготовленные для пропускания или отражения, должны быть чистыми и не иметь на поверхности царапин или следов действия абразива. Размер образца должен соответствовать геометрии сферического отверстия, и в случае пропускания размер образца ограничен размером ячейки. Каждый образец исследовали в четырех различных точках, например на боковой стенке бутылки или на репрезентативной площади пленки.

Для измерения толщины боковой стенки бутылки использовали Panametrics Magna-Mike 8000 Hall Effect Thickness Gauge.

#### Формула изобретения

1. Контейнер из пленкообразующего полимера, имеющий, по меньшей мере, одну стенку, содержащую эффективное количество состава, удаляющего кислород, в котором указанный состав, удаляющий кислород, включает частицы железа в качестве окисляемого металла и, по меньшей мере, одно галогеновое соединение, гидролизуемое в протонном растворителе, выбранное из группы, состоящей из  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OEt})\text{Cl}_2$  и *n*-бутил  $\text{SnCl}_3$ , и/или его аддукты, причем указанное галогеновое соединение, гидролизуемое в протонном растворителе, и/или его аддукты осаждают на окисляемый металл из жидкости, практически не содержащей влаги, эффективное количество состава, удаляющего кислород, составляет 100-10000 массовых частей на миллион массовых частей стенки контейнера, пленкообразующий полимер представляет собой ароматический полиэфир или полиэфир/полиамидную смесь, а стенка имеет значение трансмиссионного помутнения по Hunter до 0,04% на мкм стенки контейнера.

2. Контейнер по п.1, в котором указанное галогеновое соединение, гидролизуемое в протонном растворителе, и/или его аддукты осаждаются на окисляемый металл из практически не содержащего влаги раствора, содержащего органический растворитель.

3. Контейнер по п.1 или 2, в котором галогеновое соединение, гидролизуемое в протонном растворителе, осажденное на железо, представляет собой  $\text{AlCl}_3$ .

4. Контейнер по п.3, в котором  $\text{AlCl}_3$  осажден в виде аддукта, полученного в результате взаимодействия  $\text{AlCl}_3$ , по меньшей мере, с одним органическим растворителем.

5. Контейнер по п.1 или 2, в котором галогеновое соединение, гидролизуемое в протонном растворителе, осаждают в виде аддукта, полученного в результате взаимодействия галогенового соединения, гидролизуемого в протонном растворителе, по меньшей мере, с одним непротонным растворителем, в котором, по меньшей мере, один органический растворитель выбирают из группы, состоящей из этанола, метанола, пропанола, бутанола, гексанола, диэтилового эфира или этилацетата.

6. Контейнер по п.1, в котором соль, осажденная на железо, представляет собой  $\text{FeCl}_2$ .

7. Контейнер по п.1, в котором жидкость, практически не содержащая влаги, представляет собой этанол.

8. Контейнер по п.1, в котором  $\text{AlCl}_3$  и/или  $\text{FeCl}_2$  осаждают на железо из раствора, содержащего спирт, выбранный из группы, состоящей из этанола, метанола, изопропанола, бутанола и гексанола.

9. Контейнер по п.1, в котором ароматический полиэфир выбирают из группы, состоящей из полиэтилентерефталата и его сополимеров, причем до 10 мол.% звеньев терефталевой кислоты заменены на звенья изофталевой кислоты и/или нафталиндикарбоновых кислот.

5 10. Контейнер по п.1, представляющий собой вытянутую бутылку.

11. Контейнер по п.10, в котором боковая стенка вытянутой бутылки имеет толщину 280-410 мкм и значение помутнения по Hunter порядка 20% или менее.

10 12. Контейнер по п.1, в котором указанные частицы железа представляют собой частицы со средним диаметром менее 1,0 мкм, а составы на основе железа включают в указанную стенку в количестве до 500 мас. ч. в расчете на миллион массовых частей полимера.

15

20

25

30

35

40

45

50