

發明專利說明書

200413508

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92128295

※ 申請日期： 921013 ※IPC 分類： C09K3/0

壹、發明名稱：(中文/英文)

藉添加活性清除劑密封瓶以清除乙醛

ACETALDEHYDE SCAVENGING BY ADDITION OF ACTIVE
SCAVENGERS TO BOTTLE CLOSURES

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商伊士曼化學公司

EASTMAN CHEMICAL COMPANY

代表人：(中文/英文)

伯納 J. 葛雷夫 二世

BERNARD J. GRAVES, JR.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國田納西州金斯普特市北伊士曼路 100 號

100 NORTH EASTMAN ROAD, KINGSPORT, TENNESSEE 37660,
U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 艾爾 艾德蒙森 豪威爾, 二世

EARL EDMONDSON HOWELL, JR.

2. 詹姆斯 亞倫 波那西, 二世

JAMES ALLEN PONASIK, JR.

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國田納西州金斯普特市第 511 號郵政信箱

P. O. BOX 511, KINGSPORT, TENNESSEE 37662, U.S.A.

2. 美國田納西州金斯普特市第 1972 號郵政信箱

P. O. BOX 1972, KINGSPORT, TENNESSEE 37660, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1.-2. 均美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家(地區)申請專利：

1.美國；2003年01月29日；10/353,411

2.

3.

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2003年01月29日；10/353,411

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於在聚對酞酸伸乙酯包裝中含乙醛清除劑之組合物，而且更特定言之，關於含乙醛清除劑之聚對酞酸伸乙酯包裝密封件。

【先前技術】

用於蒸餾水與碳酸水之聚酯容器市場在過去數年來已經歷意料外之成長。這些市場之首選材料漸為聚對酞酸伸乙酯(PET)，其組合優良之機械及光學性質。不幸地，PET含可測量含量之殘餘乙醛(AA)，其係因聚合物在合成及處理時之熱降解而產生。在作為原料之一之含乙二醇聚酯熔化時，發生分解反應而產生乙醛(AA)。形成之乙醛量為聚合物保持熔化之溫度及時間、用於製造方法中之聚合觸媒及安定劑、聚合物之分子量、聚合物之端基濃度、用以形成最終包裝之方法、及方法變數(如溫度、剪切速率、停留時間等)之函數。一部份產生之AA仍留在驟冷聚合物/包裝中，而且可自容器壁移動及穿越進入包裝之內容物。雖然AA為用於許多種食物及飲料之天然發生調味劑，消費者可能在某些食物及飲料中發現異味。

例如，AA可產生之水果味在消費者預期為「清淨」味道之瓶裝水中可能被視為不當。AA在水中之味道臨界值為10至20十億份點範圍，而使瓶需為1至2百萬份點之AA濃度。隨時間經過，殘餘AA瀝濾至水中，使產品產生不當之味道及氣味。因此，已進行大量製造具較低AA含量之PET之作

業並不令人驚訝。

控制PET包裝中之AA產生之嚐試已集中在影響聚對酞酸伸乙酯之熔化相聚合、或製造適合吹塑或熱形成之預成型品之注射模塑階段之製造方法修改，或聚酯聚合物主幹修改，或經由藉由在熔化物中摻合清除添加劑與樹脂而將各種AA清除劑加入聚酯組合物、或藉由注射模塑時之球粒/球粒摻合在AA移動至產物中之前自聚合物清除AA，而修改組合物。

這些努力已達成某種程度之成功，但是仍有一些AA產生之問題。例如，儘管調配在熔化相產生低AA之聚酯聚合物主幹，及在熔化相聚合步驟或在注射模塑階段中加入適當之AA清除劑，及在熔化相聚合步驟中使用適於使AA產生最少之方法控制，最適合減少製造預成型品之循環時間之方法條件亦導致少量額外乙醛之形成，及殘留量之乙醛無法因將清除劑加入聚合物而清除。容器壁中形成之額外乙醛及殘留乙醛可隨時間經過自聚合物外移至包裝中所含內容物上方之蒸氣空間中。蒸氣空間中之少量乙醛，例如，5至250 ppb之範圍，可影響某些飲料(包括水)之味道。包裝樹脂中之AA清除劑添加含量不足以有效地排除樹脂中之所有乙醛，造成少量乙醛隨時間經過移動至容器之蒸氣空間及其內容物中。

因此，仍有進一步減少包裝中乙醛含量之需求。因為移動至包裝中之乙醛在包裝內容物與液體上方之蒸氣空間之間達成平衡濃度分布，自蒸氣空間清除乙醛提供在製造包

裝繼而充填後自容器去除乙醛之機會。自容器蒸氣空間清除乙醛立刻在包裝內容物與容器蒸氣空間之間造成乙醛濃度之再平衡。以此方式，最後可去除幾乎所有自容器壁移動至包裝蒸氣空間或其內容物中之乙醛。

【發明內容】

已發現來自PET樹脂之AA產生不僅可藉對熔化與注射模塑階段之方法修改、及藉由將AA清除添加劑加入最終形成包裝之聚合物而控制，包裝中之乙醛含量亦可藉由在AA自PET容器壁移動時減少所形成包裝之蒸氣空間中之AA含量而控制。

因此，提供一種用於容納流體用聚對酞酸伸乙酯容器之有螺紋密封件，該密封件包含聚合物及在密封條件下有效地與乙醛反應之乙醛清除劑。密封條件為有效地使密封件將容器主體密封之條件。

亦提供一種聚對酞酸伸乙酯包裝，其包含流體用聚對酞酸伸乙酯容器及有螺紋密封件，該密封件包含聚合物、及範圍為25 ppm至10重量%之量之在密封條件下有效地與乙醛反應之化合物。

亦提供一種用於聚對酞酸伸乙酯容器之密封件，該密封件包含具有直接接觸容器中流體上方之蒸氣空間而配置之蒸氣表面之內墊，該內墊包含在密封條件下有效地與乙醛反應之化合物，其包含聚環氧烷胺；聚醯胺基胺；聚醯胺；聚酯醯胺；鄰胺苯甲酸；鄰胺苯甲醯胺；柳醯胺；柳苯胺；鄰伸苯二胺；3,4-二胺基苯甲酸；鄰氫硫基苯甲醯胺；

4,5-二羥基-2,7-二萘磺酸；二脲；2-胺基-2-甲基-1,3-丙二醇；苯胺；1-胺基-2-吡啶；含活性硫氫原子之硫醇；活性碳；氧化鋁；氧化矽；胺官能化氧化矽；滑石；沸石；或含第一、第二或第三胺基、及羧酸、酚醯胺、酯、或硫醇基之多官能基有機物種，其中至少之一可在聚合物主幹上反應且其一可與乙醛反應。

進一步提供一種包裝，其包含含流體之聚對酞酸伸乙酯瓶、密封件、及接觸密封件且在流體上方之蒸氣空間，該密封件包含在密封條件下有效地與乙醛反應之化合物。

亦提供一種包裝，其包含含流體之聚對酞酸伸乙酯瓶、在流體上方之蒸氣空間、具有面對蒸氣空間之內表面之密封件、及配置於密封件內表面之內墊，該內墊包含在密封條件下有效地與乙醛反應之化合物。

本發明亦包含一種減少位於密封件與聚對酞酸伸乙酯容器內所含內容物間之蒸氣空間中乙醛含量之方法，其包含以包含有效地與蒸氣空間中之乙醛反應之化合物之密封件密封聚對酞酸伸乙酯容器。

在本發明之進一步態樣中，提供一種密封件，其包含聚合物及乙醛清除劑，此清除劑包含多胺、聚醯胺、或具活性胺氫之聚醯胺基胺化合物、具活性硫氫之化合物、具活性羥基氫之化合物、碳、氧化矽、氧化鋁、沸石等。亦提供一種包含這些材料之內墊，及含流體、流體上方之蒸氣空間、及在作為塗層之塑膠密封聚合物內或在內墊中包含這些化合物之密封件之瓶。

【實施方式】

本發明詳述一種自包裝食物或飲料之蒸氣空間清除醛(如乙醛)之強效方法，其使用一種與樹脂端基數量、用於製造包裝主體之處理條件無關，而且不影響聚酯容器之外觀或性能之方法。

大部份聚酯包裝溶液涉及兩種主要成分：可密封容器主體、及密封件(或蓋子)。此密封件一般由PET以外之聚合物製造；雖然無需必然如此。密封件組合物通常為熱塑性聚合物，而且選自聚乙烯、聚丙烯、聚(氯乙烯)聚合物、乙烯與乙烯酯之共聚物(如聚乙烯乙酸乙烯酯("EVA"))、乙烯乙炔醇、聚酯聚合物與共聚物(特別是聚對酞酸伸乙酯)、及烯烴均聚物與共聚物、聚胺甲酸乙酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚酮、聚芳化物等。大部份密封件為塑膠螺旋有螺紋蓋，而且其中大部份為注射模塑。此密封件須可對容器主體提供密封接觸以防止瓶頂之蒸氣散逸。提供密封包裝對於保持碳酸化及使內容物保持衛生特別重要。

此容器可以不同形狀物件之形式提供。適合之容器包括硬塑膠容器，如果汁容器、碳酸化軟性飲料容器、水瓶、及任何其他型式之流體容器；可密封熱形成盤、及撓性可密封袋。此包裝之形狀及包裝材料之本性並無限制，所以用於容器主體之材料可為產生或可使醛移出塑膠之塑膠型式，及此包裝適合以密封件密封。

較佳為，此容器包含聚酯，而且更佳為聚對酞酸伸乙酯組合物(PET)或聚萘甲酸伸乙酯(PEN)。亦可使用PET與PEN

之共聚酯及摻合物。亦可使用包含至少一層PET之多層容器。

適合之聚酯在此技藝為已知的，而且可由芳族二羧酸、二羧酸之酯、二羧酸酯之酐、二醇、及其混合物形成。適合之部份芳族聚酯係由包含以下之重複單位形成：對酞酸、對酞酸二甲酯、異酞酸、異酞酸二甲酯、2,6-萘二羧酸二甲酯、2,6-萘二羧酸、1,2-、1,3-與1,4-伸苯二氧基二乙酸、乙二醇、二乙二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,4-丁二醇、及其混合物。在此使用之名詞「得自二羧酸之重複單位」包括得自該羧酸之酯與酐之重複單位。

較佳之聚酯包含含以下之重複單位：對酞酸、對酞酸二甲酯、異酞酸、異酞酸二甲酯、2,6-萘二羧酸二甲酯、及其混合物。更佳為，用於容器主體之聚酯在二羧酸成分中包含至少約50莫耳%，而且最佳為至少約70莫耳%，而且最佳為至少約85莫耳%之對酞酸。在最佳具體實施例中，PET聚酯包含至少約90莫耳%之對酞酸或對酞酸二甲酯，及至少約90莫耳%之乙二醇殘基。

聚酯之二羧酸成分可視情況地以多約50莫耳%之一或多種對酞酸以外之不同羧酸、或適合之合成等致物(如對酞酸二甲酯)修改。此種另外之二羧酸包括芳族二羧酸(較佳為具有8至14個碳原子)、脂族二羧酸(較佳為具有4至12個碳原子)、或環脂族二羧酸(較佳為具有8至12個碳原子)。對酞酸所含之二羧酸之實例為：酞酸、異酞酸、萘二羧酸(包括但不限於2,6-異構物)、環己烷二羧酸、環己烷二乙酸、二苯基-4,4'-二羧酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二

酸等。萘-2,6-二羧酸所含之二羧酸之實例為酞酸、對酞酸、異酞酸、萘二羧酸之其他異構物、環己烷二羧酸、環己烷二乙酸、二苯基-4,4'-二羧酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等。聚酯可由二或更多種以上之二羧酸製備。

應了解，名詞「二羧酸」包括使用這些酸之對應酸酐、酯、及酸氯。

此外，聚酯成分可視情況地經至多約15莫耳%之一或多種乙二醇以外之二醇修改。此額外之二醇包括環脂族二醇(較佳為具有6至20個碳原子)或脂族二醇(較佳為具有3至20個碳原子)。此種乙二醇所含之二醇之實例為：二乙二醇、三乙二醇、1,4-環己烷二甲醇、丙-1,3-二醇、丁-1,2-二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6-二醇、3-甲基戊二醇-(2,4)、2-甲基戊二醇-(1,4)、2,2,4-三甲基戊二醇-(1,3)、2-乙基己二醇-(1,3)、2,2-二乙基丙二醇-(1,3)、己二醇-(1,3)、1,4-二-(羥基乙氧基)-苯、2,2-貳-(4-羥基環己基)-丙烷、2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基環丁烷、2,2-貳-(3-羥基乙氧基苯基)-丙烷、及2,2-貳-(4-羥基丙氧基苯基)-丙烷。聚酯可由二或更多種以上之二醇製備。

聚對酞酸伸乙酯樹脂亦可含少量三官能基或四官能基共單體，如偏苯三甲酸酐、三羥甲基丙烷、1,2,4,5-苯四甲酸二酐、異戊四醇、及此技藝已知形成多酸或多醇之其他聚酯。

本發明之聚對酞酸伸乙酯為主聚酯可藉此技藝已知之習

知多縮合步驟製備。此方法包括直接縮合二羧酸與二醇，或藉由使用二羧酸二烷酯之酯交換。例如，在觸媒存在下，在高溫將如對酞酸二甲酯之對酞酸二烷酯與二醇酯交換。此聚酯亦可接受固態聚合方法。PEN聚酯亦可藉已知之多縮合步驟製備。

在以聚合物溶於包含60重量%酚與40重量% 1,1,2,2-四氯乙烷之混合物之溶液測量時，作為容器主體聚合物之聚酯具有約0.55至約1.5 dL/克，較佳為0.65至約1.1 dL/克之ItV。

此乙醛清除劑可摻合至容器之密封材料中，其可加入內墊材料中，其可如塗層沈積於密封件之內表面上，或者其可層壓於密封件面對蒸氣空間之內表面上。如果需要，亦可將此清除劑置於瓶蓋與內墊間作為分離層。在清除劑層配置於密封件內表面與內墊間之情形，在此情形內墊應可使乙醛或欲清除之任何其他醛物種穿透。此外，對於所使用內墊材料之本性並無限制。

內墊一般用以對容器主體提供緊密密封，以防止氣體進出包裝內容物之交換。許多種內墊可因低溫施熱而可自我熔接。此內墊亦可含防結塊與防霧化添加劑，及氧清除劑。廣泛範圍之材料可作為內墊。可作為內墊使用之聚合物之實例可選自用以製造密封件之適合材料，即，熱塑性聚合物，如具有5-20%: 1%之乙酸乙烯酯/乙烯重量比例之乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、PVC、聚胺甲酸乙酯、PET、及聚烯烴，如聚乙烯，在需要密封力之處，其包括具有範圍為約0.915-0.925之密度之分支或不分支LDPE、具有範圍為約

0.920-0.924之密度之LLDPE、及具有低於約0.910之密度之非常低密度聚乙烯，或在密封力不為重要參數之處為具有範圍為約0.94至0.96克/cc之密度之HDPE；聚丙烯之均聚物或聚丙烯與乙烯之共聚物，其具有3-10重量%之乙烯含量；丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯聚合物，其得自如乙烯(甲基)丙烯酸、乙烯丙烯酸、與乙烯丙烯酸正丁酯之化合物，及其鹽。較佳為使用隨時間經過不產生乙醛之聚合物材料，以使內墊或密封件所需之清除劑之量最少。

在一個具體實施例中，提供接觸聚對酞酸伸乙酯包裝用密封件之內墊。內墊之一個表面接觸密封件之內表面，而內墊之另一個表面(蒸氣表面)配置於且面對容器中流體上方之蒸氣空間。含清除化合物之內墊材料在其蒸氣表面上直接接觸蒸氣空間，表示在此具體實施例中，乙醛不需穿透中間層而接觸含清除劑之內墊，因為在蒸氣空間與內墊之間無聚合物層或其他屏障，內墊直接接觸蒸氣空間。

在此具體實施例中，清除劑係加入內墊聚合物中或塗覆於內墊聚合物上，較佳為加入內墊聚合物中。內墊中清除劑之存在可由於摻合清除劑與內墊聚合物，或藉由預先反應清除劑與內墊聚合物，或藉由在聚合內墊聚合物時共聚清除劑與內墊聚合物，使得清除劑反應至聚合物主幹中或接枝於內墊聚合物主幹上而造成。在此具體實施例中，清除劑在密封條件下與含於蒸氣空間中之乙醛反應。密封條件為密封件有效地將容器主體密封之條件。

較佳之包裝為瓶，而且特別是含流體(如水)之聚對酞酸伸

乙酯瓶。

亦提供一種減少位於密封聚對酞酸伸乙酯容器之密封件與聚對酞酸伸乙酯容器內所含內容物之間之蒸氣空間中乙醛含量之方法，其包含使 a) 在蒸氣空間中包含乙醛之蒸氣、與 b) 包含有效地清除乙醛之化合物之密封件接觸，及在低於 50°C，較佳為低於 40°C 之溫度自蒸氣連續地清除乙醛。本發明之方法可用於在 25°C 或更低，而且甚至是 15°C 或更低，清除乙醛。此溫度值係測量使蒸氣空間保持至少 0.5 小時之溫度，其為包裝內容物之溫度與周圍環境平衡所需之大約時間。由於此溫度值係測量施加溫度，此溫度值與密封包裝內部產生之壓力無關。密封之密封件表示施加於其中包裝為固體之上市包裝之習知密封。

此方法不似嚐試在熔化相製造時、或在注射吹塑時，以液/氣交互作用捕捉聚合物熔化物中之乙醛之習知清除體系。在此情形，操作清除劑化合物以在固/氣交互作用中清除乙醛，其中在固相操作清除劑以自氣相清除乙醛。此外，不似在高溫熔化物(例如，大於 200°C)捕捉乙醛之習知清除體系，本發明之方法提供在較低之溫度捕捉乙醛。由於許多種清除劑係冷藏，此方法具有在廣泛範圍之較低溫度清除之優點，甚至低到高於包裝內容物之凝固點之溫度。最後，本發明之方法提供連續性之乙醛清除。因此，只要有顯著量乙醛移動至容器蒸氣空間中則清除持續，或直到密封件被解開之時。因為在乙醛被清除劑捕捉時，更多乙醛擴散至蒸氣空間中，所以乙醛持續地自液相移動至蒸氣

空間中，如此提供連續清除乙醛之方法而非如熔化應用經歷之單次清除。

在替代性具體實施例中，提供一種聚對酞酸伸乙酯包裝、一種密封件、及在流體上方且接觸密封件之蒸氣空間，其中密封件本身含在密封條件下有效地與乙醛反應之化合物。在此具體實施例中，無需內墊且將清除劑直接加入密封件本身。

將清除劑加入密封件或內墊之方法可為已知組合兩種化合物之或聚合物之任何習知方法。典型方法包括藉由將純或如濃縮物或在載劑中之清除劑加入嵌段聚合物之進料而加入擠壓器中，而將球粒乾燥摻合至擠壓器或注射模塑機中。或者，可將純或如濃縮物或在載劑中之清除劑加入用以製造密封件或內墊樹脂之適當反應容器。如果需要，可將清除劑沈積於如氧化矽或沸石之撐體上，然後將其複合至用以製造密封件或內墊之聚合物熔化物中。

本發明亦包含一種減少位於密封件與聚對酞酸伸乙酯容器內所含內容物間之蒸氣空間中乙醛含量之方法，其包含以含有效地與蒸氣空間中之乙醛反應之化合物之密封件將聚對酞酸伸乙酯容器密封。此清除劑可摻合聚合物材料，或可在聚合物主幹上共聚合、反應、或接枝。

除了清除乙醛，許多種清除劑可清除其他之醛類或酮類，如此可用於其他之應用。其他之醛類或酮類之非限制實例包括甲醛、丙醛、丙烯醛、丁醛、苯甲醛、丙酮、環戊酮等。

適合之清除劑材料包括聚環氧烷胺、聚醯胺基胺、聚醯胺、聚酯醯胺、鄰胺苯甲酸、鄰胺苯甲醯胺、柳醯胺、柳苯胺、鄰伸苯二胺、3,4-二胺基苯甲酸、鄰氫硫基苯甲醯胺、4,5-二羥基-2,7-二萘磺酸、二脲、2-胺基-2-甲基-1,3-丙二醇、苯胺、與1-胺基-2-吡啶、含活性硫氫原子之硫醇、活性碳、氧化鋁、氧化矽、胺官能化氧化矽、滑石、與沸石、含第一、第二或第三胺基、及羧酸、酚、醯胺、酯、或硫醇基之多官能基有機物種，其各可反應至內墊材料或密封材料之主幹中，或與乙醛反應。

聚環氧烷多胺包括二胺與三胺，其可視情況地以羥基及胺基醇基官能化，具有範圍為400至6000，較佳為1,000至3,000之數量平均分子量。實例包括聚環氧乙烷二胺、如胺基封端聚醚之含胺基聚合物，例如，胺基乙基醚化或胺基丙基醚化聚乙二醇及/或聚丙二醇，及已知為Jeffamine®胺之聚環氧烷多胺。

適合之聚醯胺之實例包括具有適合膜形成之分子量及0.4 dL/克或更高It.V者。其包括聚(間二甲苯己二醯胺)、聚(伸己基己二醯胺)、聚己內醯胺、聚(伸己基異酞醯胺)、及聚(伸己基異酞醯胺-共-對酞醯胺)。此外，可使用由以下形成之聚醯胺：異酞酸、對酞酸、環己烷二羧酸、間-或對-二甲苯二胺、1,3-或1,4-環己烷(貳)甲胺、具6至12個碳原子之脂族二酸、具6至12個碳原子之脂族胺基酸、或具6至12個碳原子之內醯胺、具4至12個碳原子之脂族二胺，及其他已知形成二酸與二胺之聚醯胺。此聚醯胺亦可含少量三官

能基或四官能基共單體，如偏苯三甲酸酐、1,2,4,5-苯四甲酸二酐、或此技藝已知形成多酸與多醇之其他聚醯胺。

較佳之低分子量脂族聚醯胺包括聚己醯胺(耐綸6)、聚- ω -胺基庚酸(耐綸7)、聚- ω -胺基壬酸(耐綸9)、聚十一碳烷醯胺(耐綸11)、聚氧金內醯胺(耐綸12)、聚乙烯己二醯胺(耐綸2,6)、聚伸丁基己二醯胺(耐綸4,6)、聚伸己基己二醯胺(耐綸6,6)、聚伸己基癸二醯胺(耐綸6,10)、聚伸己基十二碳醯胺(耐綸6,12)、聚伸辛基己二醯胺(耐綸8,6)、聚伸癸基己二醯胺(耐綸10,6)、聚伸十二碳基己二醯胺(耐綸12,6)、及聚伸十二碳基癸二醯胺(耐綸12,8)。

較佳之聚醯胺為具有小於15,000，更佳為小於13,000，而且最佳為小於11,000之數量平均分子量之低分子量部份芳族聚醯胺，及具有小於7,000之數量平均分子量之低分子量脂族聚醯胺，及其組合。「部份芳族聚醯胺」表示部份芳族聚醯胺之醯胺鍵聯合至少一個芳環及一個非芳族物種。此部份芳族聚醯胺具有小於0.85 dL/克之It.V。較佳為，部份芳族聚醯胺之It.V小於0.75 dL/克且數量平均分子量小於13,000。此脂族聚醯胺具有小於1.15 dL/克之It.V。較佳為，脂族聚醯胺之It.V小於0.85 dL/克且數量平均分子量小於6,000。最佳之聚醯胺為在60/40酚/四氯乙烷中具有0.2至0.4 dL/克之固有黏度之聚(間二甲苯己二醯胺)。

低分子量聚醯胺通常藉熔化相聚合由可原地或在分離步驟中製備之二酸-二胺複合物製備。在任一方法中，二酸與二胺均作為原料。或者，可使用二酸之酯形式，較佳為二

甲酯。如果使用酯，則反應必須在相當低之溫度進行，通常為80至120°C，直到將酯轉化成醯胺。在聚己內醯胺之情形，可使用己內醯胺或6-胺基己酸作為原料，及聚合可因加入己二酸/伸己二胺鹽而催化，如此造成耐綸6/66共聚物。在使用二酸-二胺複合物時，將混合物加熱熔化及攪拌直到平衡。

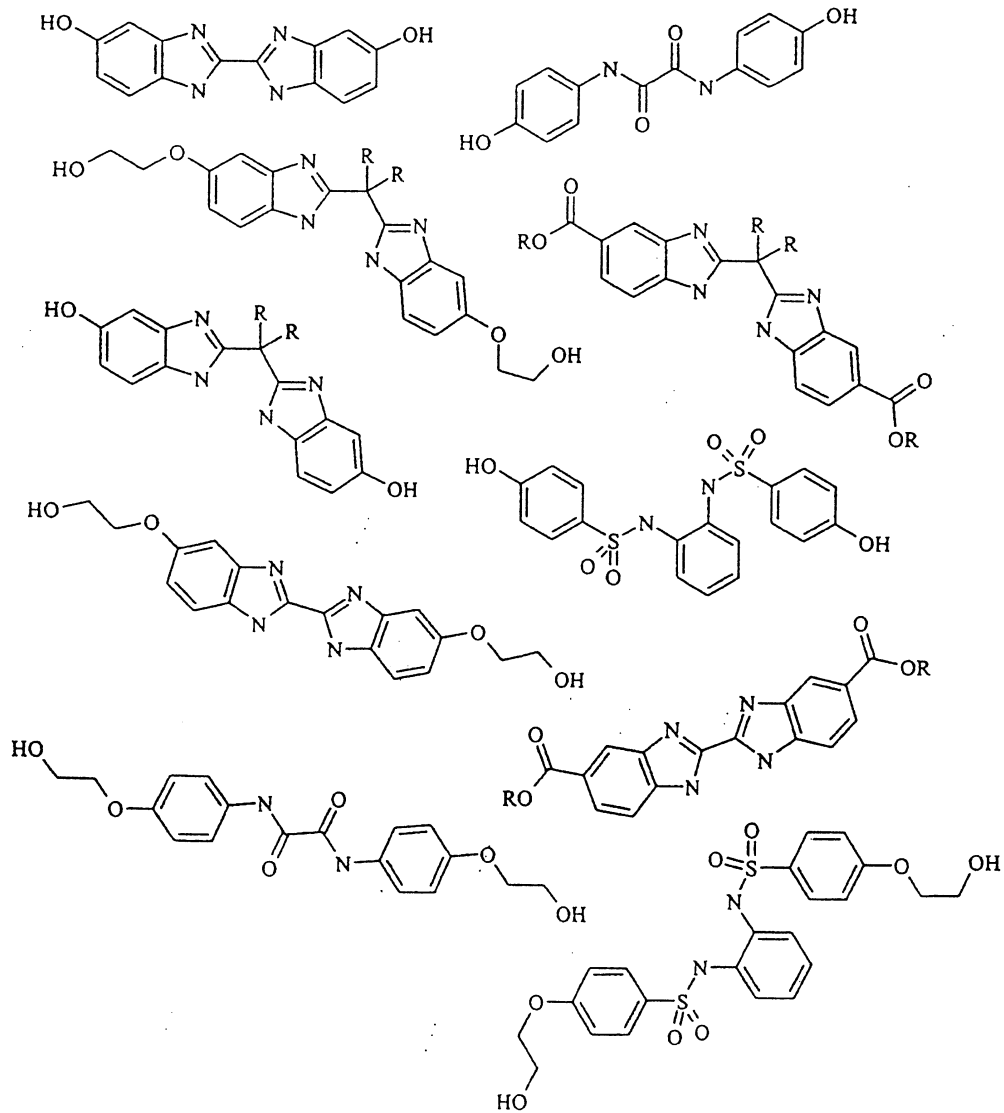
分子量係以二酸-二胺比例控制。過量之二胺產生較高濃度之終端胺基。如果在分離步驟中製備二酸-二胺複合物，則在聚合前加入過量之二胺。此聚合可在大氣壓力或在高壓進行。

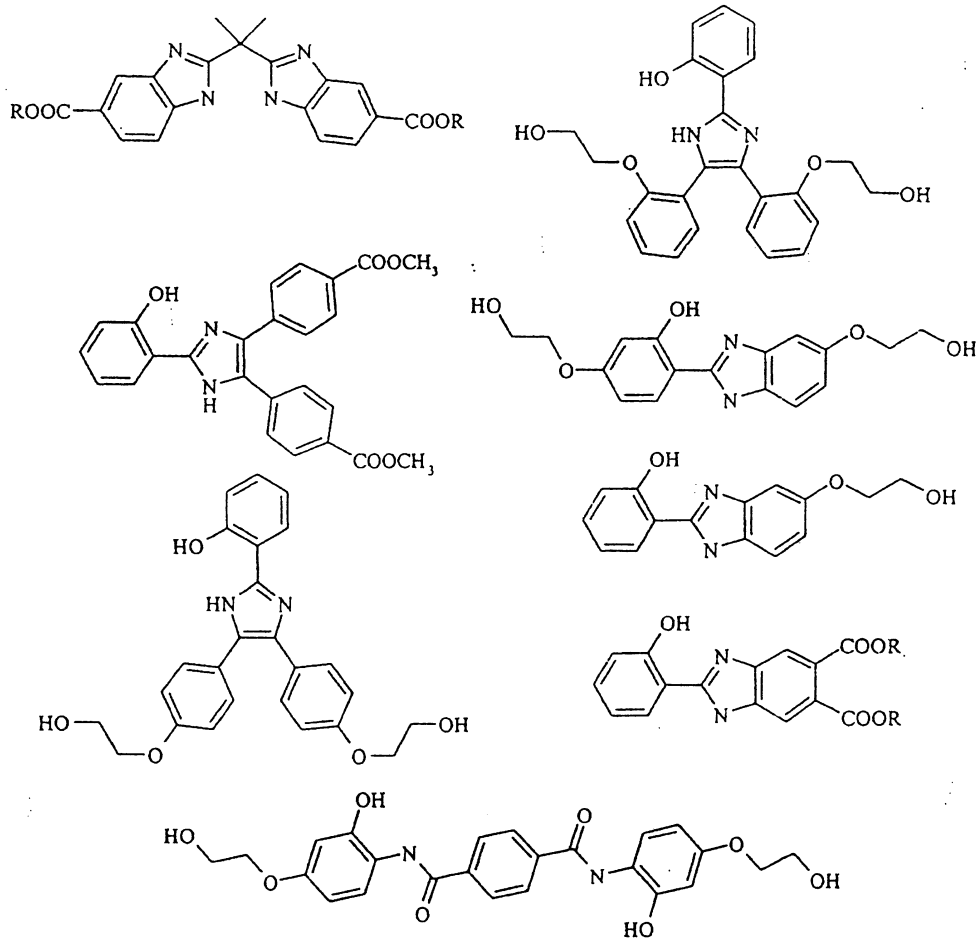
低分子量部份芳族聚醯胺中，較佳者包括：聚(間二甲苯己二醯胺)、聚(伸己基異酞醯胺)、聚(伸己基己二醯胺-共-異酞醯胺)、聚(伸己基己二醯胺-共-對酞醯胺)、及聚(伸己基異酞醯胺-共-對酞醯胺)。最佳之低分子量部份芳族聚醯胺為具有約4,000至約7,000之數量平均分子量及約0.3至約0.6 dL/克之固有黏度之聚(間二甲苯己二醯胺)。

較佳之低分子量脂族聚醯胺包括聚(伸己基己二醯胺)及聚(己內醯胺)。最佳之低分子量脂族聚醯胺為具有約3,000至約6,000之數量平均分子量及0.4至0.9 dL/克之固有黏度之聚(伸己基己二醯胺)。在透明性及分散力為重要的之處，低分子量部份芳族聚醯胺優於低分子量脂族聚醯胺。

在另一個具體實施例中，本發明提供一種乙醛清除劑，其含可與聚合物主幹反應而提供共價鍵結清除劑之官能基。此清除劑可為單或二官能基，其各提供封端劑或單體。

用於將清除劑反應至聚合物鏈中之官能基之實例包括羥基、酯、醯胺、胺、或任何其他可與選擇之聚合物反應且具有至少一個可與乙醛反應之未鍵結基之基。可與聚合物主幹反應之清除劑之較佳實例由以下之代表式表示：





其中R獨立地為H、烷基、芳基、經取代烷基、或雜芳基。

所選清除劑之含量應基於存在於容器蒸氣空間中及由容器壁產生之醛之預計量。所選清除劑之最低含量通常應比每莫耳乙醛1莫耳稍高。在考量如撐體中之清除劑混合、醛經撐體擴散、及所需清除速率之因素時，可能需要較高之含量。

以製造密封件或內墊(視清除劑加入何處而定)之聚合物重量計，典型之清除劑量為自25 ppm起，更佳為至少50 ppm。有效地清除由自容器壁移動至蒸氣空間中之低殘量產生之乙醛通常需要不超過2000 ppm，而且在許多情形不超過500 ppm之清除劑。因此，在本發明之替代具體實施例中，提供一種用於聚對酞酸伸乙酯容器之密封件，該密封件包

含範圍為 25 ppm 至 2000 ppm，較佳為 50 至 500 ppm 之量，在密封條件下有效地與乙醛反應之聚合物及化合物。亦提供一種聚對酞酸伸乙酯包裝，其包含聚對酞酸伸乙酯容器與密封件，該密封件包含範圍為 25 ppm 至 2000 ppm，較佳為 50 至 500 ppm 之量，在密封條件下有效地與乙醛反應之聚合物及化合物。

雖然將蒸氣空間中之乙醛量有效地減少至可接受含量需要不超過 2000 ppm 之清除劑，如果聚對酞酸伸乙酯為特別不良之品質，或者如果尚無清除劑加入容器聚合物以儘可能地減少聚合物本身內之乙醛含量，或者更常為如果內墊材料或密封件材料本身產生乙醛，則可使用更大量。例如，許多作為氧屏障之內墊產生如乙醛之醛類。雖然以上之具體實施例意圖使用不產生大量乙醛之內墊或密封件材料，因而僅需要少量清除劑減少蒸氣空間中之乙醛，在另一個具體實施例中，亦提供以密封件聚合物或內墊聚合物重量計，含高達 50 重量%，但是通常不超過約 10 重量%，而且在許多情形不超過 5 重量% 之量之清除劑之內墊或密封件，特別是在需要使用產生或促成乙醛產生之氧屏障化合物或聚合物之應用。

許多其他成分可加入本發明之組成物以增強摻合物之性能性質。例如，撞擊調節劑、表面潤滑劑、稠化劑、安定劑、抗氧化劑、紫外光吸收劑、金屬鈍化劑、著色劑、磷酸鹽安定劑、填料等可包括於其中。所有這些添加劑及其用途在此技藝為已知的且不需要深入之討論。因此，雖然

僅指出有限之數量，應了解可使用任何這些化合物，只要其不阻礙本發明完成其目的。

所需添加劑亦包括撞擊調節劑及抗氧化劑。在此技藝為已知的且可用於本發明之典型市售撞擊調節劑包括乙烯/丙烯三聚物、苯乙烯為主嵌段共聚物、及各種丙烯酸芯/殼型撞擊調節劑。撞擊調節劑可以全部組合物之0.1至25重量%之習知量使用，而且較佳為組合物之0.1至10重量%之量。可用於本發明之典型市售抗氧化劑之實例包括但不限於位阻酚、亞磷酸鹽、亞磷酸氫鹽、聚亞磷酸鹽、及其混合物。亦可包括芳族及脂族亞磷酸鹽化合物之組合。

本發明藉由考量以下之實例而進一步描述，其意圖為本發明之例示。實例中所有之份及百分比均為重量比，除非另有所述。

實例

在25°C使用每100毫升溶劑(包括60重量%之酚與40重量%之四氯乙烷)為0.50克聚合物測量PET固有黏度(I.V.)。

聚醯胺之數量平均分子量係使用六氟異丙醇由沸點測定法測定。

實例1: 篩選以證驗活性乙醛清除劑

使用以下之協定篩選各種化合物以測定其對乙醛之可能清除活性。

在60%酚/40% 1,1,2,2-四氯乙烷溶液(Eastman Chemical公司製造)中測量具有0.72 dL/克固有黏度之PET在60°C及29英吋汞真空中乾燥8小時。然後使用DACA 1/4"雙螺絲擠

壓器擠壓乾燥聚合物。擠壓器溫度設為300°C且擠壓器內循環時間為3分鐘。在含液態氮之杜而瓶中收集擠壓物。然後使用Wiley磨粉機研磨冷擠壓物而製造粗磨粉。篩選研磨材料且收集通過8篩目篩網但保留在16篩目篩網上之材料。將2克經篩選PET置於一系列20毫升小瓶(Drachrom目錄型號DC-3120)之液上空間中，其含按表1所述量篩選之預定量乙醛清除劑。立刻以標準瓶塞蓋(Drachrom料號DC-3127CAP)將此小瓶封蓋且置於Hewlett Packard之7694型液上空間取樣機之樣品進料轉盤中，其依序連接Hewlett Packard之6890型氣相層析儀。將此儀器程式化以執行工業標準法國國家乙醛產生測試之變體。在利用之方法中，將樣品小瓶加熱至150°C 6分鐘以將AA自各樣品驅至小瓶之液上空間中。然後將蒸氣取樣且注射至維持在160°C之儀器樣品迴圈中。使用氮作為載氣。

各樣品重複至少一次。將僅含PET之A系列對照樣品分散於含各種可能清除劑之樣品小瓶中。

典型結果示於以下表1。

表 1

添加劑	裝載(添加劑重量 /10 ⁶ 克PET, ppm)	乙醛含量(AA克數 /10 ⁶ 克樣品, ppm)	相對對照組 之減少%
5份對照樣品之 平均結果	0	5.1	---
鄰胺苯甲醯胺	5000	1.3	74.23
鄰胺苯甲醯胺	23000	0.1	98.03
4-胺基苯甲酸	9500	3.6	28.40
4-胺基苯甲酸	24000	3.7	27.81
活性碳	6000	1.6	69.51
活性碳	18000	0.3	94.69
鄰胺苯甲酸	9900	0.9	82.89
鄰胺苯甲酸	24000	0.5	89.77
天冬胺酸	27000	5.12	0.00
天冬胺酸	11000	5.14	0.00

實例 2: 自聚乙炔膜清除

將 10 克活性碳粒加入 90 克具有約 0.935 之 I.V. 之聚乙炔，及藉由滾動或搖動混合物而摻合。所得材料在裝有膜染料之單螺絲擠壓器中於 135°C 或更高融化摻合。繼而將所得膜(其可為任何適合之厚度)切成具有符合標準液上空空間乙醛 GC 小瓶之大小之碟片。將此小瓶充填 1 毫升標準溶液(具有每 1,000,000 克水為 1000 克乙醛之濃度)，及在室溫使之靜置 7 日。在 7 日結束後，經氣體取樣針筒將液體上之蒸氣空間

取樣。移除約5毫升氣體且注射至GC之1毫升樣品迴圈中。使用之GC儀器為Alligent之5890A型氣相層析儀，其裝有氣體取樣閥。此儀器之管柱為Chrompack Poraplot Q。偵測係以火燄離子偵測器完成。此儀器之烤箱溫度設為145°C。在樣品注射後溫度在145°C保持5分鐘然後以10°C/分鐘上升，直到達到210°C之最終溫度。

除了含各種清除劑之聚乙烯碟片，亦藉由插入由不含添加劑之擠壓聚乙烯製備之碟片而製備數份「對照」樣本。

以下表2描述數種化合物之相對清除效果：

表 2

化合物	裝載(添加劑於聚乙烯中之重量%)	在室溫7日後之液上空間AA濃度 (AA克數/10 ⁶ 克樣品，ppm)
空白	0	111
碳	0.2重量%	19
鄰胺苯甲醯胺	2.7重量%	6
鄰胺苯甲酸	2.8重量%	2
活性碳	4.2重量%	0

伍、中文發明摘要：

藉由將乙醛清除添加劑加入直接接觸蒸氣空間之密封聚合物或線形聚合物，可控制由移動至容器內容物與容器密封口間之蒸氣空間之聚對酞酸伸乙酯樹脂產生之乙醛。

陸、英文發明摘要：

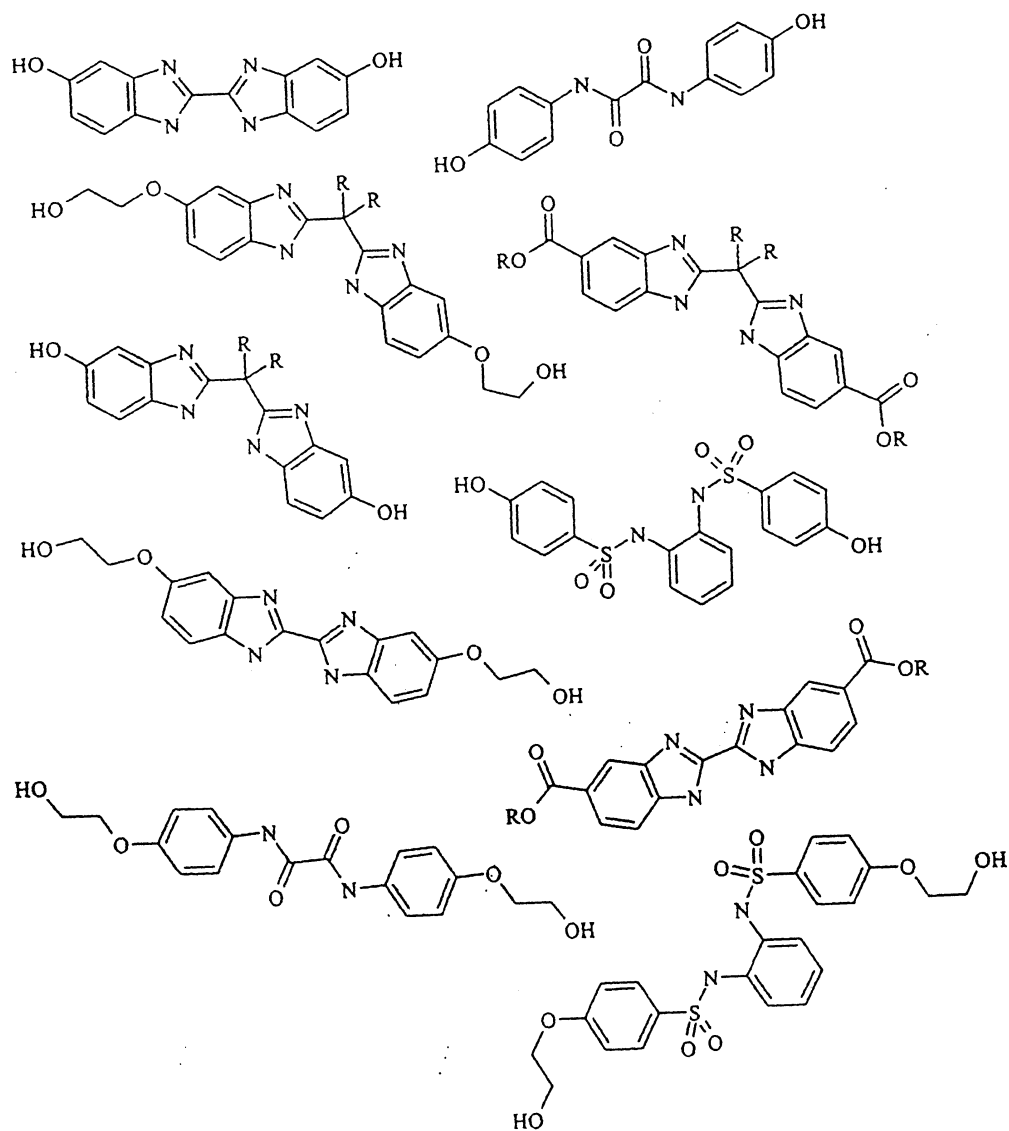
Generation of acetaldehyde from a polyethylene terephthalate resin migrating to a vapor space between the contents of a container and the container closure may be controlled by the addition of acetaldehyde scavenging additives to the closure polymer or to a liner polymer in direct contact with the vapor space.

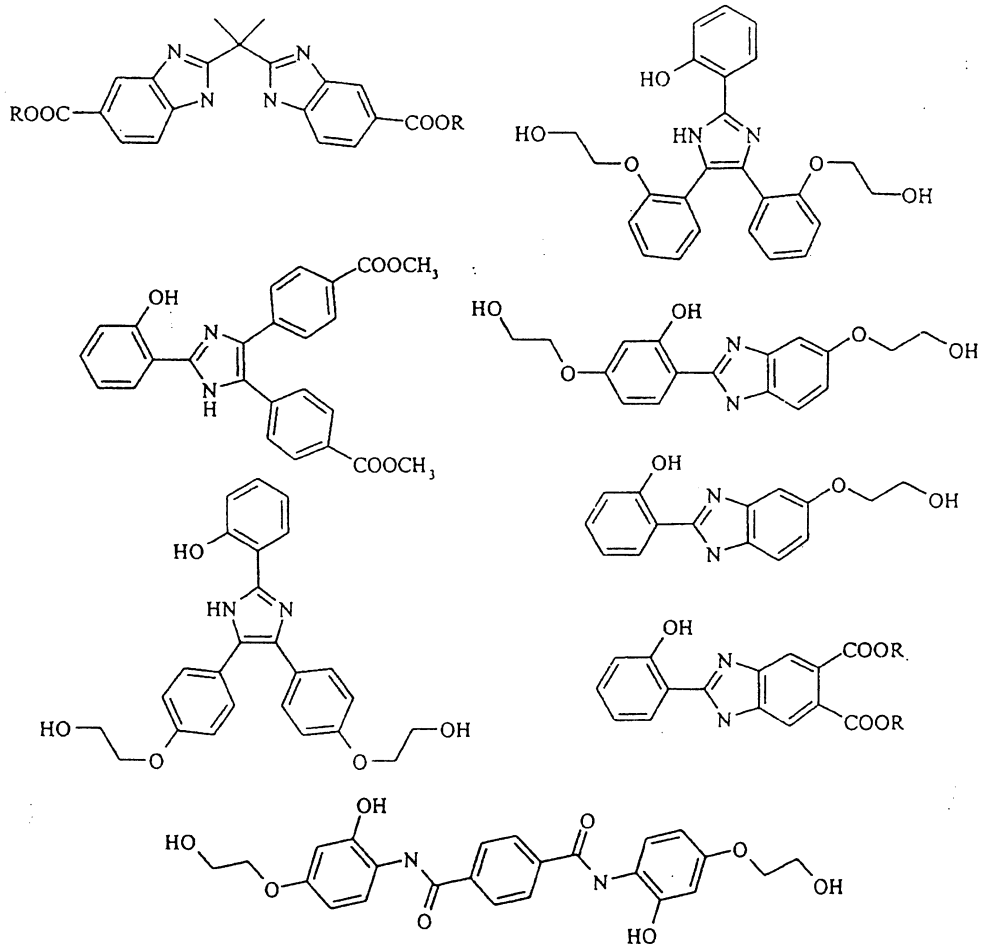
拾、申請專利範圍：

1. 一種用於聚對酞酸伸乙酯容器之密封件，該密封件包含內墊，該內墊包含在密封條件下有效地與乙醛反應之清除化合物，其包含聚環氧烷胺；聚醯胺基胺；聚醯胺；聚酯醯胺；鄰胺苯甲酸；鄰胺苯甲醯胺；柳醯胺；柳苯胺；鄰伸苯二胺；4-胺基苯甲酸；3,4-二胺基苯甲酸；鄰氫硫基苯甲醯胺；4,5-二羥基-2,7-二萘磺酸；二脲；2-胺基-2-甲基-1,3-丙二醇；苯胺；1-胺基-2-吡啶；含活性硫原子之硫醇；活性碳；氧化鋁；氧化矽；胺官能化氧化矽；滑石；沸石；或含第一、第二或第三胺基、及羧酸、酚醯胺、酯、或硫醇基之多官能基有機物種，其中至少之一可在聚合物主幹上反應且其一可與乙醛反應。
2. 根據申請專利範圍第1項之密封件，其中該密封件包含以內墊重量計範圍為25 ppm至10重量%之量之清除化合物。
3. 根據申請專利範圍第2項之密封件，其中該密封件包含範圍為50 ppm至5重量%之量之清除化合物。
4. 根據申請專利範圍第3項之密封件，其中該密封件包含範圍為50 ppm至2000 ppm之量之清除化合物。
5. 根據申請專利範圍第1項之密封件，其中該清除劑包含聚醯胺基胺；聚醯胺；或聚酯醯胺。
6. 根據申請專利範圍第1項之密封件，其中該清除劑包含聚醯胺或聚醯胺基胺。
7. 根據申請專利範圍第1項之密封件，其中該清除劑包含具有小於13,000之數量平均分子量之部份芳族聚醯胺、或具

有小於7,000之數量平均分子量之脂族聚醯胺、或其組合，其各具有適合膜形成之分子量及0.4 dL/克或更高之It.V。

8. 根據申請專利範圍第7項之密封件，其中該部份芳族聚醯胺具有小於0.85 dL/克之It.V，及脂族聚醯胺具有小於1.15 dL/克之It.V。
9. 根據申請專利範圍第1項之密封件，其中該聚醯胺包含聚(間二甲苯己二醯胺)、聚(伸己基己二醯胺)、聚(伸己基異酞醯胺)、聚(伸己基異酞醯胺-共-對酞醯胺)、聚己醯胺(耐綸6)、聚- ω -胺基庚酸(耐綸7)、聚- ω -胺基壬酸(耐綸9)、聚十一碳烷醯胺(耐綸11)、聚氧金內醯胺(耐綸12)、聚乙烯己二醯胺(耐綸2,6)、聚伸丁基己二醯胺(耐綸4,6)、聚伸己基己二醯胺(耐綸6,6)、聚伸己基癸二醯胺(耐綸6,10)、聚伸己基十二碳醯胺(耐綸6,12)、聚伸辛基己二醯胺(耐綸8,6)、聚伸癸基己二醯胺(耐綸10,6)、聚伸十二碳基己二醯胺(耐綸12,6)、及聚伸十二碳基癸二醯胺(耐綸12,8)。
10. 根據申請專利範圍第1項之密封件，其中該清除化合物包含鄰胺苯甲酸；鄰胺苯甲醯胺；柳醯胺；柳苯胺；4-胺基苯甲酸；3,4-二胺基苯甲酸；或活性碳。
11. 根據申請專利範圍第1項之密封件，其中該清除化合物包含至少一種下式表示之化合物：





其中R獨立地為H、烷基、芳基、經取代烷基、或雜芳基。

12. 根據申請專利範圍第1項之密封件，其中該內墊包含熱塑性聚合物，其包含乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、聚氯乙稀、聚胺甲酸乙酯、聚對酞酸伸乙酯、聚烯烴、或(甲基)丙烯酸酯化合物。
13. 根據申請專利範圍第12項之密封件，其中該內墊包含熱塑性聚合物，其包含EVA、聚乙烯、或聚丙烯。
14. 根據申請專利範圍第1項之密封件，其中該內墊包含熱塑性聚合物，其包含EVA，及該清除劑包含具有小於13,000之數量平均分子量之部份芳族聚醯胺、或具有小於7,000之數量平均分子量之脂族聚醯胺、或其組合，其各具有

適合膜形成之分子量及0.4 dL/克或更高之It.V。

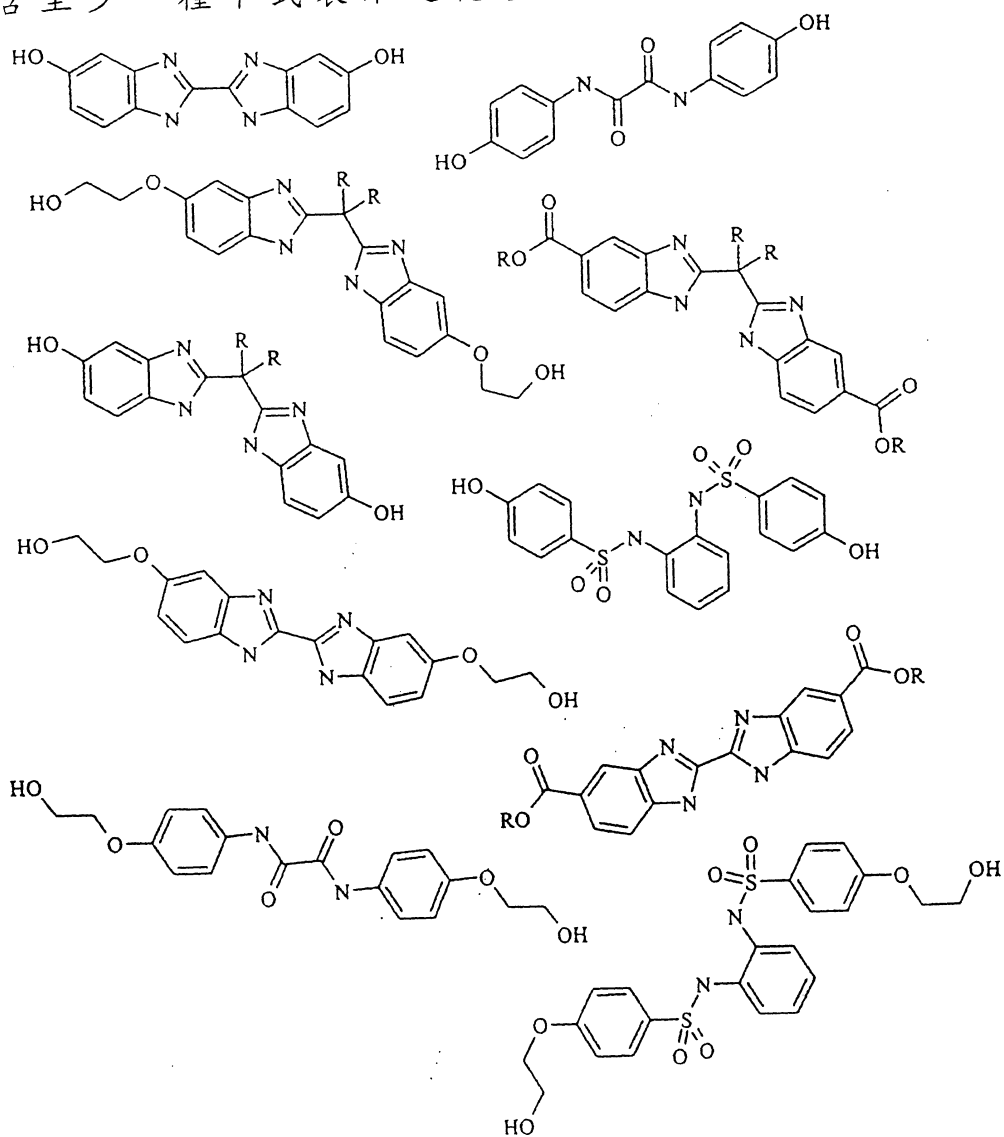
15. 根據申請專利範圍第14項之密封件，其中該聚醯胺包含聚(間二甲苯己二醯胺)。
16. 根據申請專利範圍第1項之密封件，其中該密封件包含有螺紋螺絲蓋子。
17. 一種用於聚對酞酸伸乙酯瓶之有螺紋密封件，該密封件包含聚合物及在密封條件下有效地與乙醛反應之清除劑化合物。
18. 根據申請專利範圍第17項之密封件，其中該密封件包含範圍為50 ppm至2000 ppm之量之清除化合物。
19. 根據申請專利範圍第18項之密封件，其中該密封件包含範圍為50 ppm至1000 ppm之量之清除化合物。
20. 一種有螺紋密封件，其具有內表面及直接接觸內表面之內墊，該內墊包含聚合物及在密封條件下有效地與乙醛反應之化合物。
21. 根據申請專利範圍第20項之密封件，其中該密封件包含範圍為50 ppm至2000 ppm之量之清除化合物。
22. 根據申請專利範圍第21項之密封件，其中該密封件包含範圍為50 ppm至1000 ppm之量之清除化合物。
23. 一種包裝，其包含密封件、含流體之聚對酞酸伸乙酯瓶、及接觸密封件且在流體上方之蒸氣空間，該密封件包含在密封條件下有效地與乙醛反應之化合物。
24. 根據申請專利範圍第23項之包裝，其中該流體為蒸餾水或碳酸水。

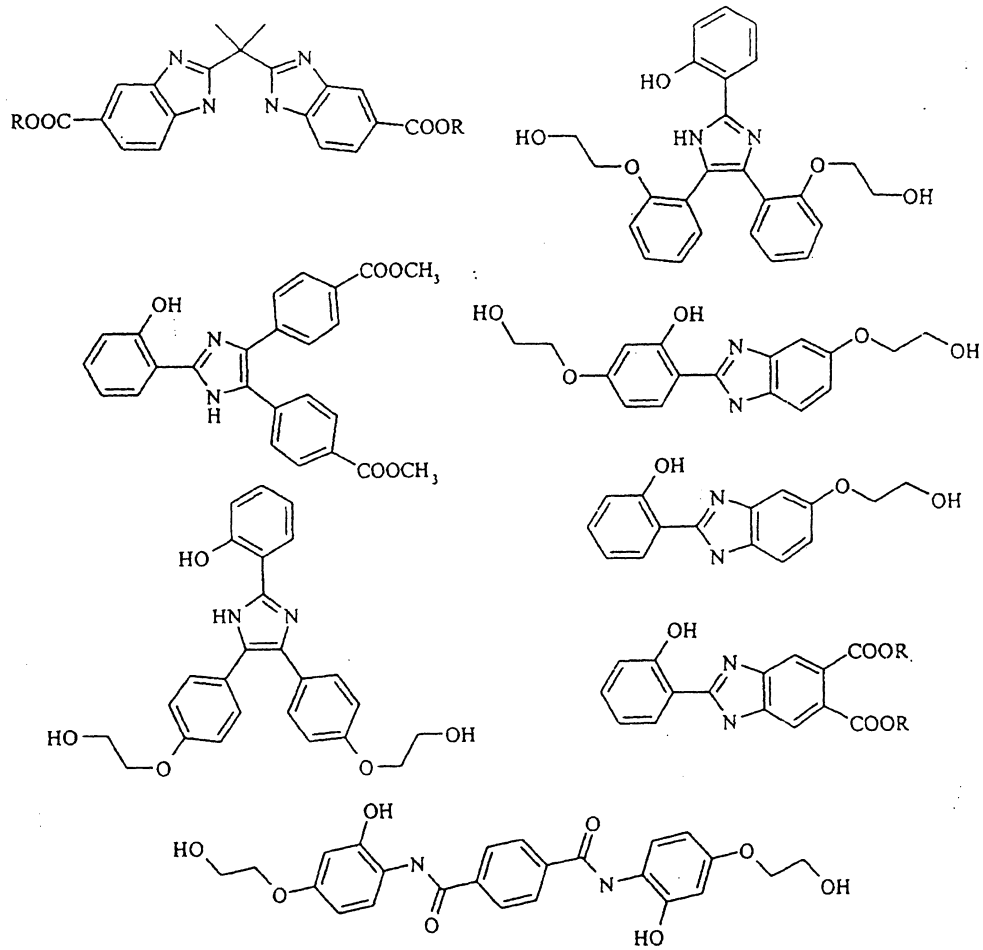
25. 根據申請專利範圍第23項之密封件，其中該清除劑之量以密封件聚合物重量計範圍為50 ppm至2000 ppm。
26. 根據申請專利範圍第23項之密封件，其中該清除劑之量以密封件聚合物重量計範圍為50 ppm至1000 ppm。
27. 一種包裝，其包含密封件、含流體之聚對酞酸伸乙酯瓶、及在流體上方之蒸氣空間，該密封件包含內墊，其具有直接接觸蒸氣空間之內表面，該內墊包含聚合物及在密封條件下有效地與乙醛反應之化合物。
28. 根據申請專利範圍第27項之包裝，其中該流體為水或蒸餾水。
29. 根據申請專利範圍第27項之包裝，其中該清除劑化合物係摻合聚合物，及該密封件為有螺紋蓋子。
30. 根據申請專利範圍第29項之包裝，其中該清除劑之量範圍為50 ppm至2000 ppm。
31. 根據申請專利範圍第30項之包裝，其中該清除劑之量範圍為50 ppm至500 ppm。
32. 根據申請專利範圍第27項之包裝，其中該清除劑化合物包含聚環氧烷胺；聚醯胺基胺；聚醯胺；聚酯醯胺；鄰胺苯甲酸；鄰胺苯甲醯胺；柳醯胺；柳苯胺；鄰伸苯二胺；4-胺基苯甲酸；3,4-二胺基苯甲酸；鄰氫硫基苯甲醯胺；4,5-二羥基-2,7-二萘磺酸；二脲；2-胺基-2-甲基-1,3-丙二醇；苯胺；1-胺基-2-吡啶；含活性硫氫原子之硫醇；活性碳；氧化鋁；氧化矽；胺官能化氧化矽；滑石；沸石；或含第一、第二或第三胺基、及羧酸、酚醯胺、

酯、或硫醇基之多官能基有機物種，其中至少之一可在聚合物主幹上反應且其一可與乙醛反應。

33. 根據申請專利範圍第32項之包裝，其中該清除劑包含聚醯胺基胺；聚醯胺；或聚酯醯胺。
34. 根據申請專利範圍第27項之包裝，其中該清除劑包含具有小於13,000之數量平均分子量之部份芳族聚醯胺、或具有小於7,000之數量平均分子量之脂族聚醯胺、或其組合，其各具有適合膜形成之分子量及0.4 dL/克或更高之It.V。
35. 根據申請專利範圍第33項之包裝，其中該聚醯胺包含聚(間二甲苯己二醯胺)、聚(伸己基己二醯胺)、聚(伸己基異酞醯胺)、聚(伸己基異酞醯胺-共-對酞醯胺)、聚己醯胺(耐綸6)、聚- ω -胺基庚酸(耐綸7)、聚- ω -胺基壬酸(耐綸9)、聚十一碳烷醯胺(耐綸11)、聚氧金內醯胺(耐綸12)、聚乙烯己二醯胺(耐綸2,6)、聚伸丁基己二醯胺(耐綸4,6)、聚伸己基己二醯胺(耐綸6,6)、聚伸己基癸二醯胺(耐綸6,10)、聚伸己基十二碳醯胺(耐綸6,12)、聚伸辛基己二醯胺(耐綸8,6)、聚伸癸基己二醯胺(耐綸10,6)、聚伸十二碳基己二醯胺(耐綸12,6)、及聚伸十二碳基癸二醯胺(耐綸12,8)。
36. 根據申請專利範圍第27項之包裝，其中該清除化合物包含鄰胺苯甲酸；鄰胺苯甲醯胺；柳醯胺；柳苯胺；4-胺基苯甲酸；3,4-二胺基苯甲酸；或活性碳。
37. 根據申請專利範圍第27項之包裝，其中該清除化合物包

含至少一種下式表示之化合物：





其中R獨立地為H、烷基、芳基、經取代烷基或雜芳基。

38. 根據申請專利範圍第27項之包裝，其中該內墊包含乙烯乙酸乙烯酯。
39. 根據申請專利範圍第27項之包裝，其中該內墊包含熱塑性聚合物，其包含乙烯乙酸乙烯酯，及清除劑化合物包含具有小於13,000之數量平均分子量之部份芳族聚醯胺、或具有小於7,000之數量平均分子量之脂族聚醯胺、或其組合，其各具有適合膜形成之分子量及0.4 dL/克或更高之It.V。
40. 根據申請專利範圍第27項之包裝，其中該聚醯胺包含具有小於13,000之數量平均分子量之聚(間二甲苯己二醯胺)。

41. 一種減少位於有螺紋密封件與聚對酞酸伸乙酯容器內所含內容物間之蒸氣空間中乙醛含量之方法，其包括以包含有效地與蒸氣空間中之乙醛反應之清除劑化合物之密封件、或包含直接接觸密封件且包含有效地與蒸氣空間中之乙醛反應之清除劑化合物之內墊，密封聚對酞酸伸乙酯容器。
42. 根據申請專利範圍第41項之方法，其中該容器為瓶。
43. 根據申請專利範圍第41項之方法，其中該清除劑化合物係摻合密封件或內墊。
44. 一種減少位於密封聚對酞酸伸乙酯容器之密封件與聚對酞酸伸乙酯容器內所含內容物之間之蒸氣空間中乙醛含量之方法，其包括使a)在蒸氣空間中包含乙醛之蒸氣與b)包含有效地清除乙醛之化合物之密封件接觸，及在低於 50°C 之溫度自蒸氣連續地清除乙醛。
45. 根據申請專利範圍第44項之方法，其中該溫度低於 40°C 。
46. 根據申請專利範圍第45項之方法，其中該溫度低於 25°C 。
47. 根據申請專利範圍第46項之方法，其中該溫度低於 15°C 。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)