



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102015860 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 24

(21) 申请号 200980116021. 7

C08K 3/32 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 28

A23L 3/3436 (2006. 01)

(30) 优先权数据

08155727. 4 2008. 05. 06 EP

(56) 对比文件

WO 96/40412 A2, 1996. 12. 19,

CN 101128526 A, 2008. 02. 20,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 11. 03

审查员 段丽斌

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/055124 2009. 04. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02009/135783 EN 2009. 11. 12

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 E·梅诺兹 E·加尔弗里 Y·叶

M·马兹尼

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C08K 3/08 (2006. 01)

C08K 3/16 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

氧清除混合物

(57) 摘要

一种氧清除混合物, 包含:(I) 可氧化金属组分;(II) 选自 KCl 和 CaCl₂ 的电解质组分, 和 (III) 非电解质的酸化组分。

1. 一种氧清除混合物, 包含:
 - (I) 可氧化金属组分,
 - (II) 选自 KCl 和 CaCl_2 的电解质组分, 和
 - (III) 非电解质的酸化组分。
2. 根据权利要求 1 所述的氧清除混合物, 其中可氧化金属选自 Al 、 Mg 、 Zn 、 Cu 、 Fe 、 Sn 、 Co 和 Mn 。
3. 根据权利要求 1 所述的氧清除混合物, 其中可氧化金属为铁。
4. 根据权利要求 1 所述的氧清除混合物, 其中非电解质的酸化组分包含:
 - (IIIa) 碱金属焦磷酸盐或碱土金属焦磷酸盐, 和进一步任选地
 - (IIIb) 碱金属磷酸二氢盐或碱土金属磷酸二氢盐。
5. 根据权利要求 1 所述的氧清除混合物, 进一步包含 (IV) 吸水性粘合剂。
6. 根据权利要求 1 所述的氧清除混合物, 包含:

作为组分 (I) 的铁,

作为组分 (II) 的 KCl 或 CaCl_2 , 和

作为组分 (IIIa) 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 或 $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$;

和进一步任选地作为组分 (IIIb) 的 NaH_2PO_4 、 KH_2PO_4 或 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。
7. 一种组合物, 包含:
 - (A) 聚合物树脂, 和
 - (B) 根据权利要求 1 所述的氧清除混合物,和任选地选自如下的其他添加剂:
 - (C-1) 紫外线吸收剂,
 - (C-2) 抗氧化剂, 和
 - (C-3) 另外的光稳定剂。
8. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中聚合物树脂为烯烃均聚物或共聚物, 聚酰胺均聚物或共聚物, 具有选自对苯二甲酸残基、间苯二甲酸残基、萘二甲酸残基及其混合物的重复单元的聚酯。
9. 一种包含权利要求 7 所述组合物的制品。
10. 根据权利要求 9 所述的制品, 其为膜、片材或层压材料。
11. 根据权利要求 9 所述的制品, 其为共挤出多层膜。
12. 根据权利要求 9 所述的制品, 其为食品包装。
13. 一种母料, 包含:
 - (A) 聚合物树脂, 和
 - (B) 基于聚合物树脂计为 30-150 重量%的根据权利要求 1 所述的氧清除混合物。
14. 权利要求 1 所述的包含组分 (I)-(III) 的混合物在食品包装中作为氧清除剂的用途。

氧清除混合物

[0001] 本发明涉及一种氧清除混合物,包含聚合物树脂和所述氧清除混合物的组合物,包含所述组合物的制品,包含所述氧清除混合物的母料,以及所述氧清除混合物在食品包装中的应用。

[0002] 氧清除混合物描述于例如 US-A-5, 744, 056、US-A-5, 885, 481、US-A-6, 369, 148 和 US-A-6, 586, 514 中。

[0003] 本发明特别涉及一种氧清除混合物,包含:

[0004] (I) 可氧化金属组分,

[0005] (II) 选自 KCl 和 CaCl_2 的电解质组分,和

[0006] (III) 非电解质的酸化组分。

[0007] 可氧化金属例如是 Al、Mg、Zn、Cu、Fe、Sn、Co 或 Mn,优选 Fe。这些金属的合金或共混物,或者这些金属与其他组分的合金或共混物也是适合的。金属颗粒可以是任何形状,如球形、八面体、立方体、棒状、血小板 (platelets) 状等。为了更好地分散在聚合物基体中或为了最佳反应性,它们可以被官能化。然而,优选的金属颗粒不通过与对氧传输不可渗透的聚合的、有机的或有机金属的化合物的特异性结合或相互作用而官能化或稳定化。

[0008] 特别地,可氧化金属颗粒是较大尺寸为 10-1,000 μm 、优选 10-300 μm ,最优选 10-50 μm 的颗粒,以增加可与每单位金属反应的氧气量。

[0009] 非电解质的酸化组分包括各种非电解质的有机和无机酸,以及它们的盐。具体化合物的实例包括无水柠檬酸,柠檬酸单钠盐,硫酸铵,硫酸镁,焦磷酸二氢二钠、也称为焦磷酸钠,偏磷酸钠,三偏磷酸钠,六偏磷酸钠,柠檬酸二钠盐,磷酸铵,硫酸铝,烟酸,硫酸铝铵,磷酸二氢钠和硫酸铝钾。这些物质的组合也可使用。

[0010] 特别优选的非电解质的酸化组分包括作为组分 (IIIa) 的碱金属焦磷酸盐或碱土金属焦磷酸盐,和任选地,另外作为组分 (IIIb) 的碱金属磷酸二氢盐或碱土金属磷酸二氢盐。优选地,每 100 重量份组分 (IIIa),使用至少 1 重量份,特别是 1-10 重量份的组分 (IIIb)。

[0011] 本发明的氧清除混合物的组分是以有效提供氧清除效果的比例存在。优选地,每 100 重量份可氧化金属组分,存在至少 1 重量份的电解质组分加酸化组分,电解质组分与非电解质的酸化组分的重量比为例如 99 : 1-1 : 99,特别是 10 : 90-90 : 10。更优选地,每 100 重量份可氧化金属组分,存在至少约 10 重量份的电解质加非电解质的酸化组分,以促进高效使用后者与氧反应。为了实现氧化效率、低成本和易于加工处理的优势相结合,每 100 份金属组分,20-500 份,尤其是 30-130 份电解质加非电解质的酸化组分是最优选的。

[0012] 根据一个优选的实施方案,氧清除混合物可以另外包含作为组分 (IV) 的吸水性粘合剂以进一步提高可氧化金属的氧化效率。粘合剂可以用于供给额外的水分,从而在促进剂化合物的存在下提高金属的氧化。适用的吸水性粘合剂一般包括吸收至少约 5% 自身重量的水、且为化学惰性的材料。合适的粘合剂实例包括硅藻土,勃姆石,高岭土,膨润土,酸性粘土,活性粘土,沸石,分子筛,滑石,煅烧蛭石,活性炭,石墨,碳黑等。也考虑使用有机粘合剂,实例包括 EP-A-428, 736 公开的各种吸水性聚合物。也可使用这些粘合剂的混合

物。优选的粘合剂是膨润土，高岭土和硅胶。

[0013] 如果存在的话，每 100 份金属，吸水性粘合剂的用量优选为例如 5-100 份。当粘合剂组分以复合到塑料的组合物形式使用时，每 100 份金属，粘合剂用量最优选为 10-50 份，以在负载水平足够低以确保易于加工的情况下提高氧化效率。

[0014] 根据本发明，一种特别优选的氧清除混合物包含：

[0015] 作为组分 (I) 的铁，

[0016] 作为组分 (II) 的 KCl 或 CaCl_2 ，和

[0017] 作为组分 (IIIa) 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 或 $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ；

[0018] 和进一步任选地作为组分 (IIIb) 的 NaH_2PO_4 、 KH_2PO_4 或 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。

[0019] 本发明的另一个实施方案涉及一种组合物，包含：

[0020] (A) 聚合物树脂，

[0021] (B) 上述定义的氧清除混合物和任选地常规添加剂。

[0022] 这些聚合物树脂的实例有：

[0023] 1. 单烯烃和二烯烃的聚合物，例如聚丙烯，聚异丁烯，聚丁-1-烯，聚-4-甲基戊-1-烯，聚乙烯基环己烷，聚异戊二烯或聚丁二烯；以及环烯的聚合物，例如环戊烯或降冰片烯的聚合物；聚乙烯（任选可交联），例如高密度聚乙烯（HDPE），高密度和高分子量聚乙烯（HDPE-HMW），高密度和超高分子量聚乙烯（HDPE-UHMW），中密度聚乙烯（MDPE），低密度聚乙烯（LDPE），线性低密度聚乙烯（LLDPE），（VLDPE）和（ULDPE）。

[0024] 聚烯烃，即前面段落所列举的单烯烃的聚合物，优选聚乙烯和聚丙烯，可通过不同方法，尤其是以下方法制备：

[0025] a) 自由基聚合（通常在高压和高温下）。

[0026] b) 使用催化剂的催化聚合，所述催化剂通常包含一种或多种周期表 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族金属。这些金属通常有一个或多个配体，通常是氧化物，卤化物，醇化物，酯，醚，胺，烷基，烯基和 / 或芳基，其可以是 π -或 σ -共轭。这些金属配合物可以是自由形式或固定在载体上，通常是固定在活性氯化镁、氯化钛（III）、氧化铝和氧化硅上。这些催化剂可溶于或不溶于聚合介质。在聚合过程中，这些催化剂可作为本身使用或者可进一步使用活化剂，通常是烷基金属，金属氢化物，金属烷基卤化物，金属烷基氧化物或烷氧基金属（metal alkyloxanes），所述金属是周期表 Ia、IIa 和 / 或 IIIa 族元素。所述活化剂可方便地以另外的酯，醚，胺或硅醚基团进行改性。这些催化剂体系通常被称为 Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler(-Natta)、TNZ (DuPont)、茂金属或单点催化剂 (SSC)。

[0027] 2. 1) 所述聚合物的混合物，例如聚丙烯和聚异丁烯的混合物，聚丙烯与聚乙烯的混合物（例如 PP/HDPE、PP/LDPE）和不同类型聚乙烯的混合物（例如 LDPE/HDPE）。

[0028] 3. 单烯烃和二烯烃相互的共聚物，或其与其他乙烯基单体的共聚物，例如乙烯 / 丙烯共聚物，线性低密度聚乙烯（LLDPE）及其与低密度聚乙烯（LDPE），丙烯 / 丁-1-烯共聚物，丙烯 / 异丁烯共聚物，乙烯 / 丁-1-烯共聚物，乙烯 / 己烯共聚物，乙烯 / 甲基戊烯共聚物，乙烯 / 庚烯共聚物，乙烯 / 辛烯共聚物，乙烯 / 乙烯基环己烷共聚物，乙烯 / 环烯烃共聚物（例如乙烯 / 降冰片烯，如 COC），乙烯 / 1-烯共聚物，其中 1-烯是原位生成的；丙烯 / 丁二烯共聚物，异丁烯 / 异戊二烯共聚物，乙烯 / 乙烯基环己烯共聚物，乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物，乙烯 / 甲基丙烯酸烷基酯共聚物，乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物或乙烯 / 丙烯酸

共聚物和它们的盐（离聚物），以及乙烯与丙烯和二烯如己二烯、双环戊二烯或乙叉降冰片烯的三元共聚物；以及这些共聚物相互的混合物及其与前面 1) 所述聚合物的混合物，例如聚丙烯 / 乙烯 - 丙烯共聚物，LDPE / 乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)，LDPE / 乙烯 - 丙烯酸共聚物 (EAA)，LLDPE/EVA，LLDPE/EAA 和交替或无规的聚链烯烃 / 一氧化碳共聚物以及它们与其他聚合物如聚酰胺的混合物。

[0029] 4. 烃类树脂（例如 C_5-C_9 ），包括它们的氢化改性物（例如增粘剂）和聚链烯烃与淀粉的混合物。

[0030] 1.)-4.) 的均聚物和共聚物可具有包括间同、等规、半等规或无规的任何立体结构；其中优选无规立构聚合物。立构嵌段聚合物也包括在内。

[0031] 5. 聚苯乙烯，聚（对甲基苯乙烯），聚（ α -甲基苯乙烯）。

[0032] 6. 衍生自乙烯基芳族单体的芳族均聚物和共聚物，所述乙烯基芳族单体包括苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯的所有异构体、特别是对乙烯基甲苯，乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘和乙烯基蒽的所有异构体，以及它们的混合物。均聚物和共聚物可具有包括间同、等规、半等规或无规的任何立体结构；其中优选无规立构聚合物。立构嵌段聚合物也包括在内。

[0033] 6a. 包括上述乙烯基芳族单体和共聚单体的共聚物，所述共聚单体选自乙烯，丙烯，二烯，腈，酸，马来酸酐，马来酰亚胺，乙酸乙烯酯和氯乙烯或丙烯酸衍生物及其混合物，例如苯乙烯 / 丁二烯，苯乙烯 / 丙烯腈，苯乙烯 / 乙烯（共聚体），苯乙烯 / 甲基丙烯酸烷基酯，苯乙烯 / 丁二烯 / 丙烯酸烷基酯，苯乙烯 / 丁二烯 / 甲基丙烯酸烷基酯，苯乙烯 / 马来酸酐，苯乙烯 / 丙烯腈 / 丙烯酸甲酯；高抗冲击苯乙烯共聚物与其他聚合物的混合物，所述其他聚合物如聚丙烯酸酯，二烯聚合物或乙烯 / 丙烯 / 二烯三元共聚物；苯乙烯嵌段共聚物，例如苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯，苯乙烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯，苯乙烯 / 乙烯 / 丁烯 / 苯乙烯或苯乙烯 / 乙烯 / 丙烯 / 苯乙烯。

[0034] 6b. 衍生自 6.) 所述聚合物加氢的氢化芳族聚合物，尤其包括无规立构聚苯乙烯加氢制备的聚环己基乙烯 (PCHE)，经常称为聚乙烯基环己烷 (PVCH)。

[0035] 6c. 衍生自 6a.) 所述聚合物加氢的氢化芳族聚合物。

[0036] 均聚物和共聚物可具有包括间同、等规、半等规或无规的任何立体结构；其中优选无规立构聚合物。立构嵌段聚合物也包括在内。

[0037] 7. 乙烯基芳族单体如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如苯乙烯接枝的聚丁二烯，苯乙烯接枝的聚丁二烯 - 苯乙烯或聚丁二烯 - 丙烯腈共聚物；苯乙烯和丙烯腈（或甲基丙烯腈）接枝的聚丁二烯；苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝的聚丁二烯；苯乙烯和马来酸酐接枝的聚丁二烯；苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺接枝的聚丁二烯；苯乙烯和马来酰亚胺接枝的聚丁二烯；苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯接枝的聚丁二烯；苯乙烯和丙烯腈接枝的乙烯 / 丙烯 / 二烯三元共聚物；苯乙烯和丙烯腈接枝的聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯；苯乙烯和丙烯腈接枝的丙烯酸酯 / 丁二烯共聚物，及其与 6) 中所列共聚物的混合物，例如共聚物混合物，已知如 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物。

[0038] 8. 含卤聚合物，例如聚氯丁二烯，氯化橡胶，氯化或溴化异丁烯 - 异戊二烯共聚物（卤化丁基橡胶），氯化或氯磺化聚乙烯，乙烯和氯乙烯共聚物，环氧氯丙烷的均聚物和共

聚物,尤其是含卤乙烯基化合物的聚合物,例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯及其共聚物如氯乙烯/偏二氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

[0039] 9. 衍生自 α , β -不饱和酸及其衍生物的聚合物,如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯;聚甲基丙烯酸甲酯,聚丙烯酰胺和丙烯酸丁酯冲击改性的聚丙烯腈。

[0040] 10. 9) 所述单体相互的共聚物或其与其他不饱和单体的共聚物,例如丙烯腈/丁二烯共聚物,丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物,丙烯腈/丙烯酸烷氧基烷基酯或丙烯腈/乙烯基卤化物的共聚物或者丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三元共聚物。

[0041] 11. 衍生自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛,如聚乙烯醇,聚乙酸乙烯酯,聚硬脂酸乙烯酯,聚苯甲酸乙烯酯,聚马来酸乙烯酯,聚乙烯醇缩丁醛,聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基三聚氰胺;以及它们与前面 1) 所述烯烃的共聚物。

[0042] 12. 环醚的均聚物和共聚物,如聚亚烷基二醇,聚氧化乙烯,聚氧化丙烯或其与双缩水甘油醚的共聚物。

[0043] 13. 聚缩醛,例如聚甲醛和那些含有氧化乙烯作为共聚单体的聚甲醛;热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

[0044] 14. 聚苯醚和聚苯硫醚,聚苯醚与苯乙烯系聚合物或聚酰胺的混合物。

[0045] 15. 聚氨酯,一方面衍生自羟基封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯,另一方面衍生自脂族或芳族多异氰酸酯,以及它们的前驱体。

[0046] 16. 衍生自二胺和二羧酸和/或衍生自氨基羧酸或相应内酯的聚酰胺和共聚酰胺,例如聚酰胺 4,聚酰胺 6,聚酰胺 6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12,聚酰胺 11,聚酰胺 12,源自间二甲苯二胺和己二酸的芳族聚酰胺;由六亚甲基二胺和间苯二甲酸或/和对苯二甲酸制备的聚酰胺,含有或不含作为改性剂的弹性体,例如聚对苯二甲酰 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺或聚间苯二甲酰间苯二胺;上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚体或化学键合或接枝的弹性体的嵌段共聚物,或其与聚醚如聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的嵌段共聚物;以及 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺;和加工过程缩合的聚酰胺(RIM 聚酰胺体系)。

[0047] 17. 聚脲,聚酰亚胺,聚酰胺-酰亚胺,聚醚酰亚胺,聚酯酰亚胺,聚乙内酰脲(polyhydantoins)和聚苯并咪唑。

[0048] 18. 衍生自二元羧酸和二元醇和/或衍生自羟基羧酸或相应的内酯或交酯的聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸丁二醇酯,聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲酯,聚萘二甲酸亚烷基醇酯和聚羟基苯甲酸酯,以及衍生自羟基封端聚醚的共聚醚酯,和聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。共聚酯可包括但不限于,例如聚琥珀酸/对苯二甲酸丁二醇酯,聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯,聚己二酸/对苯二甲酸四亚甲基酯,聚琥珀酸/己二酸丁二醇酯,聚琥珀酸/碳酸丁二醇酯,聚-3-羟基丁酸/辛酸酯共聚物,聚-3-羟基丁酸/己酸/癸酸酯三元共聚物。此外,脂肪族聚酯可包括但不限于,例如聚(羟基烷酸酯),尤其是聚(丙内酯),聚(丁内酯),聚(新戊内酯),聚(戊内酯)和聚(己内酯),聚琥珀酸乙二醇酯,聚琥珀酸丙二醇酯,聚琥珀酸丁二醇酯,聚琥珀酸六亚甲基酯,聚己二酸乙二醇酯,聚己二酸丙二醇酯,聚己二酸丁二醇酯,聚己二酸六亚甲基酯,聚草酸乙二醇酯,聚草酸丙二醇酯,聚草酸丁二醇酯,聚草酸六亚甲基酯,聚癸二酸乙二醇酯,聚癸二酸丙二醇酯,聚癸二酸

丁二醇酯和聚乳酸 (PLA), 以及聚碳酸酯或 MBS 改性的相应聚酯。术语“聚乳酸 (PLA)”是指优选聚-L-乳酸的均聚物, 及其与其他聚合物的任意共混物或合金; 乳酸或丙交酯与其他单体的共聚物, 所述其他单体如羟基羧酸, 例如乙醇酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、4-羟基戊酸、5-羟基戊酸、6-羟基己酸及其环状物; 术语“乳酸”或“丙交酯”包括 L-乳酸、D-乳酸及其混合物和二聚体, 即 L-乳酸、D-乳酸、间丙交酯及其任意混合物。

[0049] 19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

[0050] 20. 聚酮。

[0051] 21. 聚砜, 聚醚砜和聚醚酮。

[0052] 22. 交联聚合物, 一方面衍生自醛, 另一方面衍生自酚、脲和三聚氰胺, 如苯酚 / 甲醛树脂, 尿素 / 甲醛树脂和三聚氰胺 / 甲醛树脂。

[0053] 23. 干燥和不干燥的醇酸树脂。

[0054] 24. 不饱和聚酯树脂, 衍生自饱和与不饱和二元羧酸与多元醇、作为交联剂的乙烯基化合物、其中含有可燃性低的含卤改性剂的共聚酯。

[0055] 25. 衍生自取代的丙烯酸酯的交联丙烯酸树脂, 例如环氧丙烯酸酯, 聚氨酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

[0056] 26. 用三聚氰胺树脂、脲树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、多异氰酸酯或环氧树脂交联的醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸酯树脂。

[0057] 27. 衍生自脂肪族、脂环族、杂环或芳族缩水甘油化合物的交联环氧树脂, 例如双酚 A 和双酚 F 的缩水甘油醚产物, 其用常规硬化剂如酸酐或胺、在有或没有促进剂的条件下进行交联。

[0058] 28. 天然聚合物, 例如纤维素、橡胶、明胶及其化学修饰的同源衍生物, 如乙酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素, 或纤维素醚如甲基纤维素; 以及松香及其衍生物。

[0059] 29. 上述聚合物的共混物 (多元共混物), 如 PP/EPDM、聚酰胺 / EPDM 或 ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯、POM/热塑性 PUR、PC/热塑性 PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6 和共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

[0060] 30. 天然存在和合成的有机材料, 其是纯单体化合物或这些化合物的混合物, 例如矿物油, 动物和植物脂肪, 油和蜡, 或基于合成酯的油、脂肪和蜡 (如邻苯二甲酸酯、己二酸酯、磷酸酯或偏苯三酸酯) 以及合成酯与矿物油以任意重量比的混合物, 通常是用作纺纱组合物的那些, 以及这些材料的水性乳液。

[0061] 31. 天然或合成橡胶的水性乳液, 例如天然乳胶或羧基化苯乙烯 / 丁二烯共聚物的胶乳。

[0062] 根据本发明一个优选的实施方案, 聚合物树脂是烯烃均聚物或共聚物, 聚酰胺均聚物或共聚物, 具有选自对苯二甲酸残基、间苯二甲酸残基、萘二甲酸残基及其混合物的重复单元的聚酯。

[0063] 根据本发明的一个方面, 本发明有效量的氧清除混合物可以并入其中, 并且可形成层状结构如薄膜、片材或壁结构的前文所列任何合适的聚合物树脂都可作为组合物中的塑料树脂使用。优选使用热塑性和热固性树脂。热塑性聚合物的实例包括聚酰胺如尼龙 6、尼龙 66 和尼龙 612, 线性聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚萘二

甲酸乙二醇酯,支化聚酯,聚苯乙烯系,聚碳酸酯,未取代、取代或官能化烯烃的聚合物如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸、聚乙烯基甲醚、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚(1-己烯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚(1-丁烯)、聚(3-甲基-1-丁烯)、聚(3-苯基-1-丙烯)和聚(乙烯基环己烷)。均聚物和共聚物,与包含一种或多种这些材料的聚合物共混物一样是合适的。热固性树脂如环氧树脂、含油树脂、不饱和聚酯树脂和酚醛树脂也是合适的。

[0064] 特别优选的聚合物是在温度为 20℃、相对湿度为 0% 的条件下测定的透氧系数大于 $2 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{Hg}$ 的热塑性树脂,因为这种树脂相对不昂贵,容易形成包装结构,并且当与本发明的氧清除混合物使用时,可为氧敏感产品提供高度的主动阻隔保护。这些实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚 α -烯烃树脂如高、低和线性低密度聚乙烯和聚丙烯。即使相对低水平的氧清除混合物,如每 100 份树脂 5-15 份氧清除混合物,也可为这些树脂提供高度的隔氧保护。这些优选的树脂中,在其他条件相同的情况下,透氧性增加的顺序为聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚丙烯,高密度聚乙烯,线性低密度聚乙烯和低密度聚乙烯。相应地,对于这些聚合物树脂,在其他条件相同的情况下,氧清除剂的负载量按相同顺序增加以达到指定水平的隔氧效果。

[0065] 在选择与本发明的氧清除混合物使用或复合的热塑性树脂时,残留的抗氧化剂化合物在树脂中的存在会不利于氧气吸收效果。聚合物制造商经常使用酚类抗氧化剂和亚磷酸酯类抗氧化剂,旨在提高树脂以及由此所得制品的热稳定性。这些残留的抗氧化剂化合物的实例包括物质诸如丁基化羟基甲苯,四(亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化-肉桂酸酯)甲烷和三异辛基亚磷酸酯。这些抗氧化剂不能与本发明使用的氧清除剂组分相混淆。一般而言,随着抗氧化剂化合物残留水平的降低,本发明清除剂组合物的氧吸收得到改善。因此,本发明中优选使用(虽然不是必需的)含低水平酚类或亚磷酸酯类抗氧化剂的市售树脂,基于树脂重量优选小于约 1600ppm,最优选小于约 800ppm。具体实例是 Dow Chemical Dowlex 2032(RTM) 线性低密度聚乙烯(LLDPE)、Union Carbide GRSN 7047(RTM) LLDPE、Goodyear PET" Traytuf" 9506m(RTM) 和 Eastman PETG 6763(RTM)。抗氧化剂残留量的测量可采用高压液相色谱法进行。

[0066] 如果需要的话,另外的一种或多种以下常规添加剂可与氧清除剂配制剂组合使用;该列表包括如抗氧化剂,紫外线吸收剂和/或另外的光稳定剂,比如:

[0067] 1. 烷基化单苯酚,例如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚,2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚,2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚,2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚,2,6-二环戊基-4-甲基苯酚,2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚,2,6-二十八烷基-4-甲基苯酚,2,4,6-三环己基苯酚,2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚,侧链是线性或支化的壬基酚如 2,6-二壬基-4-甲基苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烯-1'-基)苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烯-1'-基)苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烯-1'-基)苯酚及其混合物。

[0068] 2. 烷基硫代甲基苯酚,例如 2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚,2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基苯酚,2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基苯酚,2,6-二-十二烷基硫代甲基-4-壬基苯酚。

[0069] 3. 对苯二酚和烷基化对苯二酚,例如 2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚,2,5-二叔丁基对苯二酚,2,5-二叔戊基对苯二酚,2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚,2,6-二叔丁基对苯二酚,2,5-二叔丁基-4-羟基茴香醚,3,5-二叔丁基-4-羟基茴香醚,硬脂酸 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基酯,己二酸二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯。

[0070] 4. 生育酚,例如 α -生育酚, β -生育酚, γ -生育酚, δ -生育酚及其混合物(维生素 E)。

[0071] 5. 羟基化硫代二苯醚,例如 2,2'-硫代二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫代二(4-辛基苯酚)、4,4'-硫代二(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代二(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫代二(3,6-二仲戊基苯酚)、4,4'-二(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫化物。

[0072] 6. 亚烷基双酚,例如 2,2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基二[4-甲基-6-(α -甲基环己基)-苯酚]、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2'-亚甲基二(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基二(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基二(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基二(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基二[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、4,4'-亚甲基二(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基二(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1,1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-二(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基-苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷、二[3,3-二(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸]乙二醇酯、二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊二烯、对苯二酸二[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]酯、1,1-二-(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷、2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷、1,1,5,5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷。

[0073] 7. O-、N- 和 S- 苄基化合物,例如 3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基-二苄基醚、十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸酯、十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基巯基乙酸酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺、二硫代对苯二酸二(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)酯、二(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫化物、异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸酯。

[0074] 8. 羟苄基化丙二酸酯,例如二-十八烷基-2,2-二(3,5-二叔丁基-2-羟苄基)丙二酸酯、二-十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸酯、二-十二烷基巯基乙基-2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)丙二酸酯、二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)丙二酸酯。

[0075] 9. 芳族羟苄基化合物,例如 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,4-二(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)苯酚。

[0076] 10. 三嗪化合物,例如 2,4-二(辛基巯基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二

叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

[0077] 11. 苄基膦酸酯,例如 2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二甲基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二-十八烷基酯、5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸二-十八烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙酯的钙盐。

[0078] 12. 酰基氨基苯酚,例如 4-羟基月桂酰苯胺(lauranilide)、4-羟基硬脂酰苯胺、N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛基酯。

[0079] 13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与一元或多元醇的酯,所述醇为例如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

[0080] 14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与一元或多元醇的酯,所述醇为例如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷、3,9-二[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]-十一烷。

[0081] 15. β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与一元或多元醇的酯,所述醇为例如甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

[0082] 16. 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与一元或多元醇的酯,所述醇为例如甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

[0083] 17. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,例如 N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二胺、N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基丙酰基)三亚甲基二胺、N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)脒、N,N'-二[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酰氧基)乙基]草酰胺(**Naugard®** XL-1,由 Uniroyal 提供)。

[0084] 18. 抗坏血酸(维生素 C)

[0085] 19. 胺抗氧化剂,例如 N,N'-二异丙基-对苯二胺、N,N'-二仲丁基-对苯二胺、N,N'-二(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-二(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、

N, N' - 二 (1- 甲基庚基) - 对苯二胺、N, N' - 二环己基 - 对苯二胺、N, N' - 二苯基 - 对苯二胺、N, N' - 二 (2- 萘基) - 对苯二胺、N- 异丙基 -N' - 苯基 - 对苯二胺、N- (1, 3- 二甲基丁基) -N' - 苯基 - 对苯二胺、N- (1- 甲基庚基) -N' - 苯基 - 对苯二胺、N- 环己基 -N' - 苯基 - 对苯二胺、4- (对甲苯氨磺酰) 二苯胺、N, N' - 二甲基 -N, N' - 二仲丁基 - 对苯二胺、二苯胺、N- 烯丙基二苯胺、4- 异丙氧基二苯胺、N- 苯基 -1- 萘胺、N- (4- 叔辛基苯基) -1- 萘胺、N- 苯基 -2- 萘胺、辛基化二苯胺如 p, p' - 二叔辛基二苯胺、4- 正丁基氨基苯酚、4- 丁酰基氨基苯酚、4- 壬酰基氨基苯酚、4- 月桂酰基氨基苯酚、4- 十八烷酰基氨基苯酚、二 (4- 甲氧基苯基) 胺、2, 6- 二叔丁基 -4- 二甲氨基甲基苯酚、2, 4' - 二氨基二苯基甲烷、4, 4' - 二氨基二苯基甲烷、N, N, N', N' - 四甲基 -4, 4' - 二氨基二苯基甲烷、1, 2- 二 [(2- 甲基苯基) 氨基] 乙烷、1, 2- 二 (苯基氨基) 丙烷、(邻甲苯基) 双胍、二 [4- (1', 3' - 二甲基丁基) 苯基] 胺、叔辛基化 N- 苯基 -1- 萘胺、单 - 和二烷基化叔丁基 / 叔辛基二苯胺的混合物、单 - 和二烷基化壬基二苯胺的混合物、单 - 和二烷基化十二烷基二苯胺的混合物、单 - 和二烷基化异丙基 / 异己基二苯胺的混合物、单 - 和二烷基化叔丁基二苯胺的混合物、2, 3- 二氢 -3, 3- 二甲基 -4H-1, 4- 苯并噻嗪、吩噻嗪、单 - 和二烷基化叔丁基 / 叔辛基吩噻嗪的混合物、单 - 和二烷基化叔辛基吩噻嗪的混合物、N- 烯丙基吩噻嗪、N, N, N', N' - 四苯基 -1, 4- 二氨基丁 -2- 烯。

[0086] 20. 2- (2' - 羟基苯基) 苯并三唑类, 例如 2- (2' - 羟基 -5' - 甲基苯基) 苯并三唑、2- (3', 5' - 二叔丁基 -2' - 羟基苯基) 苯并三唑、2- (5' - 叔丁基 -2' - 羟基苯基) 苯并三唑、2- (2' - 羟基 -5' - (1, 1, 3, 3- 四甲基丁基) 苯基) 苯并三唑、2- (3', 5' - 二叔丁基 -2' - 羟基苯基) -5- 氯 - 苯并三唑、2- (3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - 甲基苯基) -5- 氯 - 苯并三唑、2- (3' - 仲丁基 -5' - 叔丁基 -2' - 羟基苯基) 苯并三唑、2- (2' - 羟基 -4' - 辛氧基苯基) - 苯并三唑、2- (3', 5' - 二叔戊基 -2' - 羟基苯基) - 苯并三唑、2- (3', 5' - 二 (α, α - 二甲基苄基) -2' - 羟基苯基) - 苯并三唑、2- (3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - (2- 辛氧基羰基乙基) 苯基) -5- 氯 - 苯并三唑、2- (3' - 叔丁基 -5' - [2- (2- 乙基己氧基) - 羰基乙基] -2' - 羟基苯基) -5- 氯 - 苯并三唑、2- (3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - (2- 甲氧基羰基乙基) 苯基) -5- 氯 - 苯并三唑、2- (3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - (2- 甲氧基羰基乙基) 苯基) - 苯并三唑、2- (3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - (2- 辛氧基羰基乙基) 苯基) - 苯并三唑、2- (3' - 叔丁基 -5' - [2- (2- 乙基己氧基) - 羰基乙基] -2' - 羟基苯基) - 苯并三唑、2- (3' - 十二烷基 -2' - 羟基 -5' - 甲基苯基) - 苯并三唑、2- (3' - 叔丁基 -2' - 羟基 -5' - (2- 异辛氧基羰基乙基) 苯基) 苯并三唑、2, 2' - 亚甲基 - 二 [4- (1, 1, 3, 3- 四甲基丁基) -6- 苯并三唑 -2- 基苯酚] ; 2- [3' - 叔丁基 -5' - (2- 甲氧基羰基乙基) -2' - 羟基苯基] -2H- 苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物; $\left[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2 \right]_2$, 其中 R = 3' - 叔丁基 -4' - 羟基 -5' -2H- 苯并三唑 -2- 基苯基, 2- [2' - 羟基 -3' - (α, α - 二甲基苄基) -5' - (1, 1, 3, 3- 四甲基丁基) - 苯基] - 苯并三唑; 2- [2' - 羟基 -3' - (1, 1, 3, 3- 四甲基丁基) -5' - (α, α - 二甲基苄基) - 苯基] - 苯并三唑。

[0087] 21. 2- 羟基二苯酮类, 例如 4- 羟基、4- 甲氧基、4- 辛氧基、4- 癸氧基、4- 十二烷氧基、4- 苄氧基、4, 2', 4' - 三羟基和 2' - 羟基 -4, 4' - 二甲氧基衍生物。

[0088] 22. 取代和未取代苯甲酸的酯, 例如水杨酸 4- 叔丁基 - 苯基酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰间苯二酚、二 (4- 叔丁基苯甲酰) 间苯二酚、苯甲酰间苯二酚、3, 5- 二

叔丁基-4-羟基苯甲酸 2,4-二叔丁基苯基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4,6-二叔丁基苯基酯。

[0089] 23. 丙烯酸酯,例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯、 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸异辛酯、 α -甲氧羰基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基-肉桂酸丁酯、 α -甲氧羰基-p-甲氧基肉桂酸甲酯、N-(β -甲氧羰基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶、四(α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸新戊酯)。

[0090] 24. 空间受阻胺,例如二(1-十一烷氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)羧酸酯、二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯、二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟苄基丙二酸二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线型或环状缩合物、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、1,1'-(1,2-乙二基)-二(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)、4-苯甲酰-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-十八烷氧基(stearoxy)-2,2,6,6-四甲基哌啶、二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸酯、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线型或环状缩合物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物、8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、4-十六烷氧基-和 4-十八烷氧基(stearoxy)-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物、1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及 4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物(CAS 注册号[136504-96-6])的缩合物、1,6-己二胺和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及 N,N'-二丁胺和 4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物(CAS 注册号[192268-64-7])、N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4.5]癸烷、7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4.5]癸烷和表氯醇的反应产物、1,1-二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶氧基羰基)-2-(4-甲氧基苄基)乙烯、N,N'-二-甲酰基-N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺、4-甲氧基亚甲基丙二酸与 1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶的二酯、聚[甲基丙基-3-氧-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]硅氧烷、马来酸酐- α -烯烃共聚物与 2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶或 1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶的反应产物、2,4-二[N-(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基

哌啶-4-基)-N-丁氨基]-6-(2-羟基乙基)氨基-1,3,5-三嗪、1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、5-(2-乙基己酰基)-氧基甲基-3,3,5-三甲基-2-吗啉酮, Sanduvor(Clariant;CAS注册号[106917-31-1]、5-(2-乙基己酰基)氧基甲基-3,3,5-三甲基-2-吗啉酮、2,4-二-[(1-环己基氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁氨基]-6-氯-s-三嗪与N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺)的反应产物、1,3,5-三(N-环己基-N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-3-酮-4-基)氨基)-s-三嗪、1,3,5-三(N-环己基-N-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-3-酮-4-基)-氨基)-s-三嗪。

[0091] 25. 草酰胺,例如4,4'-二辛氧基草酰二苯胺、2,2'-二乙氧基草酰二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基草酰二苯胺、2,2'-二-十二烷氧基-5,5'-二叔丁基草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草酰二苯胺、N,N'-二(3-二甲基氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰二苯胺以及其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基草酰二苯胺的混合物、邻-和对-甲氧基-二取代的草酰二苯胺的混合物以及邻-和对-乙氧基-二取代的草酰二苯胺的混合物。

[0092] 26. 2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪类,例如2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-二(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基-苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪、2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-二(4-[2-乙基己氧基]-2-羟基苯基)-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪。

[0093] 当与树脂组合使用时,本发明氧清除混合物的电解质和非电解质的酸化组分以及任选可使用的吸水性粘合剂,例如以颗粒或粉末形式使用。至少290 μm或更小的颗粒尺寸是优选的,以方便氧清除剂热塑性树脂配制剂的熔融加工。为了与形成涂层的热固性树脂一起使用,有利的是采用的颗粒尺寸小于最终涂层的厚度。氧清除混合物可直接以粉末或颗粒形式使用,也可以进行处理,例如采用熔融复合或压实烧结成丸剂,以便进行进一步的处理和使用。可直接将可氧化金属成分、电解质组分、非电解质的酸化组分和任选的吸水性粘合剂的混合物添加到热塑性聚合物的复合或熔融加工操作,如在其挤出区中,其后可以直接将熔融混合物挤出成薄膜或片材或共挤线以获得单层或多层薄膜或片材,其中氧清除混合物量由在挤出生产线的树脂进料区进行组合的上述混合物和树脂比例来确定。另外,可将可氧化金属成分、电解质组分、非电解质的酸化组分和任选的粘合剂的混合物复合到

母料浓缩丸剂,其可进一步转化为包装树脂,用于进一步加工成挤出薄膜或片材,或注射模塑制品如盆、瓶、杯、盘等。

[0094] 可氧化金属、电解质和非电解质的酸化组分和,如果使用的话,任选的粘合剂组分的混合程度可能会影响氧清除混合物的氧吸收性能,更好的混合程度获得更好的性能。在电解质加非电解质的酸化组分与可氧化金属组分比例低以及非电解质的酸化组分与电解质组分比例非常低和非常高的情况下,混合效果可最显著。每 100 重量份金属组分,电解质加非电解质的酸化组分为例如 10 重量份以下;或者不论电解质还是非电解质的酸化组分与其他组分的重量比为小于约 10 : 90 时,氧清除剂组分的混合优选是通过水相淤浆混合,紧接着烘箱干燥并研磨成微小颗粒。在这些比例以下,通过适合于更高比例的技术混合,如高强度粉末混合,如在 Henschel 搅拌机或 Waring 粉末混合器中,或通过低强度混合技术,如在辊或转鼓的容器中,可能导致摄氧量的变化,尤其是当将混合物复合到热塑性树脂并用于熔融加工操作。

[0095] 可能影响本发明氧清除混合物的氧吸收性能的其他因素包括复合所述组合物的制品表面积,表面积越大,通常氧吸收性能越好。吸水性粘合剂中的残留水份量,如果使用的话,也能影响上述性能,粘合剂中水份越多,氧吸收性能越好。然而,粘合剂中应该存在的水份量有实际限量,因为过多的水份量可导致氧清除剂混合物的过早活化以及加工困难和制品不美观。当被复合到热塑性树脂和采用熔融加工技术被用于制品的制造时,树脂的性质也有显著影响。因此,本发明的氧清除混合物与非晶态的和/或可透氧的聚合物如聚烯烃或无定形聚对苯二甲酸乙二醇酯一起使用时,与该组合物与结晶的和/或可阻隔氧的聚合物如结晶的聚对苯二甲酸乙二醇酯和 EVOH 一起使用时相比,发现吸氧量更高。

[0096] 当与热塑性树脂一起使用时,氧清除混合物可直接以有效量并入树脂以提供所需水平的氧清除能力。如此使用时,优选的氧清除剂水平会根据树脂的选择、由树脂制得的制品的结构和制品所需氧清除能力而变化。使用低特性粘度树脂,如低分子量树脂,通常允许清除剂组合物的负载量更高而不损失可加工性。相反,较少量的氧清除剂混合物可方便较高粘度聚合物材料的使用。优选,每 100 重量份树脂,使用至少 0.1 重量份的氧清除混合物。每 100 份树脂负载水平为 200 份以上,一般不会导致吸氧量的增加,并可能妨碍加工和对其其他产品性能产生负面影响。更优选,每 100 份树脂使用负载水平为例如 0.2-150 份,特别是 0.3-50 份或 5-50 份,以获得良好的氧清除性能,同时保持加工性能。对于薄膜和片材的制造,每 100 份树脂负载水平为 0.3-20 份是特别优选的。

[0097] 优选的用于制造包装制品的氧清除剂树脂组合物包含至少一种热塑性树脂和每 100 重量份树脂例如 2-50 重量份或 5-50 重量份氧清除混合物,氧清除混合物包含作为组分 (I) 的铁粉、作为组分 (II) 的 KCl 或 CaCl_2 和作为组分 (IIIa) 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 或 $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 任选地与作为组分 (IIIb) 的 KH_2PO_4 或 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 组合。更优选,每 10 重量份铁例如 30-130 重量份组分 (II) 加组分 (III) (=组分 (IIIa) 加任选组分 (IIIb)) 存在于清除混合物中,组分 (II) 与组分 (III) 的重量比为例如 10 : 90-90 : 10。每 100 份树脂与氧清除剂,也可含有高达例如 50 重量份的吸水性粘合剂。此类特别优选的组合物包含作为树脂的聚丙烯,高、低或线性低密度聚乙烯或聚对苯二甲酸乙二醇酯,每 100 重量份树脂例如 5-30 重量份氧清除剂。优选是每 10 重量份铁,例如 5-100 重量份组分 (II) 和 5-70 重量份组分 (III),每 100 份重量组分 (I)、(II) 和 (III) 例如 0-50 重量份粘合剂。

[0098] 氧清除混合物和树脂可以以非浓缩形式使用,用于清除性片材或薄膜的直接制造(即没有进一步的树脂稀释),而以浓缩物或母料形式使用氧清除组合物和树脂也是有益的。这样使用时,以低材料成本生产浓缩物的能力对相对高负载的清除剂有利,这仍将允许通过如挤压造粒成功地进行熔融混炼。因此,根据本发明的浓缩物组合物优选包含每 100 重量份树脂至少例如 10 重量份氧清除混合物,更优选每 100 份树脂 30-150 份氧清除混合物。适用于所述氧清除浓缩物组合物的树脂包括任意一种上述热塑性聚合物树脂。低熔融粘度树脂便于使用高的清除剂负载量,其通常在成型制品的熔融加工中以足够少的量使用,不致于通常较低分子量的浓缩物树脂对最终产品性能产生负面影响。优选的载体树脂是聚丙烯,高密度、低密度和线性低密度聚乙烯,聚对苯二甲酸乙二醇酯。其中优选的是熔融流动速率为例如 1-40g/10min 的聚丙烯,熔融指数为例如 1-20g/10min 的聚乙烯,在苯酚/三氯乙烷中特性粘度为例如 0.6-1 的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0099] 利用氧清除混合物的各种组分或这些组分的组合以形成两种或更多种浓缩物也在考虑范围,其可以与热塑性树脂组合,制造氧清除产品。使用两种或更多种浓缩物的优点是,可以将电解质和非电解质的酸化组分与可氧化金属分离直至制备成型制品,以保持全部或基本全部的氧清除能力直至实际使用,与其他情形相比,允许清除剂负载量更低。此外,分开的浓缩物使不同浓度的电解质和非电解质的酸化组分和/或吸水性粘合剂与可氧化金属的制备更简便,也能使制造商方便地制定宽范围的可熔融加工树脂组合物,其中氧清除能力可根据最终的具体使用要求进行调整。用于分开的浓缩物的优选组分或组分的组合是:(a) 酸化组分;(b) 可氧化金属组分与吸水性粘合剂组分的组合;和(c) 电解质和非电解质的酸化组分的组合。

[0100] 特别优选的组分浓缩物是包含 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 或 $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和热塑性树脂的组合物。可将上述浓缩物以所需用量在使用热塑性树脂的熔融加工操作中加入,所述热塑性树脂已包含或者将向其中加入其他清除剂组分,例如可氧化金属或其与电解质的组合,以提供增强的氧清除能力。特别优选的是每 100 重量份树脂包含例如 10-150 重量份组分(III)的浓缩物,最优选的树脂是聚丙烯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0101] 因此,本发明进一步的实施方案是一种母料,包含:

[0102] (A) 聚合物树脂,和

[0103] (B) 基于聚合物树脂计为 30-150 重量%的本文所述氧清除混合物。

[0104] 通过喷涂及其类似方法将氧清除混合物复合到罐头的内涂层可用的聚合物树脂通常是热固性树脂,例如环氧树脂、含油树脂、不饱和聚酯树脂或酚醛基材料。

[0105] 本发明另一个实施方案是一种制品,包含一种上述组合物。该制品可以是薄膜、层压材料(如共挤出多层膜)、片材或刚性或柔性包装(如食品包装)。

[0106] 更具体地,生产的这些制品包括至少一层熔融加工层,所述熔融加工层包含上述氧清除混合物。由于本发明氧清除混合物提供了改进的氧化效率,含清除剂层可包含相对低水平的清除剂。本发明的制品非常适合用于柔性或刚性包装结构。对于根据本发明的刚性片材包装,氧清除层的厚度优选不大于例如 2500 μm ,最优选在 50-1300 μm 的范围。对于根据本发明的柔性薄膜包装,氧清除剂层的厚度优选不大于例如 250 μm ,最优选为 10-200 μm 。根据本发明的包装结构可以是薄膜或片材形式,刚性和柔性的,以及容器或器皿壁和衬里如托盘、杯、碗、瓶、袋、包、盒、膜、封口片、罐头涂层和其他包装结构。单层和多

层结构都在考虑范围。

[0107] 本发明的氧清除混合物和树脂在由其制造的制品中提供主动的阻隔性能,可通过任何合适的加工技术熔融制造成具有优异的隔氧性能的包装壁和制品,可避免包括昂贵的气体阻隔薄膜的层,如基于 EVOH、PVDC、金属化聚烯烃或聚酯、铝箔、二氧化硅涂覆的聚烯烃和聚酯等那些薄膜。本发明的氧清除剂制品也提供了改善的可回收性的额外益处。来自氧清除树脂的废料或回收物可容易地再循环到塑料产品而无负面影响。与此相反,回收 EVOH 或 PVDC 气体阻隔膜可能会导致产品质量下降,这是由于气体阻隔性树脂和弥补产品的其他树脂之间发生聚合物相分离和凝胶化。不过,通过在含有一层或多层根据本发明的主动阻隔层的制品中使用一层或多层被动气体阻隔层来提供具有主动和被动氧阻隔性能的制品,特别是为了包装应用,也在考虑范围。因此,对于一些应用,如满足机构用途的食品包装和要求长保质期的其他应用,根据本发明的氧清除层可与被动气体阻隔层或薄膜如基于 EVOH、PVDC、金属化聚烯烃或铝箔的那些组合使用。

[0108] 本发明也优选涉及包含至少一个含有上述氧清除混合物和上述树脂的层的包装壁。应该理解,欲完全封闭一产品的任何包装物或结构都将被视为具有“包装壁”,这里使用的术语,如果包装物包括即或欲介于包装产品和包装外气氛之间的壁或其部分,其所述壁或其部分包括至少一个复合有本发明的氧清除混合物的层。因此,如果当容器被封闭或密封时,本发明的氧清除组合物存在于介于被包装产品与外部环境之间的所述容器的任意壁(或所述壁的部分),那么装入给定产品后欲被密封的碗、袋、衬里、托盘、杯、盒、包、盒、瓶和其他器皿或容器就通过术语“包装壁”覆盖。一个实例是将本发明的氧清除组合物加工进入,或介于,封闭或基本封闭一产品的一层或多层连续的热塑性塑料层。根据本发明的包装壁的另外一个实例是包含本发明氧清除混合物的单层或多层膜用作饮料瓶(即啤酒、葡萄酒、果汁等)的衬里,或包装材料。

[0109] 一种有吸引力的主动阻隔层一般理解为该层中氧化反应动力学速度足够快、层足够厚,以致于大部分渗透到层内的氧气发生反应而不允许大量氧气透过该层。此外,重要的是,在清除剂层消耗掉之前,这个“稳态”条件存在适于最终用途需求的一段时间。本发明以经济上有吸引力的层厚度提供这一稳态,附加优异的清除剂寿命,例如,对于刚性包装片材,小于例如 2500 μm ;对于柔性薄膜,小于例如 250 μm 。对于根据本发明的刚性片材包装,一个有吸引力的清除剂层厚度可为 250–750 μm ;而对于柔性薄膜包装,层厚度为 20–200 μm 是有吸引力的。所述层可以以基于清除剂层的重量为低至例如 2–10 重量%的氧清除剂混合物有效发挥作用。

[0110] 根据本发明,在包装结构制造过程中,需要重点注意只要组合物的水活性不足,本发明的氧清除树脂组合物在与氧的化学反应方面基本上是非活性的。相反,当水活性达到特定水平时,所述组合物对于清除氧变成活性。水活性是这样的活性,在使用之前,在无需特殊步骤而维持低湿度水平的相对干燥环境中本发明的包装制品可以基本保持非活性。但是,一旦包装投入使用,大部分产品将有足够水分活化复合到包装制品壁内的清除剂组合物。

[0111] 为了制备根据本发明的包装壁,使用氧清除树脂配制剂,或者氧清除混合物、或其组分或浓缩物,被复合到或以其他方式组合合适的包装树脂,由此得到的树脂配制剂被加工成片材、薄膜或其他形状的结构。挤出、共挤出、吹塑、注塑和任何其他片材、薄膜或一般

聚合物熔融加工技术都可使用。由氧清除剂组合物得到的片材和薄膜可通过例如涂覆或层压被进一步加工以形成多层片材或薄膜,然后通过例如热压成型操作或其他成型操作成型为所需的包装壁,其中至少一层包含所述氧清除剂。如果需要或必要的话,所述包装壁可经过进一步加工或成型以得到各种主动阻隔用途的包装制品。与采用被动阻隔薄膜提供阻隔性能的常规制品相比,本发明降低了所述阻隔制品的成本。

[0112] 作为优选的制品,本发明提供了一种包装制品,包括壁、或相互连接的壁的组合,其中壁或壁的组合限定容纳产品的可封闭空间,其中壁或壁的组合包括至少一个壁部分,其包括氧清除层,所述氧清除层包含(i) 聚合物树脂,优选热塑性树脂或热固性树脂,最优选选自聚烯烃、聚苯乙烯系和聚酯的热塑性树脂;(ii) 可氧化金属,优选包括至少一种选自 Al、Mg、Zn、Cu、Fe、Sn、Co 或 Mn 的成分,每 100 重量份树脂最优选 0.1-100 重量份铁;(iii) 电解质组分和固体非电解质的酸化组分,其在水存在条件下的 pH 值小于 7,每 10 重量份铁,优选存在例如 5 至约 150 重量份所述组分,非电解质的酸化组分与电解质组分的重量比优选为约 5/95-95/5;和任选地,吸水性粘合剂。

[0113] 根据本发明,一个特别有吸引力的包装结构是一种包装壁,包括以粘结薄层接触方式相互粘附的多个热塑性层,其中至少一层氧清除层粘附于可包含或者不包含氧清除组合物的一个或多个其他层。特别优选,虽然不是必需的,构成包装壁的每一层的主要组分的热塑性树脂是相同的,从而得到“假单层”。这种结构容易回收。

[0114] 采用上述包装壁的包装制品的一个实例是由结晶聚对苯二甲酸乙二醇酯(“C-PET”)制造的两层或三层双重耐热托盘,适于包装单份熟食。在三层结构中,厚度为 250-500 μm 的氧清除层夹在两个厚度为 70-250 μm 的非清除性 C-PET 层之间。所得托盘被认为是“假单层”,因为对于实际回收目的,托盘包含单一的热塑性树脂,即 C-PET。来自这种假单层托盘的废料可以很容易地被回收,因为中间层的清除剂并没有降低可回收性。在 C-PET 托盘中,外部非清除性层通过延缓氧气速度而对阻止氧气传输提供额外的保护,以致于氧气以足够低的速度抵达中间层,大部分进入的氧气可被中间层吸收而没有透过它。任选的内部非清除性层作为额外的氧阻隔屏障,但同时其可透过性足够好以使托盘内部的氧气可通过它进入中间清除层。不是必需使用三层结构。在上述结构中,例如内部 C-PET 层可以被省略。由单一氧清除层形成的托盘也是有吸引力的结构。

[0115] 假单层的概念广泛用于聚合物包装材料,以达到如在假单层 C-PET 托盘中发现的同样的回收益处。例如,由聚丙烯或聚乙烯制成的包装可由包含本发明氧清除组合物的多层包装壁(如薄膜)制成。在两层结构中,清除剂层可作为内层,聚合物的非清除性层作为外层,以提供额外的阻隔性能。夹层结构也是可以的,其中含清除剂树脂如聚乙烯的层,夹在两个非清除性聚乙烯层之间。此外,聚丙烯、聚苯乙烯或其他合适的树脂也可用于所有层。

[0116] 各种模式的回收均可用于根据本发明的包装片材和薄膜的制造过程。例如,对于制造具有清除性和非清除性层的多层片材或薄膜,来自整个多层片材的回收废料可以再循环到片材或薄膜的氧清除层。将多层片材再循环到所有片材的层也是可以的。

[0117] 根据本发明的包装壁和包装制品可包含一层或多层发泡层。任何合适的聚合物发泡技术,如珠发泡(bead foaming)或挤出发泡,均可使用。例如,可得到包装制品,其中发泡树脂层可粘附包含本发明氧清除组合物的固体树脂层,所述发泡树脂层包括例如发泡聚苯

乙烯、发泡聚酯、发泡聚丙烯、发泡聚乙烯或其混合物。另外,发泡层可包含氧清除组合物,或者发泡和非发泡层二者都可包含清除组合物。与氧清除要求相比,所述发泡层厚度通常更受发泡层机械性能要求如刚性和冲击强度的支配。

[0118] 如上所述那些包装结构,可受益于消除昂贵的被动阻隔薄膜的能力。但是,如果要求或需要极长的保质期或增加的氧保护,根据本发明的包装壁可以被制成包括一层或多层的 EVOH、尼龙或 PVDC、或者甚至金属化聚烯烃、金属化聚酯、或铝箔。可被根据本发明的氧清除树脂层改善的另一种被动层是二氧化硅涂覆的聚酯或二氧化硅涂覆的聚烯烃。对于根据本发明的多层包装壁包含不同聚合物组合物的层的情形,可优选使用粘结层如基于乙烯-乙酸乙烯酯共聚物或马来酸化聚乙烯或聚丙烯的粘结层,如果需要的话,本发明的氧清除剂可被并入所述粘结层。用气体阻隔树脂如 EVOH、尼龙或 PVDC 聚合物制备本发明的氧清除组合物以获得兼具主动和被动阻隔性能的薄膜也是可以的。

[0119] 虽然本发明的一个实施方案侧重于将氧清除混合物直接并入容器的壁,但是所述氧清除混合物也可用于包,作为包装制品中的独立封装,目的仅在于吸收顶空氧。

[0120] 本发明的氧清除树脂、包装壁和包装制品的主要应用于易腐食品的包装。例如,使用本发明的包装制品可用于包装牛奶,酸奶,冰淇淋,奶酪;炖肉和汤;肉类制品如热狗,冷盘,鸡肉,牛肉干;单份熟食和附加菜;自制面条和意大利面条酱;调味品如烧烤酱,番茄酱,芥末和蛋黄酱;饮料如果汁,葡萄酒和啤酒;干果和蔬菜;早餐谷物;烘焙食品如面包,饼干,糕点,曲奇饼和松饼;休闲食品如糖果,薯片,奶酪填充零食;花生酱或花生酱和果冻的组合,果酱,和果冻;干燥或新鲜的调味料;以及宠物和动物食品;等等。上述内容并不意欲限制本发明可能的应用。一般来说,本发明可用于提高在氧存在下可发生变质的任何类型产品欲用包装材料的阻隔性能。

[0121] 本发明的氧清除组合物的其他应用还包括金属罐头的内涂层,特别是对氧敏感的食品系列如番茄基材料,婴儿食品以及类似食品。通常,氧清除组合物可与聚合物树脂如热固性的环氧树脂、含油树脂、不饱和聚酯树脂或酚醛基材料以及可通过例如辊涂或喷涂方法应用于金属的材料组合。

[0122] 因此,本发明进一步的实施方案是包含组分 (I)-(III) 的上述混合物作为氧清除剂在食品包装中的应用。

[0123] 本发明氧清除混合物可能的各种应用的综述公开于例如 US-A-5,744,056, US-A-5,885,481, US-A-6,369,148 和 US-A-6,586,514,其作为参考并入本发明。

[0124] 以下实施例更详细地描述本发明。所有百分比和份数都以重量计,除非另有说明。

[0125] 实施例 1 :

[0126] CaCl_2 、 $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 与低密度聚乙烯 (LDPE ;**Dowlex**[®] 640I) 混合,以使 $\text{CaCl}_2/\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的重量比为 1/0.92/0.08, CaCl_2 相对于 LDPE 重量的最终浓度为 1.25%。将相对于 LDPE 重量 2.5% 的普通电解质铁粉 ($< 44 \mu\text{m}$) 加入。将该组合物采用 **OMC**[®] 中试双螺杆挤出机 (型号 EBV 19/25 ;螺杆直径 19mm,比例 1 : 25) 混合。采用 **Formac**[®] 吹塑挤出机 (型号 Lab25 ;螺杆直径 22mm,比例 1 : 25) 制备 50 微米厚的薄膜。

[0127] 实施例 2 :

[0128] KCl 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 KH_2PO_4 与低密度聚乙烯 (LDPE ;**Dowlex**[®] 640I) 混合,以使 $\text{KCl}/\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{KH}_2\text{PO}_4$ 的重量比为 1/0.92/0.08, KCl 相对于 LDPE 重量的最终浓度为 1.25%。将

相对于 LDPE 重量 2.5% 的普通电解质铁粉 ($< 44 \mu\text{m}$) 加入。将该组合物采用 **OMC**[®] 中试双螺杆挤出机 (型号 EBV19/25 ; 螺杆直径 19mm, 比例 1 : 25) 混合。采用 **Formac**[®] 吹塑挤出机 (型号 Lab25 ; 螺杆直径 22mm, 比例 1 : 25) 制备 50 微米厚的薄膜。

[0129] 实施例 3 :

[0130] KCl 、 $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 KH_2PO_4 与低密度聚乙烯 (LDPE ; **Dowlex**[®] 640I) 混合, 以使 $\text{KCl}/\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{KH}_2\text{PO}_4$ 的重量比为 1/0.92/0.08, KCl 相对于 LDPE 重量的最终浓度为 1.25%。将相对于 LDPE 重量 2.5% 的普通电解质铁粉 ($< 44 \mu\text{m}$) 加入。将该组合物采用 **OMC**[®] 中试双螺杆挤出机 (型号 EBV19/25 ; 螺杆直径 19mm, 比例 1 : 25) 混合。采用 **Formac**[®] 吹塑挤出机 (型号 Lab25 ; 螺杆直径 22mm, 比例 1 : 25) 制备 50 微米厚的薄膜。

[0131] 实施例 4 :

[0132] KCl 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 NaH_2PO_4 与低密度聚乙烯 (LDPE ; **Dowlex**[®] 640I) 混合, 以使 $\text{KCl}/\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 的重量比为 1/0.92/0.08, KCl 相对于 LDPE 重量的最终浓度为 2.5%。将相对于 LDPE 重量 5.0% 的普通电解质铁粉 ($< 44 \mu\text{m}$) 加入。将该组合物采用 **OMC**[®] 中试双螺杆挤出机 (型号 EBV19/25 ; 螺杆直径 19mm, 比例 1 : 25) 混合。采用 **Formac**[®] 吹塑挤出机 (型号 Lab25 ; 螺杆直径 22mm, 比例 1 : 25) 制备 50 微米厚的薄膜。

[0133] 实施例 5 :

[0134] CaCl_2 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 NaH_2PO_4 与低密度聚乙烯 (LDPE ; **Dowlex**[®] 640I) 混合, 以使 $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 的重量比为 1/0.92/0.08, CaCl_2 相对于 LDPE 重量的最终浓度为 2.5%。将相对于 LDPE 重量 5.0% 的普通电解质铁粉 ($< 44 \mu\text{m}$) 加入。将该组合物采用 **OMC**[®] 中试双螺杆挤出机 (型号 EBV 19/25 ; 螺杆直径 19mm, 比例 1 : 25) 混合。采用 **Formac**[®] 吹塑挤出机 (型号 Lab25 ; 螺杆直径 22mm, 比例 1 : 25) 制备 50 微米厚的薄膜。

[0135] 实施例 6 :

[0136] KCl 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 NaH_2PO_4 与低密度聚乙烯 (LDPE ; **Dowlex**[®] 640I) 混合, 以使 $\text{KCl}/\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 的重量比为 1/0.92/0.08, KCl 相对于 LDPE 重量的最终浓度为 1.25%。将相对于 LDPE 重量 2.5% 的普通电解质铁粉 ($< 44 \mu\text{m}$) 加入。将该组合物采用 **OMC**[®] 中试双螺杆挤出机 (型号 EBV19/25 ; 螺杆直径 19mm, 比例 1 : 25) 混合。采用 **Formac**[®] 吹塑挤出机 (型号 Lab25 ; 螺杆直径 22mm, 比例 1 : 25) 制备 50 微米厚的薄膜。

[0137] 实施例 7 :

[0138] CaCl_2 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 NaH_2PO_4 与低密度聚乙烯 (LDPE ; **Dowlex**[®] 640I) 混合, 以使 $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 的重量比为 1/0.92/0.08, CaCl_2 相对于 LDPE 重量的最终浓度为 1.25%。将相对于 LDPE 重量 2.5% 的普通电解质铁粉 ($< 44 \mu\text{m}$) 加入。将该组合物采用 **OMC**[®] 中试双螺杆挤出机 (型号 EBV 19/25 ; 螺杆直径 19mm, 比例 1 : 25) 混合。采用 **Formac**[®] 吹塑挤出机 (型号 Lab25 ; 螺杆直径 22mm, 比例 1 : 25) 制备 50 微米厚的薄膜。

[0139] 实施例 A :

[0140] 将几等份根据实施例 1-5 的薄膜在 500ml 密封烧瓶中暴露于空气 (20.7% O_2), 密封烧瓶带有隔膜, 其允许使用注射器间隔一段时间将部分内部气氛抽出用于分析, 存在包含在烧瓶内小瓶中的 15ml 水。氧浓度测量采用 **Mocon**[®] Pac Check 450 顶空分析仪在 28

天内进行。被测样品中实际铁浓度最终采用 ICP-OES(电感耦合等离子体-发射光谱仪; Perkin **Elmer**[®] Optima Series 4200DV) 进行测定。以 ml O₂/g Fe 为单位的结果列于表 1 中。

[0141] 表 1: 28 天后测定的 LDPE 薄膜的平均氧清除剂活性 (ml O₂/g Fe)。

[0142]

	28 天后的平均值 ml O ₂ /g Fe *
实施例 1	123
实施例 2	122
实施例 3	77
实施例 4	149
实施例 5	98
实施例 6	117
实施例 7	99

[0143] *) 所期望的是高值。

[0144] 测试样品的吸氧量由密封玻璃容器顶空氧气浓度的变化来确定。测试容器的顶空体积为约 500ml 且包含大气, 因而约 100ml 氧气可与铁颗粒反应。

[0145] 摄氧方法的详细描述:

[0146] 测量薄膜厚度, 并称取 4.00 克 (±0.01 克) 薄膜。将挤出膜折叠, 放入洁净的 500ml 密封玻璃容器内。将一个盛有 15ml 去离子水的小瓶放入, 以在玻璃容器内产生 100% 的相对湿度。

[0147] 采用 Mocon 氧气分析仪测试并记录第 0 天环境空气中的含氧量 (即等于密封玻璃容器中初始含氧量)。

[0148] 装有测试薄膜和小水瓶的玻璃容器在 22°C (通常为室温) 下储存 28 天。

[0149] 采用 Mocon 氧气分析仪测试并记录第 28 天密封玻璃容器中的含氧量。

[0150] 基于所测的密封玻璃容器中残余氧浓度, 每克氧清除剂所吸收氧气的体积通过以下公式进行计算。

[0151] 吸氧量 (cc/g) = $\{(\% O_2)_i - (\% O_2)_f\} \times 0.01 \times V_j / (W_F \times W_S / W_B)$

[0152] 其中:

[0153] $(\% O_2)_i$ 密封玻璃容器中的初始氧浓度 (%)

[0154] $(\% O_2)_f$ 在测试当天密封玻璃容器中的氧浓度 (%)

[0155] 0.01: 转换因子

[0156] V_j : 密封玻璃容器的自由空气体积 (cc) (密封玻璃容器总体积减去小瓶和薄膜所占空间, 一般为 440cc)

[0157] W_F : 放入玻璃容器中的薄膜重量 (g) (一般为 4.0g)

[0158] W_s : 用于制造共混物的氧清除剂重量 (g)

[0159] W_b : 共混物总重量 (g)

[0160] 比较例:

[0161] 由 US-A-5,744,056 已知的氧清除剂混合物:

[0162] Fe、NaCl、 $Na_2H_2P_2O_7$ 加 NaH_2PO_4 。

[0163] NaCl、 $Na_2H_2P_2O_7$ 和 NaH_2PO_4 与低密度聚乙烯 (**Dowlex**[®] 640I) 混合, 以使 NaCl/ $Na_2H_2P_2O_7$ / NaH_2PO_4 的重量比为 1/0.92/0.08, NaCl 相对于 LDPE 重量的最终浓度为 1.25%。将相对于 LDPE 重量 2.5% 的普通电解质铁粉 ($< 44 \mu m$) 加入。将该组合物采用 **OMC**[®] 中试双螺杆挤出机 (型号 EBV 19/25; 螺杆直径 19mm, 比例 1 : 25) 混合。采用 **Formac**[®] 吹塑挤出机 (型号 Lab25; 螺杆直径 22mm, 比例 1 : 25) 制备 50 微米厚的薄膜。将薄膜以实施例 A 所描述的方法进行测试。所测结果与本发明实施例 1-3、6 和 7 的薄膜测试结果一起示于表 2 中。

[0164] 表 2: 28 天后测定的 LDPE 薄膜的平均氧清除剂活性 (ml O_2 /g Fe *)。

[0165]

	28 天后平均值 ml O_2 /g Fe *)
由 US-A-5,744,056 已知的氧清除剂混合物 Fe、NaCl、 $Na_2H_2P_2O_7$ 加 NaH_2PO_4	43
根据本发明的氧清除剂混合物:	
实施例 1: Fe、 $CaCl_2$ 、 $CaH_2P_2O_7$ 加 $Ca(H_2PO_4)_2$	123
实施例 2: Fe、KCl、 $Na_2H_2P_2O_7$ 加 KH_2PO_4	122
实施例 3: Fe、KCl、 $CaH_2P_2O_7$ 加 KH_2PO_4	77
实施例 6: Fe、KCl、 $Na_2H_2P_2O_7$ 加 NaH_2PO_4	117
实施例 7: Fe、 $CaCl_2$ 、 $Na_2H_2P_2O_7$ 加 NaH_2PO_4	99

[0166] *) 所期望的是高值。