

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B65D 1/02

C08G 69/46 C08G 63/88



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99814916.0

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1163384C

[22] 申请日 1999. 11. 16 [21] 申请号 99814916.0

[30] 优先权

[32] 1998. 12. 22 [33] US [31] 09/219,178

[86] 国际申请 PCT/US1999/027117 1999. 11. 16

[87] 国际公布 WO2000/037321 英 2000. 6. 29

[85] 进入国家阶段日期 2001. 6. 22

[71] 专利权人 BP 北美公司

地址 美国伊利诺斯州

[72] 发明人 乔治·E·罗特 保罗·J·卡希尔

塔米拉·J·巴恩斯

查尔斯·W·鲍尔

戴维·C·约翰逊

马修·A·库尔茨克

楚伊-云·林奇

沃尔特·M·尼德雷克

审查员 曹传陆

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

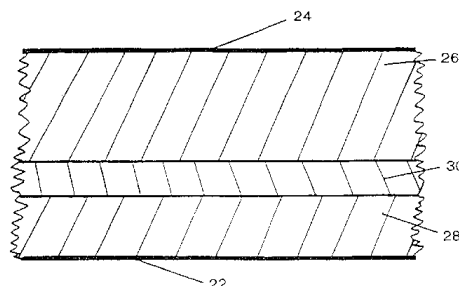
代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称 改进氧清除改性共缩聚物的方法,其
产品以及包含该产品的包装物品

[57] 摘要

本发明公开了经改进的活性氧清除包装物品,该物品任选地还包括 SiO₂ 和/或 EAA 涂层。还公开了经改进的活性氧清除共缩聚物及其在包装物品中的应用。具体公开了:(1) 氧化减速剂或控制剂(抗氧化剂)与共缩聚物清除剂的一起使用,和(2)基本上在无氧情况下的共缩聚物聚合后处理。这些改进导致通过活性氧清除剂来增加氧的消耗以及改善活性氧清除共缩聚物的包装特性。



ISSN 1008-4274

5 1. 一种改进活性氧清除改性共缩聚物的性能的方法，所述改性的共缩聚物包含主要量的缩聚物链节和较小量的氧清除部分链节，其中所述方法包括对所述共缩聚物进行聚合后处理总共为至少一小时的时间，其中对所述改性共缩聚物聚合后处理 1mm 汞柱以下的真空或在氮气过滤层下进行操作 99%纯氮或其它惰性气体中的氧存在量的条件下进行。

10 2. 如权利要求 1 所述的方法，其中聚合后处理包括将改性的共缩聚物加热到温度至少为 60℃。

 3. 由权利要求1-2的任一方法获得的改性共缩聚物。

15 4. 如权利要求3所述的改性共缩聚物，其中缩聚物链节选自聚酯和聚酰胺。

 5. 如权利要求3的改性共缩聚物，其还包含以下物质的一种或其任意组合：（A）相对共缩聚物的重量，为10-500 ppm的过渡金属催化剂；（B）相对共缩聚物的重量，为50-200 ppm的光敏材料；（C）
20 相对共缩聚物重量，为10-5,000 ppm的均苯四酸二酐；（D）相对共缩聚物重量，为5-500 ppm的钠；（E）相对共缩聚物的重量，为10-2,000 ppm的氧化减速剂。

25 6. 如权利要求5所述的改性共缩聚物，其中缩聚物链节包括聚对苯二甲酸乙二醇酯。

 7. 如权利要求5所述的改性共缩聚物，其中氧清除部分链节包含未氢化的聚丁二烯低聚物链节。

30

-
8. 如权利要求5所述的改性共缩聚物，其中氧清除部分链节包含0.5~12重量%的氧清除共缩聚物。
- 5 9. 如权利要求5所述的改性共缩聚物，其中过渡金属催化剂包括由羧酸钴衍生的钴。
10. 如权利要求5所述的改性共缩聚物，其中光敏物质包括二苯酮。
- 10 11. 如权利要求5所述的改性共缩聚物，其中所述氧化减速剂包括丁基化羟基甲苯。
12. 一种包装物品，包含权利要求3的改性共缩聚物。
- 15 13. 如权利要求12所述的包装物品，在碳酸饮料于高达70℃的温度经原位巴氏灭菌后，所述包装物品恢复到初始尺寸包括其垂直度的3%范围内。

改进氧清除改性共缩聚物的方法，其产品以及包含该产品的包装物品

5 相关在先申请

在美国,该申请是 1996 年 9 月 23 日提出的系列号为 08/717,370 的美国申请的部分继续申请。它也是如下三个 PCT 申请的部分继续申请：（1）1997 年 9 月 22 日提出的申请号为 PCT/US97/16712 的申请，于 3/26/98 公开为 WO98/12127；（2）1998 年 2 月 17 日提出的申请号为 PCT/US98/02991 的申请；和（3）1998 年 3 月 17 日提出的申请号为 PCT/US98/05239 的申请。

关于联邦基金资助的研究的陈述

（没有相关内容）

15

发明领域

本发明一般地涉及具有活性氧清除能力的共聚物组合物以及这些组合物用于改进氧敏感性物质的包装的应用，公开了可以制造到包装物品中的改进制剂，还公开了改进包装物品的构建和实施例。

20

发明背景

如上所述，本申请和相关申请通常目的在于活性氧清除共聚物及其在包装物品中的用途。公开在本申请和相关申请中的大多数实施例包括活性氧清除共聚物在层状复合材料中的应用，其作为包括包装物品的壁或膜的几层中的至少一层。

25

本申请和相关申请中的活性氧清除共聚物典型的是共缩聚物，主要包括缩聚物链节和少量的氧清除部分（OSM）链节。通常作法是使用共聚物，更具体地说是共缩聚物，作为包装和装瓶材料。例如，甚至用于装瓶苏打汽水的普通聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）瓶子，

30

常常在聚合物中包括一些间苯二甲酸键合并由此能够被称为共聚物。为了避免这样的模棱两可的解释，术语氧清除共聚物或改性共聚物将用以表示那些具有 OSM 链节并且是本发明重要成分的聚合物。制备本发明的氧清除改性共聚物作为热塑性塑料，由此它们适合于熔融加工到瓶子和包装物品中。然而，可预想这些材料在热塑性材料可以随后转变成热固性树脂的情况下的应用。

众所周知，改性包装和装瓶缩聚物（即那些没有被改性以增加氧清除能力的）的聚合后处理通常可以改善这样的材料的突出的包装特性。聚合后处理可以包括加热和/或冷却处理、化学处理/反应、照射、老化、或其结合。可以实现的未详尽列出的改进包括，脱挥发分作用 (devolatization)、干燥、增加结晶、进一步聚合（特别是固相聚合）、增加特性粘度（IV）、增加分子量、改善气味和/或味道、改善钝态阻隔性 (passive barrier properties) 及改善透明度。为了得到这样的改进而对于未改性缩聚物进行的聚合后处理技术应用在本领域里是比较熟知的。对于活性氧清除共聚物的这些聚合后技术的应用在某种意义上类似于用在未改性缩聚物的技术，迄今证明是不满意的，因为遇到了问题如氧清除能力的损失和氧清除共聚物的变色或透明度损失。用于氧清除共聚物的聚合后处理方法是需要的，其提供对未改性缩聚物所希望的改进且避免前述对于氧清除共聚物聚合后处理所遇到的问题。本申请致力于这些和导致改进活性氧清除共聚物及由此制造的包装物品的其它需要。

发明概述及现有技术综述

为了更全面地了解本申请及有关申请，应当认识到有两种宽型阻隔层保护被包装的氧敏感性物质不受氧（通常氧来自空气）的影响。一种已知为钝态氧阻隔层并找到其用途，因为其高度地阻止氧渗透通过这种结构。玻璃和金属基本上是极好的钝态氧阻隔层。缩聚物特别是聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）在包装材料工业中被广泛采纳并且是中等良好的钝态氧阻隔层。另一些缩聚物可以显示出比聚

酯更好的或较差的钝态阻隔性。例如聚酰胺，如聚亚己基己二酰胺和聚邻苯二甲酰胺，当以类似的结构使用时通常比聚酯有较好的钝态氧阻隔性。

5 另一种类型的氧阻隔层称作活性氧阻隔层。活性氧阻隔层是一种能够拦截并清除氧（通过与氧进行化学反应）的物质，例如，当氧企图渗透过包装时。活性氧清除剂主要突出特点是，它们不仅能够拦截来自空气中的企图进入包装空腔的氧而且也提供一种手段从包装空腔内消除不需要的氧（通常称作顶空氧），其中所述氧可以在包装或填充时被不经意地引入，只有活性氧清除剂能够从包装空腔去除不需要的氧。因此，活性氧的清除意味着，混入包装内的材料由于其与氧反应并耗尽氧而发生转变。该材料逐渐被消耗以致活性氧清除能力最终耗尽或至少有所减小。然而，该氧清除部分的这种最终耗尽可以调整，使该耗尽正好发生在所要求的包装产品无氧储藏期限（通常是一年或
10
15 更少）之后。

 本申请及有关申请的活性氧清除共聚物，一般是主要包括缩聚物链节和少量的氧清除部分（OSM）链节的共缩聚物。如上使用的，“主要”意味着超过 50wt%的共聚物是由缩聚物链节组成。本申请使用的“包括（comprising）”定义为“指定所述特征、整体、步骤或成份的存在，如所述，但不排除存在或添加一个或多个其它步骤、成份或其基团”。包括（comprising）不同于“组成（consisting of）”，“组成”排除了一个或多个其它步骤、成份或其基团的存在或附加。氧共聚物的缩聚物链节一般是聚酯（特别包括 PET）或聚酰胺，但是，
20 聚砜、聚醚、聚酮和其它缩聚物也可作为本申请氧清除共聚物的缩聚物链节的来源。氧清除共聚物的 OSM 链节通常是聚烯烃低聚物、聚环氧丙烷低聚物或侧甲基芳族化合物，正如申请号为 PCT/US98/05239 的相关申请中所定义。使用在共聚物中的 OSM 链节的 wt%通常是在约 0.5-12 wt%的范围内，并优选在约 2-约 8 wt%的范围内。该共聚物
25
30 可以通过任何方法产生，但通常是通过在 OSM 上引入末端官能团（多

个)来制造,这些官能团能进入缩聚物、酯基转移、酰胺基转移及类似的转移反应。然后,所需要量的这些官能化 OSM 在一批或连续缩合中被用作“假单体”,或与先前制备的缩聚物反应,在此它们通过酯基转移被导入聚合物中,由此产生活性氧清除共聚物。

5

在所选择的应用中,如用于包装非食用产品如电子元件时,氧清除共聚物可以部署为单层薄膜以形成包装物品。更经常地,氧清除共聚物包括多层包装物品中的至少一层。在许多实施例中,其它层中的至少一层包括包装缩聚物如聚酯或聚酰胺。包装缩聚物层可以由可给该层增加显著包装特点的单体混合物构成。例如,在一包装聚酯层中,通常发现 PET 层存在除乙烯和对苯二甲酸酯外的一些键合。例如,通常 PET 层含有一些间苯二甲酸酯和/或一些萘二甲酸酯键合。当氧清除共聚物是共聚酯时,这些同样的键合可以存在于共缩聚物的聚酯嵌段中。

10

15

氧清除共聚物常常使用具有和/或进一步包括改善其包装性能的材料和/或提高其活性氧清除能力的材料。理想地,下列特性被认为是氧清除共聚物所希望的:

(1) 优选玻璃转化温度约 60℃以上,以使共聚物在环境温度约 0-60℃时,以固体形式存在,

20

(2) 优选特性粘度(IV)至少约 0.5,以易于加工到瓶子和/或薄膜中。

(3) 优选透明度好,用于透明包装的应用。

(4) 优选商业上可接受的清除能力在环境温度时至少为每克共聚物清除 0.4cc 的 O₂,以用最少的共聚物保证包装产品有足够的储藏寿命。

25

(5) 优选低 OSM 链节百分比(2-8wt%),以便使用的包装物品可以更容易地回收及以便改性聚合物在性能上类似于作为缩聚物链节衍生来源的未改性缩聚物。

30

(6) 优选良好的钝态阻隔性,不仅防止 O₂ 入内而且也保留碳酸

饮料包装中的 CO₂。

5 选择使用的这些增强材料包括均苯四酸二酐（PMDA）、过渡金属催化剂（优选钴）、光敏物质如二苯甲酮、氧化的减慢剂或控制剂如丁基化羟基甲苯（BHT）等。申请人已经进一步确定来自羧酸钴的钴是最有效的，优选来自辛酸钴或硬脂酸钴的钴，并特别优选来自辛酸钴的钴。增强材料可以单独使用或几种结合使用。这些增强材料添加剂在共聚物形成时可以包括共聚物组合物中的一部分，可以随后添加到改性聚合物或包装物品中，或者通过这些方法之一加入一些增强材料。

10 氧清除改性聚合物在多层壁/膜包装物品中通常用作层。一个特别优选的实施例包括与缩聚物层结合的共聚物的使用，共聚物中的缩聚物链节衍生自该缩聚物。

15 众所周知，包装和装瓶缩聚物的聚合后处理通常可改进此类材料显著的包装特性。聚合后处理可包括加热和/或冷却处理、化学处理/反应、照射、老化或其结合。可实现的未详尽列出的改进包括脱挥发分作用、干燥、增加结晶、提高（较高温度）熔体强度、更进一步聚合（特别是固相聚合）、增加特性粘度（IV）、增加分子量、改善气味和/或味道特性、改善钝态阻隔性和改善透明度。为了得到此类改进而

20 对于未改性缩聚物使用的聚合后处理技术应用在本领域中是比较熟知的。对于活性氧清除共聚物的这些聚合后处理技术应用在某种意义上类似于用在未改性缩聚物的技术，其迄今证明是不令人满意的，因为遇到了问题如氧清除能力损失和氧清除共聚物变色或透明度下降。

25 一份早期专利公开了通过聚合后处理改进对 PET 有利的包装性能，是 Dijkstra 等人的 US 3553157。Dijkstra 的专利公开了 PET 的热处理和化学处理。在 Dijkstra 专利中公开的几种化学处理剂中的一种

30 是 PMDA。在本申请的优选实施例中，申请人公开了包括 PMDA 的

氧清除共聚物制剂，PMDA 是在共聚物形成时加入或早已存在于预制的母料混合物中并用作链增长剂。虽然在本发明的氧清除改性聚合物形成期间，可能有一些残余的 PMDA 中从使用中保留下来，但那些本领域的普通技术人员将认识到在合成期间将 PMDA 加入共聚物的配制不同于 PMDA 的聚合后处理。这尤其是事实，因为优选 PMDA 是由于它基本上反应到完成。不管怎样，在 Dijkstra 的专利中没有公开任何关于氧清除共聚酯的聚合后处理的内容。

另一个专利，Leslie 等人的 US 4145466，揭示了 PMDA 和 PMDA 衍生物在 PET 的聚合后加工中的应用，主要用于改善 PET 的熔融强度。然而，在这参考文献中有关氧清除共聚酯的聚合后处理什么也没有公开。两个其它专利，均授予 Guido Ghilsolfi 的 US 5243020 和 US 5338808，描述了 PET 和类 PET 聚酯的聚合后改质，但没有公开用于聚合后改质活性氧清除共聚酯的方法。

本申请和有关申请的活性氧清除共缩聚物主要是由缩聚物链节和少量的 OSM 链节组成。当放在如瓶、杯、薄膜、盘等包装材料的壁内时，氧对包装内容物的侵蚀可以被消除或至少控制在可接受的水平，用于满足所要求的产品储藏寿命。吸收氧的能力和这种氧清除速度是氧清除共缩聚物的关键工作特性。通过各种熔融加工方法可以把共缩聚物引入在容器的壁中，这公开在 PCT 申请 PCT/US97/16711 中，98 年 3 月 26 日公布，国际公开号为 WO98/12127。氧清除共缩聚物在制造到容器中之前，通常要经受聚合后处理，以促进这种加工和改善物品的性能。本发明的氧清除改性聚合物也可在制造到容器/包装中后经受聚合后处理。这些操作包括干燥、脱挥发份，结晶和固相聚合等。一般，它们类似于那些通常应用在非氧清除均聚物和共聚物上的操作。然而，这些对于氧清除共聚物的聚合后技术的应用，迄今已经大体上减小了此类共聚物的氧清除能力。本发明的一个关键特点是在这些操作中对临界转变的鉴别和实施以致共聚物的氧清除能力不显著地减小。本发明的一个重要概念是在严格的无氧情况下执行此类操作的

以及在此类操作后限制共聚物与氧接触的方法的发现和完成。

附图的简要描述

图 1 是优选的氧清除瓶壁和薄膜构造的横截面图。

5 图 2 显示氧清除共聚物的聚合后处理基本上没有减小其氧清除能力。

发明的详细说明

10 本发明的活性氧清除改性聚合物通常是主要包括缩聚物链节和少量的氧清除部分 (OSM) 链节的共缩聚物, 优选缩聚物链节是那些由聚酯和聚酰胺衍生而来的, 尤其优选的是选自例如 USA 21 CFR § 177.1590 (1997 年 4 月修订版) 中所包括的那些包装聚酯链节。氧清除共聚物的 OSM 链节首先至少单一地用一个能够进入缩聚反应和/或能够与先前形成的缩聚物发生酯基转移的基团官能终止。官能终止的
15 OSM 如式 1 所描述。



20 双官能度表示在式 1 中作为一种可能性, 但是 OSM 可以单一官能终止或官能化到大于 2 的程度。那些本领域的普通技术人员将认识到官能终止的 OSM 种类的商业可利用性将避免增加此种官能化的需要。在式 1 中, OSM 代表一个有机氧清除部分, 即能够与氧反应并能够消耗/去除氧的化学物质。优选 OSM 包括分子量为 100-10,000 的聚烯烃低聚物、聚环氧丙烷低聚物或侧甲基芳族化合物, 正如在申请号
25 PCT/US98/05239 的申请中所限定。申请人已经发现, 当作为链节混入改性聚合物时, 聚丁二烯单体本身用作一种合适的 OSM。但是, 尤其优选的是 MW 100-10,000 的未氢化的聚丁二烯低聚物。在式 1 中 X 和 Y 通常是相同的并且可以是能够参与缩聚和/或酯基转移的任何种类。X 和 Y 代表的可能种类的非限制例子包括 OH、COOH 和 NH₂ 及其能够参与缩聚和/或酯基转移反应的取代衍生物。
30

制备改性聚合物可以通过已知的分批处理或连续缩聚加工，加工通过所要求摩尔量的式 1 物质置换类似反应性的终止单体来进行，该终止单体通常用来形成未改性缩聚物。本领域的普通技术人员将认识到，OSM 的末端官能度不需要与被置换的单体的官能度相同，只要缩聚或酯基转移反应进行即可。例如，在 PET 的产生中，对苯二甲酸通常是与乙二醇聚合。在这个例子中，在缩聚反应中所要求摩尔当量的以二羟基终止的式 1 物质的置换（即对于一当量乙二醇的置换），在消耗很少的乙烯链节下，将产生在共聚物中具有一些 OSM 链节的改性聚酯。申请人优选用于制造氧清除共缩聚物的方法是通过反应挤塑（酯基转移作用）进行，因为，它考虑到在氧清除瓶和/或包装物品的整个产生方案的后阶段的较大柔韧性。通过酯基转移制造本发明的共聚物详细公开在 96 年 3 月 26 日公布的国际公开号为 WO98/12244 的 PCT 申请中。

15

申请人发现，在酯基转移过程中小量的链增长或交联剂的引入能增加分子量、增加特性粘度以及引起由于酯基转移形成的氧清除共聚物的玻璃转化温度的相应升高。较高的玻璃转化温度有重要意义，因为改性聚合物在低于玻璃转化温度时作为固体存在并能制造入薄膜和其它包装品中，其在环境温度（即约 0-60℃）保持其形状，等等。本发明的改性聚合物在高于或低于其玻璃转化温度时能够清除氧。申请人优选的链增长剂是均苯四酸二酐（PMDA），因为它容易在市场购得，因为它反应快和大体上反应完全，还因为它是被美国食品和药物管理局列出和批准的单体。当使用时，PMDA 在相对于共聚物重量约 10-5000 PPM 范围内使用。在一个实施例中，聚酯和 PMDA 的预混合母料用作反应挤塑机的进料部分以通过酯基转移作用形成共聚物。这些预混合母料通常是主要由聚酯（例如，PET 或改性 PET 如其中具有一些萘二甲酸酯或间苯二甲酸酯单体的 PET）和约 0.2-约 15wt%（基于母料总 wt%）的 PMDA 组成。母料中的聚酯可以是全部或部分的回收再利用聚酯，还可含有钠。优选的实施例包括以碳酸钠形式存在的

30

钠。钠可以是预混合母料的一部分，或在形成氧清除改性缩聚物期间加入。不管如何加入它，相对于改性缩聚物重量，钠应该处于约 5-500 PPM 范围内。当用含有至少一些回收聚酯（如 PET）的原料产生改性缩聚物时，人们将注意到一些钠可能已经存在于回收聚酯中，因为通常实践中用氢氧化钠水溶液清洗回收聚酯。当使用回收聚酯时，必须说明任何残留钠的存在。

通过使用预混合母料可以带来很大的便利和优点，如在美国专利 5340846 中所公开的。一个优点是，当 PMDA 在反应挤塑加工中使用（有或没有钠），它事实上是完全反应，即少于约 100 PPM 的未反应 PMDA 保留在由此形成的氧清除共缩聚物中。

本发明的氧清除共聚物在某些情况中可以构成包装，特别是用于非可食用产品包装。但是，它们通常制造到瓶子、包装物品或薄膜中，其中，它们被设置作为多层瓶壁、包装物品或薄膜结构中的几层中的至少一层。改性聚合物通常与另外的热塑性材料，特别是一种或几种选自如在 USA 21 CFR § 177.1010-177.2910（1997 年 4 月修订版）列出的那些，一起被设置为多层结构中的至少一层。申请人的优选多层结构瓶可以在能够处理至少两种熔融热塑性树脂的任何现代瓶制造设备上产生。申请人的瓶子和瓶子预物品也可以以一种使永久变形和扭曲减至最小的方法产生，例如公布于 1996 年 6 月 26 日的 Kirishnakumar 等人的美国专利 4936473 上所公开的。能抵抗由巴氏杀菌法或热装罐引起永久变形的瓶子被限定为在热装罐或从巴氏杀菌加热中取出后冷却到储藏温度后恢复到原来尺寸（在 3% 以内）的那些瓶子。特别重要的是在巴氏杀菌或热装罐后瓶子保持（或回复）垂直度特征。垂直度涉及瓶子站立在平面或水平面上垂直（直立位置）的测量。

特别优选的包装壁、瓶壁或薄膜结构的形式包括一种如图 1 所示的三层实例。瓶子或包装壁的外面 24 是用未改性的包装缩聚物的较厚层 26 形成，并可以全部或部分由回收材料构成，因为其不接触包

装空腔或包装材料。限定包装空腔的瓶子或包装壁的里面 22 是用未改性的包装缩聚物的较薄层 28 形成。一般，较薄层 28 采用新的缩聚物。中间层 30 是用本发明的氧清除共缩聚物，即那些具有 OSM 链节的共缩聚物构成。中间层可以用未改性缩聚物稀释，其可以是新的、回收的或两者的混合物。氧清除改性聚合物上的缩聚物链节可全部或部分从回收的缩聚物中得到。中间层通常还含有添加的过渡金属催化剂、光敏物质、抗氧化剂如 BHT 和其它常规使用的添加剂。

其它和/或附加层也可以存在。例如，具有图 1 瓶壁结构的瓶子还能在里面（包装空腔）或外面涂层以提高瓶子的性能。作为例子，PPG 工业产生一系列的水基环氧-胺-丙烯酸酯（EAA）乳剂，其作为一种含水喷雾，形成聚酯（如 PET）和用于以商品名为 BAIROCCADE[®] 出售的其它塑料容器的内衬。应用这种层有助于改善聚酯瓶不仅对氧而且对保留在碳酸饮料瓶中的二氧化碳所具有的钝态阻隔性。对于具有一层氧清除改性聚合物瓶的里面或外面（最优选外面）应用这样一层，产生出具有改善的钝态和活性氧阻隔性以及改善二氧化碳阻隔性的瓶子。这种涂层另外的优点是，对于指定的应用只需要较少量的活性氧清除材料，这是因为当涂布在外面时，所提高的钝态氧阻隔性用于降低必须通过活性氧清除层消除的氧量。

20

这也是一种普通的作法，即用一 SiO_2 层涂布聚酯瓶，通常是在瓶子的外面，而且也有改善对氧和二氧化碳两者的钝态气体阻隔性的用途。作为上述例子， SiO_2 层应用在具有氧清除共聚物层的瓶子的外面，产生出一种具有改善了钝态和活性氧阻隔性以及改善的二氧化碳阻隔性的瓶子。此外， SiO_2 涂布需要较少的活性氧阻隔材料用于指定应用，因为改善了的钝态氧阻隔性能减少必须通过活性氧清除层消除的氧量。此外，因为经 EAA 涂布或 SiO_2 涂布，空瓶的储藏寿命得以延长，这是因为减少了自瓶子涂布面的氧侵蚀。在某些实施例中，EAA 和/或 SiO_2 的涂层可以施加在瓶子的里面和外面这两面上，里面和外面涂层可以是相同的或者可以由各自的类型构成。然而，EAA 和/或

30

SiO₂ 涂层有减小此类涂布瓶回收质量的作用。

5 比较传统的是用在包装材料中加有琥珀色或绿色着色剂的瓶子包装啤酒，以改善啤酒容器的防紫外性。着色剂的存在也不利于一般聚酯（或甚至玻璃）瓶的回收，因为有色的回收聚酯（或其它材料）通常可仅仅是回收再制成相似颜色的瓶子或价值较小的液流。

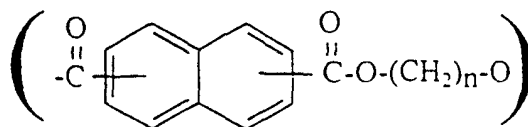
10 在一个特别优选的实施例中，申请人只将啤酒瓶着色剂放在暴露层中（通常是外涂层）。在具有活性氧清除层的啤酒瓶上的外涂层可以是 EAA 涂层、SiO₂ 涂层或除了用作着色剂或一些其它添加剂的载体外没有别的用途的一些涂层。活性氧清除层可包括本发明的共聚物或其它氧清除系统如聚酯和聚对苯二亚甲基二胺己二酰二胺混合物。作为回收加工中的初级步骤，对只在外层具有着色剂（和/或其添加剂）的塑料啤酒瓶进行选择性除去含着色剂的层的加工。

15 不需要的暴露层，可通过任何合适的方法去掉，这些方法包括化学的（例如溶剂）、物理的（例如磨损）、照射（例如用于解聚或熔化该层）、加热（例如用于熔化或分解该层）等等，只要该加工的作用是选择性除去不需要的暴露涂层，由此保留瓶子的剩余物作为用于一般回收更易于处理的材料。

25 对于需要巴氏杀菌的食品和饮料，在装瓶工业中，通常的作法是在充满瓶子后进行此类巴氏杀菌操作（在原位）。原位巴氏杀菌可包括装有碳酸饮料如啤酒或非碳酸饮料如橙汁的瓶子。申请人发明的一个优选的实施例，是如图 1 所示的一种三层结构。特别优选的是图 1 的实施例，其中，内外层均是聚酯，氧清除改性聚合物的中间层主要包括聚酯链节和氧清除量的 OSM 链节。申请人已确定，当使用的聚酯包括一些如式 2 表示的萘二甲酸酯链节时，三层聚酯瓶是更能耐巴氏杀菌过程中的热。

30

式 2



在式 2 中，n 是数值为 2、3 或 4 的整数。通常萘二甲酸酯链节在这（些）聚酯层的 0.01-100wt% 范围内。在 100% 的萘二甲酸酯链节的情况下，一般使用的聚酯是聚萘二甲酸乙烯酯。在少于 100% 的使用下，通常在聚酯中的其它非萘二甲酸酯链节是由 PET 和/或聚间苯二甲酸乙烯酯构成。一层或两层未改性聚酯层可以含有萘二甲酸酯链节。此外，中间层的氧清除改性聚合物可另外包括一些萘二甲酸酯链节。可产生适合于原位巴氏杀菌并且含有申请人优选的三层聚酯结构的耐热瓶子，例如，如 1998 年 9 月 8 日公布的 Collette 等人的美国专利 5804016 中所公开的。

在一个特别优选的实施例中，申请人通过由过渡金属催化的酯基转移作用来产生氧清除改性聚合物，其含有约 96wt% PET（或具有一些萘二甲酸酯、间苯二甲酸酯等等的改性 PET）和约 4wt% 未氢化的聚丁二烯二醇低聚物。聚丁二烯二醇低聚物的分子量在 100-10000 的范围内，相对于反应挤塑机中的材料重量，过渡金属聚合催化剂在 50-500 PPM 范围内。在 10-5000 PPM（相对于挤塑机中材料重量）范围内的 PMDA 可任选地添加入反应挤塑机中。当共聚物仍处在熔融状态时，将 10-500（优选约 100）PPM 的额外的过渡金属（优选钴）催化剂（相对于共聚物重量）和 100-300（优选约 100）PPM 的二苯甲酮（相对于共聚物重量）加入到共聚物中。这个相当具体的优选实施例的氧清除共聚物制剂包括约 96 wt% PET 链节、约 4 wt% 聚丁二烯链节、10-500 PPM 过渡金属催化剂、100-300 PPM 二苯甲酮和任选的 10-5000 PPM 的 PMDA，为了方便起见，在本申请中以后将称为“S9604”。

当在空气中测试氧清除能力时，S9604 薄膜在室温、相对湿度 100% 下经过 28 天（试验条件）能够吸收约 9cc 的氧。在许多实施例中，将

S9604 设置为三层包装膜或瓶壁中的中间层（见图 1）。再参考图 1，中间氧清除层 30 通常包含瓶或膜的 10wt%，并常常设置在偏离中心且更远离容器外面 24 的地方以对来自空气中的氧提供更大钝态阻隔性，和更接近容器里面 22 的地方，以提供对包装空腔中顶部空间氧较少的阻隔性，这些氧必须达到清除层目的是从包装中被消耗掉或去除。通常，外层 26 比内层 28 厚 1.0-20 倍。当多层结构被切成块并在大气中如 S9604 薄膜一样（试验条件）试验时，作为在三层结构中的中间层，S9604 的氧清除能力与如上对 S9604 所记录的大约相同。然而，当在原位试验，如在加盖瓶中的三层结构的中间层，S9604 的氧清除能力可能减小（使用试验）。通常三层 S9604 结构的“使用”能力是“试验”能力的约 30-40%。

虽然并不意味着被理论约束，但 S9604 有效氧清除行为的差异被认为与氧的可利用性在使用条件下比在试验条件下低有关。作为试验样品（插入或自由直立的 S9604 薄膜）氧能够从两面之一渗透到 S9604 材料中。然而，在使用状态，必须要求单向渗透（一旦所有顶部空间的氧被清除时只有从容器外面渗入），因此，局部化限制了可利用的氧；限制因素如总壁厚度渗透速率和氧在 PET 中的低溶解度。再者，虽然并不意味着被理论约束，还认为 S9604 氧清除机理包括造成过氧化氢基的形成，其产生自由基，可以在缺乏氧的环境中结束参与其它无效反应（代替氧清除反应）。这种提出的通过 S9604 清除氧的机理提供一种对在缺氧环境中其功效降低的解释，因为过量的自由基参加其它反应，使一部分聚丁二烯链节不能利用来清除氧。申请人已经发现，S9604 过量自由基在缺氧环境中参与无效反应的显著趋向可通过添加氧化减速剂或控制剂来改善，其（被进一步推测）中断和稳定过量自由基，以使自由基的产生与氧的可利用性匹配。也可以推理，稳定化的自由基后来结合，以再生氧清除部分而不是消耗聚丁二烯链节，这正如没有氧化减速剂或控制剂时出现的情况。不管反应机理，申请人已经发现，将减速剂或控制剂加入到 S9604 组合物制剂中，起着增加 S9604 氧清除能力的作用，如在使用（氧减少）试验中测得的。优选

的氧化减速剂或控制剂是丁基化羟基甲苯（BHT），相对氧清除改性聚合物重量，其加入范围为约 10-2000 PPM 内。

5 S9604 制剂（有或没有 PMDA 和有或没有氧化减速剂或控制剂）
代表一个对如上述所希望的特征 1-5 的每个均产生满意结果的折衷方案。钝态氧气体阻隔性（上述特征）通过在具有一 S9604 层的包装物品（如瓶子）上用 EAA 或 SiO_2 涂布来改善，如先前所公开的那样。经改善的钝态阻隔性是令人满意的，因为它们有助于不让氧气进入包装空腔，还因为它们有助于将 CO_2 保留在用于啤酒和其它碳酸饮料的
10 包装空腔里。虽然，附加层改善包装物品的钝态阻隔性，但是还采用聚合后处理和加工，其改善 S9604 本身的钝态阻隔性和其它突出性能。更一般而言，当在如本发明公开的用于氧清除共聚物处理的大体无氧情况下进行时，绝大多数氧敏感性聚合物的性能通过聚合后处理能够得到改进。

15

公开的 S9604 后处理也改善（提高）IV、提高玻璃转化温度、干燥、除去挥发成份、增加结晶度和进一步聚合（通常通过固相聚合）S9604 共聚物。后处理必须以既不显著降低氧清除性能也不降低氧清除共聚物的透明度的方式来完成。实施并完成后处理的优选方法是通过
20 **通过细心的真空优选干燥和任选的加热进行。将经过热塑性粒状氧清除共聚物**放入能够得到至少 1mm 汞柱真空的真空烘箱。那些普通技术人员知道，少于 1mm 的汞柱值意味着较好的（更优选的）真空。在真空下在室温至少 15 分钟后，烘箱在真空下缓慢加热，在 1-3 小时内到 160℃，并在真空下保持在该温度至少 2 小时以使产品结晶。加热停止并
25 使烘箱冷却到 60℃。当温度达到 60℃时，通过导入氮气破坏真空。产品被很快地取出并包装在热封的箔衬袋里。在这些操作期间，产品和箔衬袋保持在氮气过滤层下。通常最小的要求是在至少 1mm 汞柱真空下，保持热塑性塑料在至少 60℃的温度至少 1 小时，为的是实现聚合后处理的任何利益。一小时时间期间可以包括至少一小时的单独
30 处理或可包括全部为至少一小时的几个处理。

因为甚至还有固相聚合操作，故使用高于 160℃ 的温度，更典型是 200℃ 左右。在真空下在 200℃ 得到的特性粘度增值约为每小时 0.01dl/g。对于干燥或脱挥发份操作，一般使用在真空下低于 160℃ 的温度，临界点是在任何一个这些操作期间及之后升高温度时基本上避免氧的存在。对于本申请，大体上无氧定义为用于真空操作在真空为 1mm 汞柱下的氧存在量或用于在氮气过滤层下进行的操作的在 99% 纯氮（或其它惰性气体）中的氧存在量。申请人也已发现，聚合后过程可以在伴有较小的氧清除能力损失时进行，通过添加相对于氧清除改性聚合物重量的量为 10-2000 PPM 的氧化减速剂或控制器实现。优选的氧化减速剂（抗氧化剂）是 BHT。

实施例 1-2

实施例 1、2 将用于证明 S9604 以基本上不降低共聚物组合物的氧清除能力成功地聚合后处理。用于实施例 1，2 的氧清除共聚物是通过如下所述的方法反应挤塑（酯基转移作用）制备的。一种 ZSK-30 挤塑机在 99.9% 纯氮过滤层下装备有减量粒料喂料器。羟基封端聚丁二烯保存在粘性流体容器，其通过排液泵从该容器被分别输送到挤出联动线的端口。PET（Shell Tray Tuf® 1066）以每小时约 8 磅（3.63kg）的喂料速度挤出，提供滞留时间约 4 分钟，同时维持挤塑机温度在 260-270℃ 范围内。羟基封端聚丁二烯（Elf Atochem RLM20，-M_w 为 1230）被泵输送至挤塑机以达到在挤塑机混合区内 4wt% 的水平。以辛酸钴（Hull Nuodex® D.M.R. 钴 6%）形式的钴被用作酯基转移催化剂并加入挤塑机的混合区以提供相对于挤塑机中材料重量的 100 PPM 的钴。采用熔化密封设计以在模具打开前影响紧接混合区的真空区。挤出物是干燥的不冒烟的，以及在金属带上冷却后容易制粒。在挤塑机中成型或在后来的时间期间，没有另外的辛酸钴，也没有 PMDA、钕以及二苯酮加入到共聚物中。共聚物被挤出，切割/制粒，然后密封到全部在氮过滤层下的箔衬袋中。

对于实施例 1（对照例）如上所述制备的聚合物粒料被制造成约 0.01-0.02cm 厚的薄膜。将薄膜切成块及通过将已知量的薄膜放入 500cc 容器中作氧吸收试验，容器中充满相对湿度 0%的空气，然后，密封并保持在 60℃。对于样品密封的空气中的氧量，用 MoconHS750 分析器装置监视一个时间周期，通过在一个时间周期经由 500cc 容器内的橡胶隔膜除去小样品（1-3ml）。共聚物薄膜样品每单位重量的氧清除量根据密封空气样品的剩余氧含量和存在于 500cc 容器中的已知共聚物重量容易计算出来，其结果用图表表示在图 2 中。

对于实施例 2，将如上所述制备的共聚物粒料从密封箔衬袋中取出并放入在 99.9%纯氮过滤层下的真空烘箱中。粒料经受在室温 0.5mm 水银柱真空 1 小时，然后在 2-3 小时期间内在真空下缓慢加热到如表 1 所示的温度。停止加热并让该烘箱冷却到 60℃，当温度达到 60℃时，通过导入氮气破坏真空。迅速取出经处理的共聚物并装入热封的箔衬袋中。在这些操作期间，产品和箔衬袋保持在氮气过滤层下。测量每个样品的特性粘度（IV）并与实施例 1 比较。IV 测量值根据 ASTM 方法 D2857 通过聚酯和聚酰胺的比浓对数粘度技术测出，使用的溶剂是苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷的 60/40 混合物。

表 1

实施例	处理时间/温度	IV
1	无	0.57
2-A	40 小时/150℃	0.55
2-B	28 小时/130℃	0.56
2-C	24 小时/200℃	0.68
2-D	24 小时/240℃	0.71

测量得到的 IV 值是另外/附加的聚合（固相聚合）的指示，并且对于超过 150℃的热处理是显著地增加。通过实施例 2-C 的热处理产生的一些材料被加热并制造成约 0.01-0.02cm 厚的薄膜。将薄膜切成

块并用上述实施例 1 所用的方法作氧吸收试验，实施例 2-C 的结果与实施例 1（对照）的结果一同用图表表示在图 2 中。从图 2 可明显看出，实施例 2-C 的聚合后处理用一种方法完成，该方法使氧清除能力基本上与实施例 1 未处理的对照聚合物相同。

5

虽然上述例子描述了本发明的优选实施例，但是应当理解本发明并不限于这些具体实施例，并且在不偏离所附权利要求中所确定的本发明范围的情况下可以在其中进行改变。

10

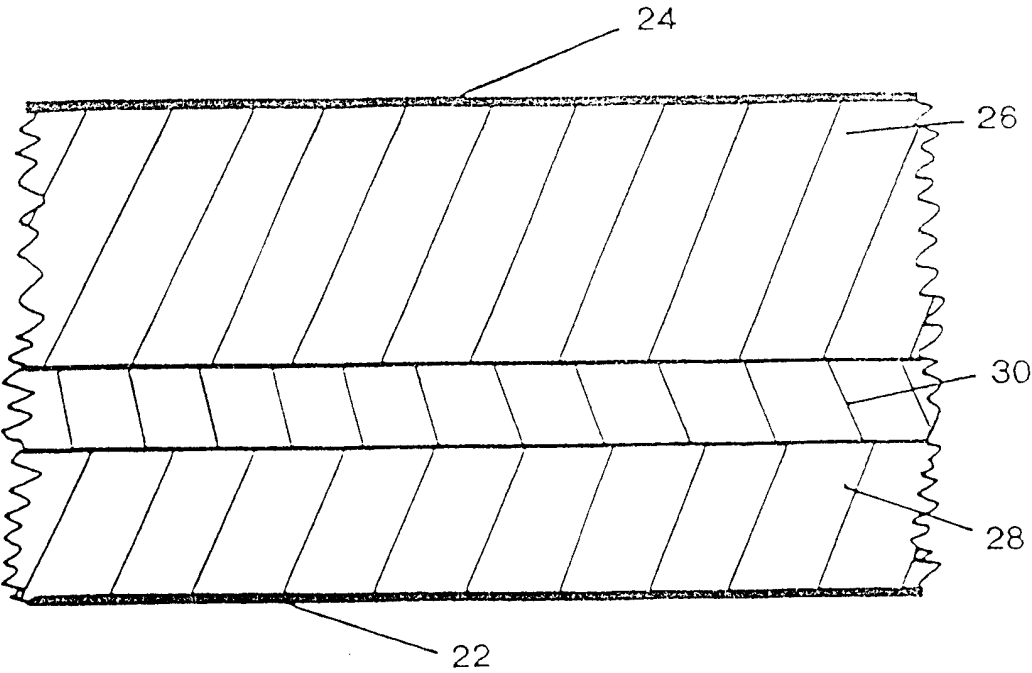


图 1

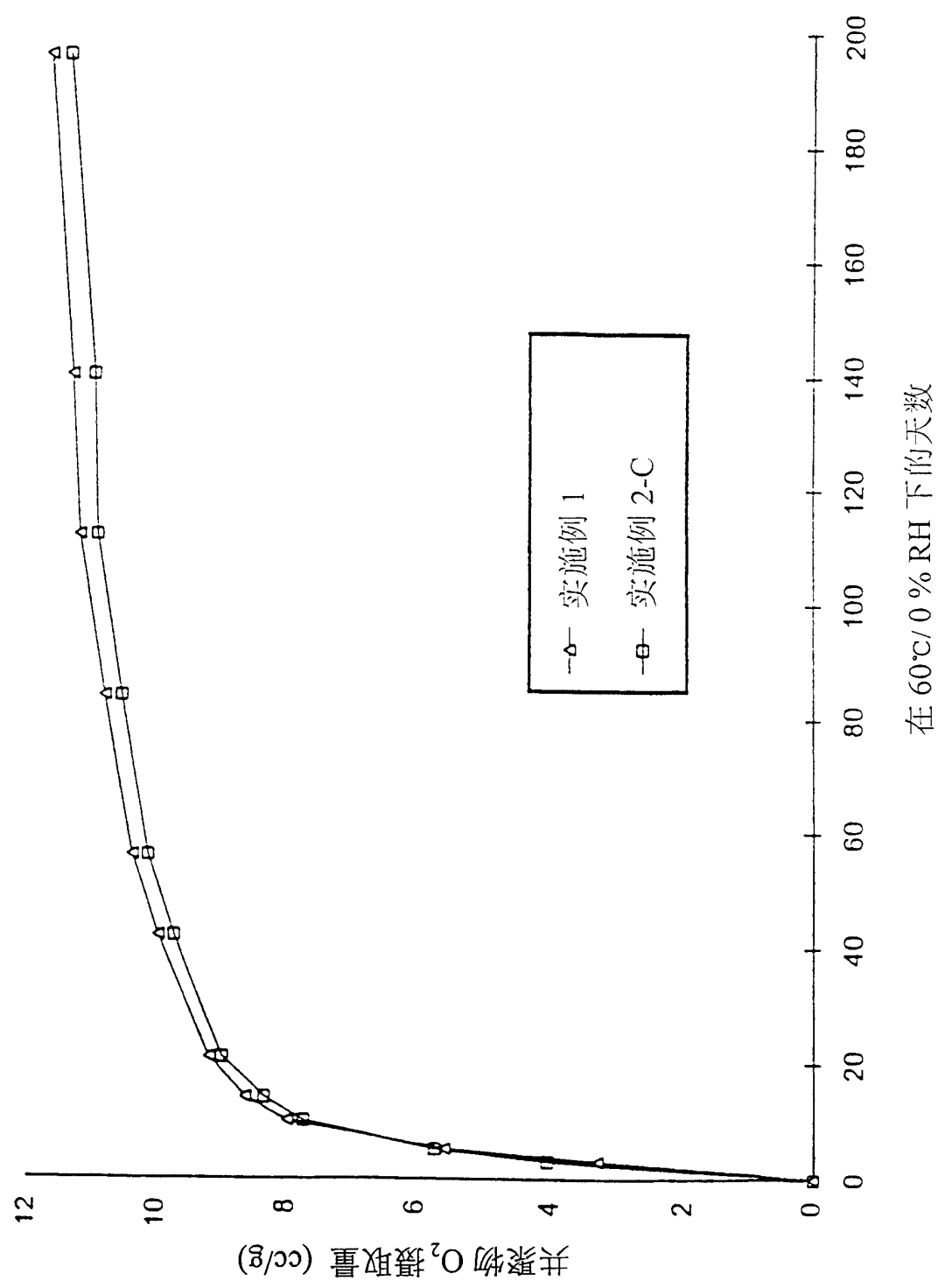


图 2