



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104334605 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 04

- 
- (21) 申请号 201380026355. 1 *C08F 279/02* (2006. 01)
- (22) 申请日 2013. 05. 22 *C08F 283/01* (2006. 01)
- (30) 优先权数据 *C08L 63/04* (2006. 01)
- 61/651, 755 2012. 05. 25 US
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2014. 11. 20
- (86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2013/042200 2013. 05. 22
- (87) PCT国际申请的公布数据  
W02013/177266 EN 2013. 11. 28
- (71) 申请人 普立万公司  
地址 美国俄亥俄州
- (72) 发明人 胡灵 R·W·阿瓦基扬
- (74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100  
代理人 郭辉
- (51) Int. Cl.  
*C08G 63/08* (2006. 01)  
*C08F 236/06* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书10页

---

(54) 发明名称  
由环状脂肪族单体制成的除氧共聚物

(57) 摘要

揭示了一种清除氧分子的方法和系统。所述系统采用新型共聚物作为氧分子的还原剂。所述共聚物是环状脂肪族单体与不饱和功能化聚合物的聚合产物。

1. 一种含有易与氧分子反应的碳-碳不饱和键的共聚物,它包含:  
环状脂肪族单体与不饱和功能化聚合物的聚合产物。
2. 如权利要求1所述的共聚物,其特征在于,所述环状脂肪族单体选自下组:丙交酯、乙交酯、丙内酯、丁内酯、戊内酯、己内酯、环状碳酸酯、内酰胺、吡内酯和其组合。
3. 如权利要求1所述的共聚物,其特征在于,所述不饱和功能化聚合物选自下组:羟基功能化聚烯烃、羟基功能化聚炔烃、缩水甘油基功能化聚烯烃或缩水甘油基功能化聚炔烃,及其组合。
4. 如权利要求1所述的共聚物,其特征在于,所述环状脂肪族单体选自下组:丙交酯和 $\epsilon$ -己内酯。
5. 如权利要求1-4中任一项所述的共聚物,其特征在于,所述共聚物中存在的环状脂肪族单体约为30-70重量%的共聚物,且其中所述共聚物中存在的饱和功能化聚合物约为30-70重量%的共聚物。
6. 如权利要求1-4中任一项所述的共聚物,其特征在于,所述共聚物中存在的环状脂肪族单体约为35-65重量%的共聚物,且其中所述共聚物中存在的饱和功能化聚合物约为35-65重量%的共聚物。
7. 如权利要求1-4中任一项所述的共聚物,其特征在于,所述共聚物中存在的环状脂肪族单体约为40-60重量%的共聚物,且其中所述共聚物中存在的饱和功能化聚合物约为40-60重量%的共聚物。
8. 如权利要求7所述的共聚物,其特征在于,所述共聚物的重均分子量(Mw)约为15000-20000,数均分子量(Mn)约为8500-10000,多分散度约为1.8-2.2,均用聚苯乙烯作测试参比,通过凝胶渗透色谱(GPC)测量。
9. 如权利要求8所述的共聚物,其特征在于,所述饱和功能化聚合物是羟基封端的功能化聚丁二烯。
10. 一种热塑性复合物,其包含:(a)热塑性聚合物基质;以及(b)权利要求1-9中任一项所述的共聚物。
11. 如权利要求10所述的复合物,它还包含用作氧分子还原剂的共聚物的催化剂。
12. 如权利要求10所述的复合物,它还包含功能添加剂,其选自:粘合促进剂;杀生物剂(抗菌剂、杀真菌剂和防霉剂)、抗雾化剂;抗静电剂;粘合剂、起泡剂和发泡剂;分散剂;填料和增量剂;防火剂、阻燃剂和烟雾抑制剂;抗冲改性剂;引发剂;润滑剂;云母;颜料、着色剂和染料;增塑剂;加工助剂;脱模剂;硅烷、钛酸盐/酯和锆酸盐/酯;滑爽剂和抗粘连剂;稳定剂;硬脂酸盐/酯;紫外光吸收剂;粘度调节剂;蜡;以及它们的组合。
13. 如权利要求10所述的复合物,其特征在于,所述共聚物约占所述复合物的0.1重量%-3重量%。
14. 一种热塑性制品,其包含权利要求10-13中任一项所述的复合物。
15. 如权利要求14所述的制品,其特征在于,所述制品是瓶子预成形件。
16. 如权利要求14所述的制品,其特征在于,所述制品是吹塑瓶。
17. 如权利要求14所述的制品,其特征在于,所述瓶子装有易氧化、易腐坏的食物或者饮料。
18. 一种清除热塑性制品中的氧的方法,它包括:

(a) 将氧分子还原剂混合到热塑性复合物中 ;以及

(b) 由所述热塑性复合物形成制品,

其中所述还原剂是权利要求 1-9 中任一项所述的共聚物, 以及

其中所述共聚物含有易与氧分子反应的碳 - 碳不饱和键。

19. 如权利要求 18 所述的方法, 其特征在于, 步骤 (a) 还包括将催化剂混合到热塑性复合物中。

20. 如权利要求 18 或 19 所述的方法, 其特征在于, 所述共聚物通过使氧分子与碳 - 碳不饱和键反应来还原氧分子, 从而清除制品中的氧分子。

## 由环状脂肪族单体制成的除氧共聚物

### 优先权要求

[0001] 本申请要求于 2012 年 5 月 25 日提交的美国临时专利申请系列号 61/651,755 (代理人案卷号 12012005) 的优先权, 该文通过参考结合于此。

### 发明领域

[0002] 本发明涉及使用新型共聚物作为还原剂 (也称为抗氧化剂) 来清除由热塑性复合物制造的容器和包装中的氧。

### 发明背景

[0003] 食物的变质已经困扰人类数千年。食物的容器已经从石头发展到陶器, 再到金属, 再到玻璃, 再到塑料, 特别是用于一次性消费的食物和饮料。

[0004] 食物和饮料的保质期受到氧分子氧化作用的影响, 所述氧分子来自容器中未被食物或者饮料占据的空间 (“顶空氧”), 来自容器壁本体 (“固有氧”), 以及通过容器壁或密封件渗入 (“透氧”)。此外, 食物或者饮料本身含有氧, 它在顶空中达到平衡。

[0005] 美国专利申请公开 US2012100263 披露了一种用于清除氧分子的方法和系统。所述系统采用新型三元共聚物作为氧分子还原剂。所述三元共聚物是大环聚 (亚烷基二羧酸酯) 低聚物、不饱和功能化聚合物和环氧功能化的苯乙烯-丙烯酸酯低聚物的聚合产物。这种三元共聚物特别良好地适用于聚酯树脂。

### 发明内容

[0006] 本领域需要另一种用于聚酯以外还清除热塑性复合物中氧分子的系统, 优选是当所述复合物制成塑料制品之后, 特别是那些对氧有渗透性的复合物。

[0007] 本发明的一方面是具有容易和氧分子反应的碳-碳不饱和键的共聚物, 其包括环状脂肪族单体与不饱和功能化聚合物的聚合产物。

[0008] 本发明的另一方面是一种热塑性复合物, 包括一种热塑性聚合物基质以及作为氧分子还原剂的共聚物。

[0009] 本发明的另一方面是包括热塑性复合物的热塑性制品, 例如瓶预制件、吹塑成型的瓶、含易于氧化的易腐食物或饮品的瓶、任意其它形状的食品容器或塑料食物包装、或者用于容纳氧敏感材料的任意其它包装或储存介质。

[0010] 本发明的又一方面是一种清除热塑性制品中的氧的方法, 它包括将氧分子还原剂混合到热塑性复合物中, 并从热塑性复合物形成制品的步骤, 其中还原剂是如上所述的共聚物, 此共聚物具有碳-碳不饱和键, 易与氧分子反应。

### 具体实施方式

#### [0011] 塑料制品的热塑性基质

[0012] 任何热塑性塑料都可以作为候选材料, 用来形成塑料制品。尽管本发明主要用于易腐坏的食物和饮料行业, 但由本发明的热塑性复合物制造的塑料制品, 也能用于因氧的

腐蚀作用而需要使氧的存在量最小化的任何工业或消费品行业。例如,电子行业可能需要限制氧在封闭空间中的存在,以最大程度地减少封闭空间中的电子部件上贵金属的氧化。

[0013] 然而,塑料制品主要用于易腐坏食物或饮料的包装。热塑性基质经过模塑、挤出、压延等形成的最终塑料包装制品以及最终制品可能容纳或保护的内容物决定了本发明中热塑性塑料的适用性。

[0014] 受益于本发明的热塑性塑料的非限制性例子是聚酯(包括聚交酯和聚羟基链烷酸酯)、聚酰胺、聚烯烃、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚乙烯基卤化物、所有类型的热塑性弹性体(包括热塑性硫化橡胶)等。

[0015] 因为要防止食物和饮料消费品的保质期限受影响于这些食物和饮料同所用容器中的氧分子或渗过所用容器的氧分子的氧化反应,所以对于本发明中使用的热塑性塑料的选择是依据包装成本、外观和其它包装上的考虑来预计的。

[0016] 在候选聚合物中,聚酯和聚乙烯优选作为包装材料。其中,聚酯,特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)用于碳酸和非碳酸饮料消费品的塑料容器。此外,热塑性弹性体优选用作诸如饮料塑料容器这样的包装材料的封闭件或封闭衬垫或垫圈或封条。

[0017] 最近,因为期望将可再生资源用于食物包装和其它消费品,聚乳酸可受益于本发明的共聚物。

#### [0018] 氧分子的还原剂

[0019] 一旦选好了用于包装的热塑性基质,就能选择氧分子的还原剂。本发明中的还原剂为由单体和聚合物形成的新型共聚物,这样选择的详细原因将在下文解释。

#### [0020] 基础组分

[0021] 选取的共聚物的基础组分与用于形成塑料包装制品的热塑性基质是相同或者相容的。

[0022] 基础组分是能进行开环聚合的环状单体。

[0023] 环状单体的非限制性例子包括丙交酯(乳酸二聚体)、乙交酯(乙醇酸二聚体)、丙内酯(含3个碳原子(C<sub>3</sub>))、丁内酯(C<sub>4</sub>)、戊内酯(C<sub>5</sub>)、己内酯(C<sub>7</sub>)、环状碳酸酯、内酰胺、吡内酯(azlactone)和其组合。

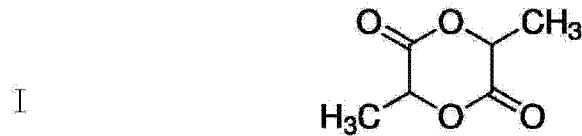
[0024] 在本文件中,将这些环状单体统称为“环状脂肪族单体”。

[0025] 环状脂肪族单体在US2012100263中所用的芳香族环状聚对苯二甲酸酯不同,且提供有时例如在环境温度和压力下得到液体或软的石蜡固体共聚物。和US2012100263中的三元共聚物的固体粒子相比,共聚物的用户可使用液体计量设备分配和分散本发明的共聚物。

[0026] 使用环状脂肪族单体作为基础组分,使得还原剂能和热塑性基质兼容。本领域普通技术人员可使用这些资源例如《汉森溶解度参数:用户手册(Hansen Solubility Parameters :A User's Handbook)》(CRC出版社,2007)来确定与本发明所用的任意特定环状脂肪族单体兼容的热塑性基质。

[0027] 优选地和市售的环状脂肪族单体包括非常兼容地用于聚乳酸(PLA)和聚酯(PET、PTT、PBT)塑料制品的丙交酯,或者与聚碳酸酯、聚氯乙烯以及对丙交酯而言所列的那些非常兼容的的艾普斯龙(epsilon)-己内酯( $\epsilon$ -己内酯)。

[0028] 丙交酯是 3,6-二甲基-1,4-二噁烷-2,5-二酮 (CAS 号 95-96-5),且作为白色粉末可从商业来源购买,例如知名的跨国公司西格玛奥德里奇 (Sigma-Aldrich) 公司和普拉克公司 (Purac)。丙交酯的化学结构如通式 I 所示:



[0029]  $\epsilon$ -己内酯是 2-噁庚酮或 6-己内酯 (CAS 号 502-44-3),且可从商业来源例如西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich) 作为无色液体购买。 $\epsilon$ -己内酯的化学结构如通式 II 所示:



### [0030] 不饱和聚合物还原组分

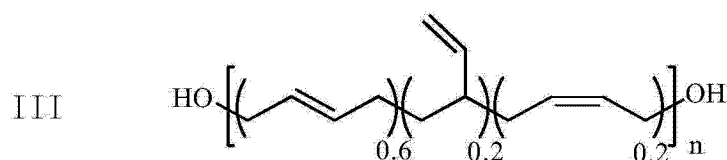
[0031] 共聚合接下来包括不饱和的聚合物还原组分任何不饱和和功能化聚合物分子,即在聚合形成共聚物之后保留碳-碳不饱和性(包含双键或三键)的任何单体、低聚物或功能化聚合物都是可用于共聚物的候选对象。

[0032] 不饱和和功能化聚合物还原组分的非限制性例子包括羟基或缩水甘油基功能化的聚烯烃或聚炔烃,如羟基封端的聚丁二烯或环氧基功能化的羟基封端的聚丁二烯。在这些例子中,优选市售的羟基封端的聚丁二烯,因为它无色液体,适用于活性挤出聚合反应,数均分子量约为 2800,大约 20%的骨架是乙烯基双键 (CAS#69102-90-5)。

[0033] 我们还意外发现,不饱和和功能化聚合物还原组分的分子量影响作为除氧剂的共聚物的性能。在所有其它因素都相同的情况下,数均分子量约为 1300、大约 20%的骨架为乙烯基双键的羟基封端的聚丁二烯不能提供具有除氧能力的共聚物。因此,本发明优选超过 1400、更优选至少约为 2800 的数均分子量 ( $M_n$ )。

[0034] 直到本专利申请提交,没有市售的数均分子量在约 1400-2800 的羟基封端的聚丁二烯。但在下文中,应认为本发明的范围已经包括这种  $M_n$  大于约 1400 且反应以形成的确具有除氧能力的共聚物的不饱和和功能化聚合物还原组分。

[0035] 通式 III 显示了羟基封端的聚丁二烯,其中  $n$  应大于 25。



[0036] 本发明合成的共聚物是能与氧分子反应的大分子,可用来清除这些大分子所在的那些氧分子以及壁本身内部的氧分子。使用大分子共聚物的益处在于,它们本身不挥发,在装食物或饮料的热塑性塑料制品内部空间中也不流动。大分子不会从热塑性塑料复合物中迁移。

[0037] 基础组分、不饱和和功能化聚合物还原剂和连接组分组合形成的共聚物适合用于本发明,因为该共聚物与塑料制品的热塑性基质相容,前者在其后者当中具有良好的分散性。

或者,共聚物在分子水平上与热塑性基质具有良好的相容性,可优化透明度和半透明度。最优选的是,所述共聚物与热塑性基质混溶。

[0038] 共聚物的除氧性质来自聚合形成共聚物之后,作为不饱和功能化聚合物还原组分的未反应部分保留的碳-碳不饱和键。这些碳-碳不饱和键易与氧分子反应。实际上,虽然在氧存在下,这种大分子用作聚合物时可能会发生退化,但它们在发明中用作热塑性基质的除氧添加剂则是有益的。

#### [0039] 反应来形成共聚物

[0040] 在聚合过程中,共聚物得益于二种组分的催化。可采用市售催化剂。目前优选的是有机钛酸酯例如四(2-乙基己醇酸(hexanolate))钛(CAS号1070-10-6)或有机锡酸酯例如二丁氧基二丁基锡烷(CAS号3349-36-8)。

[0041] 两种组分在共聚物中的含量可具有很宽的范围,但研究发现,优选含有较多的、更优选主要含有不饱和功能化聚合物组分,因为除氧能力与用来还原氧并将氧从塑料包装制品的内部空间清除的未反应碳-碳不饱和键的数量直接相关。

[0042] 共聚物是大分子,不容易从塑料制品本体迁移或“起霜(bloom)”到塑料制品表面,但具有易被与之接触的游离氧分子氧化的不饱和碳-碳部分,不管所述游离氧是在塑料包装制品壁的本体内还是在该壁表面上。实际上,这一易氧化性形成了大分子共聚物的还原能力,对于使用本发明的共聚物制造的食物或饮料容器或包装中的活动氧分子来说,每个氧分子-不饱和碳键反应就是一种清除过程。

[0043] 表1呈现了共聚物的可接受、适宜和优选成分的相对重量百分数。该共聚物可包含以下成分,基本上由以下成分组成,或者由以下成分组成。

表 1			
共聚物(重量%)			
组分	可接受的	所需的	优选的
基础组分(环状脂肪族单体)	30-70%	35-65%	40-60%
不饱和功能化聚合物还原组分 (Mn > 1400)	30-70%	35-65%	40-60%
催化剂	0.5-1.5%	0.75-1.25%	0.75-1.25%

#### [0044] 共聚物的聚合

[0045] 共聚物的聚合可以间歇或连续操作方式进行。

[0046] 连续法中的聚合通常在挤出机中进行,将挤出机加热到足以熔化基础组分的温度,同时在挤出机头部加入不饱和功能化聚合物如液态羟基封端的聚丁二烯、连接组分和聚合催化剂。挤出机速度可约为20-600转/分钟(rpm),优选约500-550rpm,但确切条件取决于挤出机直径、长度/距离比等。例如,16mm普力斯姆(Prism)双螺杆挤出机应在约50-75rpm的速度下操作,18mm雷斯特力兹(Leistritz)双螺杆挤出机应在500-550rpm的

速度下操作。一般地,将挤出机输出物造粒,以便与塑料包装制品的热塑性基质配混。

[0047] 间歇法中的混合通常在班伯里混合机中进行,将班伯里混合机同样加热到足以熔化基础组分的温度,以便与另两种组分充分混合并反应。混合速度范围为 60-1000rpm。同样,将混合机的输出物切成更小的尺寸,以备后面如上所述配混。

[0048] 聚合反应产生至少约 93%的共聚物,其重均分子量 ( $M_w$ ) 约为 15000-20000,数均分子量 ( $M_n$ ) 约为 8500-10000,多分散度约为 1.8-2.2,全部用聚苯乙烯作试验参比,用四氢呋喃作溶剂,通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测量。通过差示扫描量热仪 (DSC) 发现:取决于所用环状脂肪族单体的类型,共聚物具有不同的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 和熔融温度 ( $T_m$ )。

[0049] 令人惊讶的是,即使丙交酯单体本身是固体,但丙交酯单体的共聚物是具有俩  $T_g$  值但无  $T_m$  的液体。

[0050]  $\epsilon$ -己内酯单体的共聚物是具有一  $T_g$  值和  $T_m$  约为 47°C 的蜡状固体,这也是令人惊讶的因为  $\epsilon$ -己内酯自身是液体。

[0051] 共聚物的母料

[0052] 共聚物可作为母料或浓缩物,在注塑形成塑料制品时加入热塑性基质和其它成分中。若用作母料,则共聚物可用作其它成分如催化剂、着色剂及其它功能性添加剂的载体。当载体是最终塑料制品的活性成分时,形成母料的技术是本领域的普通技术人员所熟知的。优选共聚物母料,这样共聚物就不必在熔融配混到热塑性基质中时再次经历“加热历程”。

[0053] 共聚物在热塑性基质中的复合物

[0054] 共聚物可以与热塑性基质单独混合,但是优选使用氧化催化剂,其益处是有助于与氧的还原反应。

[0055] 实际上,当使用催化剂时,催化剂可在与共聚物配混之前预混到热塑性基质中,或者在与共聚物和热塑性基质模塑之前预混到母料载体中。

[0056] 用于共聚物还原组分的氧化催化剂

[0057] 催化剂可帮助活化共聚物中的不饱和还原剂组分。催化剂不是必需的,但它们是优选的。若存在,它们可以是光活化催化剂、湿活化催化剂、热活化催化剂等,这些全是本领域的普通技术人员所熟知的。

[0058] 本发明中的共聚物可以在没有催化剂的情况下就进行氧的清除过程。例如,在包装中装入食物或者饮料的同时或基本同时形成的包装,就能受益于这种不需要经过活化才开始还原氧分子的除氧剂。

[0059] 然而对于特定行业,使用作氧分子还原剂的共聚物保持休眠状态直到形成包装或者容器是十分重要的。饮料瓶和其它液体容器通常经过两步制造,第一步是形成所谓的“预成形件”,其开口有最终的尺寸,但是最终体积塌缩了;第二步是将预成形件模塑成一个有最终尺寸的容器、器皿或者瓶。例如,水瓶、软饮料瓶和啤酒瓶是从预成形件开始的,所述预成形件具有尺寸合适的螺帽口和高度塌缩的压扁瓶或类似截短试管的剩余部分。在制瓶厂,在灌入饮料前,通过吹塑使预成形件膨胀,形成一升或半升的瓶子。

[0060] 因为不希望在吹塑和灌装之前的储存阶段浪费暴露在环境中的预成形件的除氧性能,所以共聚物的除氧功能的相对休眠状态对于饮料行业就十分重要。因此,尤其是对于此行业以及任何其它依赖于预成形件的行业,例如健康护理或化妆品行业,需要在预成形



件形成之后,通过某一事件来触发除氧过程。

[0061] 催化剂的非限制性例子是过渡金属(热活化)和二苯甲酮(光活化)。催化剂相对于共聚物的浓度可少至 10 份 / 百万份用来清除氧的共聚物。

[0062] 过渡金属盐是最优选的催化剂,因为它们的热活化的。这种盐包括钴盐、铈盐、锰盐等。在预成形件形成吹塑瓶时,这些类型的催化剂适用于活化作为大分子氧还原剂的共聚物,形成吹塑瓶的过程是在升高的温度下发生的,以便将预成形件加热融化至最终形状。

[0063] 一种用于氧化可氧化有机化合物的催化剂的市售非限制性例子是硬脂酸钴(CAS#13586-84-0)。

[0064] 任选的添加剂

[0065] 用作食物或饮料包装或者用作对氧敏感的电子组件的塑料制品可以包含传统的塑料添加剂,其用量足以使包含热塑性基质、氧分子还原剂和任选还原剂催化剂的热塑性复合物具有所需的加工性质或性能。添加剂的量不应造成浪费或对复合物的加工或性能有害。热塑性配混领域的技术人员无需过多的实验,仅须参考一些文献,例如来自“塑料设计库”(Plastics Design Library)([www.williamandrew.com](http://www.williamandrew.com))的“塑料添加剂数据库”(Plastics Additives Database)(2004),就能够选择许多不同类型的添加剂加入本发明的复合物中。

[0066] 任选添加剂的非限制性例子包括粘合促进剂;杀生物剂(抗菌剂、杀真菌剂和防霉剂)、抗雾化剂;抗静电剂;粘合剂、起泡剂和发泡剂;分散剂;填料和增量剂;防火剂、阻燃剂和烟雾抑制剂;抗冲改性剂;引发剂;润滑剂;云母;颜料、着色剂和染料;增塑剂;加工助剂;脱模剂;硅烷、钛酸盐 / 酯和锆酸盐 / 酯;滑爽剂和抗粘连剂;稳定剂;硬脂酸盐 / 酯;紫外光吸收剂;粘度调节剂;蜡;以及它们的组合。如果所述化合物在任何受管控的行业用作塑料制品,本领域的普通技术人员会知道仅选择适合受管控的终端用途的那些任选添加剂。

[0067] 表 2 显示了用于本发明的复合物的可接受、适宜和优选成分的相对重量百分数,它们在注塑时从母料组合或者在注塑之前作为预混复合物组合。不管哪种情况,表 2 显示了基于最终塑料制品的复合物配方参数。

<b>表 2</b>			
<b>配方参数</b>			
重量百分数（另行注明的除外）	可接受的	所需的	优选的
热塑性基质	84-99%	89-97%	94-99
氧分子的还原剂（共聚物）	0.1-3%	0.1-2%	0.1-1%
任选的还原剂金属催化剂	10-1000 ppm	10-400 ppm	10-200 ppm
其他可选的添加剂	0-15%	0-10%	0-5%

### 本发明的实用性

[0068] 如前文所解释的,设计用于容纳易被氧化的物品的任何热塑性制品都能受益于成为最终制品一部分并作为除氧剂的大分子、非迁移性的新型共聚物。可受益于本发明的复合物,包括其新型共聚物的行业范围从受到高度管控的食品饮料行业到受到高度管控的高性能电子行业。

[0069] 已知氧能与调味剂、染料、氨基酸、维生素、脂肪酸、抗氧化剂（这里用于其它目的）和其它敏感的有机化学品反应。氧能转化酶和促进任何需氧过程的进行,包括酵母菌、霉菌或者细菌的繁殖。

[0070] 任何食物或饮料,药物或化妆品,或者任何其它对氧分子具有高度反应活性的材料都能从本发明中获益。由于大分子还原剂的存在,食物和其它易腐坏材料的保质期限能得到延长,所述大分子还原剂优选在一个适当的时间被催化剂活化。

### 实施例

[0071] 实施例 1-4:制备共聚物

[0072] 实施例 1-4 涉及从基础组分和不饱和的还原组分制备共聚物。

[0073] 各实施例通过下述制备:将 2.0 克的羟基封端的功能化聚丁二烯和 2.0 克的环状脂肪族单体在 25 毫升的小瓶中预混合,然后将该小瓶置于已经预热到 190°C 的油浴中,搅拌直到小瓶中的混合物变成均匀溶液,然后添加 2 滴催化剂,并继续加热搅拌 10 分钟。

[0074] 表 3 显示了成分和配方。

<b>表 3</b>				
<b>成分名称 (重量%)</b>	<b>实施例 1</b>	<b>实施例 2</b>	<b>实施例 3</b>	<b>实施例 4</b>
丙交酯(西格玛-奥德里奇公司)	49.495		49.495	
$\epsilon$ -己内酯(西格玛-奥德里奇公司)		49.495		49.495
羟基封端的功能化聚丁二烯(Mn=2800) [Polybd R-4511 HTL0, 购自宾夕法尼亚州埃克斯顿市沙多玛公司(Sartomer Company, Exton)]	49.495	49.495	49.495	49.495
四(2-乙基己醇酸)钛(Tyzor <sup>®</sup> TOT, 购自多弗克塔公司(Dorf Ketal))	0.990	0.990		
二丁氧基二丁基锡烷(FASCAT <sup>®</sup> 4214, 购自阿卡玛公司(Arkema))			0.990	0.990
<b>总计</b>	<b>100.00%</b>	<b>100.00%</b>	<b>100.00%</b>	<b>100.00%</b>

[0075] 利用凝胶渗透色谱(GPC)分析实施例1-4相对于聚苯乙烯的转化率和分子量。测试条件如下:THF(HPLC级),用0.025%BHT稳定;沃特世公司(Waters)GPC柱:2-Styragel HR5E THF(7.8 x 300mm)和1-Styragel HR 1 THF(7.7 x 300mm);0.45  $\mu$ m Teflon<sup>™</sup>注射器过滤器,用于样品过滤;具有压盖钳口(crimp)顶部和含Teflon<sup>™</sup>阻挡层的橡胶密封件的自动取样小瓶;和聚苯乙烯窄Mw标准品(10):7100000, 2110000, 1460000, 706000, 355000, 96400, 37900, 10850, 2980, 1050。

[0076] 样品的制备过程如下:在30毫升小瓶中称量 $\approx$ 20毫克的样品(树脂重量,记录该重量)。体积添加20毫升THF。密封小瓶,并允许过夜平衡。分析之前,在80 $^{\circ}$ C烘箱中加热20分钟,然后冷却。用溶液填充3毫升的一次性移液管,并连接膜过滤器。丢弃最开始的1毫升,然后用溶液填充自动取样器队列(file)。钳紧密封件。

[0077] GPC仪器设定如下:THF溶剂,1ml流量,40分钟运行时间。样品尺寸,50微升。折射率检测器,30 $^{\circ}$ C,响应-100RIU全尺寸。将柱烘箱设定为30 $^{\circ}$ C。

[0078] 表4呈现了GPC结果,附有用TA仪器公司的DSC Q2000仪器在N<sub>2</sub>气氛下以10 $^{\circ}$ C/分钟的加热速率测得的熔融温度和玻璃化转变温度。

表 4 共聚物的聚合证据				
GPC 分析				
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
转化率	93%	97%	99%	96%
Mw	9, 250	9, 650	9, 490	8, 710
Mn	20, 440	20, 150	17, 380	19, 990
Mw/Mn	2. 21	2. 095	2. 048	1. 951
DSC 熔融温度				
°C		46. 3		47
DSC 玻璃化转变温度				
°C	-73. 7	-76. 1	-69. 7	-75
°C	-4. 3		-7. 7	

[0079] GPC 分析表明对于环状脂肪族单体和聚丁二烯的聚合的 4 个反应全部有出色的转化率。DSC 熔融温度和玻璃化转变温度结果表明共聚物是聚合的, 因为两种反应物的均聚物在这些温度是不同的。

[0080] 令人惊讶的是, 即使丙交酯单体本身是固体, 但丙交酯单体的共聚物是具有俩 T<sub>g</sub> 值但无 T<sub>m</sub> 的液体。

[0081] 此外, 还令人惊讶的是  $\epsilon$ -己内酯单体的共聚物是具有— T<sub>g</sub> 值和 T<sub>m</sub> 约为 47°C 的蜡状固体, 因为  $\epsilon$ -己内酯自身是液体。

[0082] 然后还利用差示扫描量热法 (DSC) 评价共聚物作为除氧剂的性能。根据 ASTM D385-06, 测试方法包括将样品加热到升高的温度, 一旦平衡建立, 将周围气氛从氮气变为氧气。对于实施例 1-4, 选择 120°C。从开始暴露在氧气中到开始氧化的时间视为氧化诱导时间 (OIT)。OIT 的具体测量过程如下:

[0083] 1) 校准测量热流的量热计仪器, 校准气流 (O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>) 流速至 50 立方厘米 / 分钟, 校准温度计;

[0084] 2) 称量 6-8mg 小块样品 (如果需要, 进行切割);

[0085] 3) 用流速为 50 立方厘米 / 分钟的 N<sub>2</sub> 对样品室中的样品吹扫 15 分钟;

[0086] 4) 以 20°C / 分钟的速率将样品在 N<sub>2</sub> 气氛中加热到设定的温度, 记录热流;

[0087] 5) 在 N<sub>2</sub> 中将温度保持在设定温度 10 分钟, 持续记录热流;

[0088] 6) 以 50cm<sup>3</sup> / 分钟的流速将 N<sub>2</sub> 转换为 O<sub>2</sub>;

[0089] 7) 在 O<sub>2</sub> 中将样品保持在设定的温度不变, 持续记录热流 100 分钟;

[0090] 8) 收集初始氧化时间和峰值氧化时间的值。

[0091] 表 5 显示了用于实施例 1-4 的 OIT 结果。

<b>表 5</b>				
<b>120℃的 OIT</b>				
<b>实施例</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>开始氧化 (OIT) , 分钟</b>	立即	24.2	立即	立即
<b>峰值氧化时间,分钟</b>	38.2	71.2	21.2	48.2

[0092] OIT 的结果表明实施例 1、3 和 4 非常快速地开始氧化, 这证明对于需要在 120℃ 下立即除氧的那些物品是有用的。但是, 对于没有在 120℃ 下储存的那些产品, 据信这些快速实施例 1、3 和 4 可用于低温, 可能需要存在反应催化剂例如存在硬脂酸钴。

[0093] 用于实施例 2 的 OIT 结果表明具有比 US2012100263 的三元共聚物所观察到的更快的开始氧化, 允许本领域普通技术人员根据除氧效果的不同速率选择用于不同热塑性基质的不同除氧聚合物系统。

[0094] 还据信本发明的共聚物可在热塑性基质中作用来类似地进行在 US2012100263 中所进行的实验, 例如透氧率 (OTR)、灌水瓶内顶空部分的进氧量、灌水瓶的水中的进氧量等。

[0095] 因此, 本领域的技术人员不需要做过多的实验, 就能配混越来越多的共聚物, 获得许多量级的除氧能力, 并确定用作氧分子还原剂的共聚物对装有易腐坏的食物或饮料的塑料包装制品的除氧率, 所述氧分子是原本存在的, 或者是在数月的存储期内渗入的。

[0096] 本发明不限于上述实施方式。以下是所附权利要求书。