



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102199337 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 29

(21) 申请号 201110070505. 1

C08K 5/20 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 02. 15

C08K 5/098 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/652, 888 2005. 02. 15 US

(62) 分案原申请数据

200680011759. 3 2006. 02. 15

(73) 专利权人 康斯达国际公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 吉里什·尼尔坎特·德什潘德

文卡特·戈文达拉扬 约翰·罗斯特

艾伦·西尔弗曼

(56) 对比文件

US 2004219320 A1, 2004. 11. 04, 第 2 页第 [0018] 段, 第 5 页第 [0048] 段, 第 4 页第 [0045] 段, 第 5 页第 [0056]、[0059] 段, 第 3 页第 [0034] 段.

CN 1530416 A, 2004. 09. 22, 全文.

JP 51100143 A, 1976. 09. 03, 全文.

审查员 叶坤

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 陈海涛 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08L 67/02 (2006. 01)

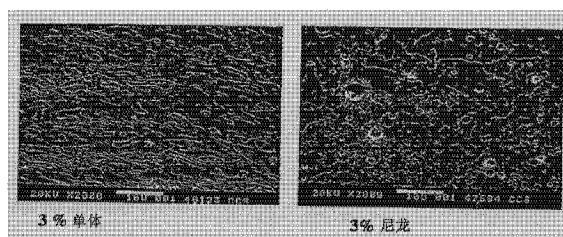
权利要求书3页 说明书18页 附图13页

(54) 发明名称

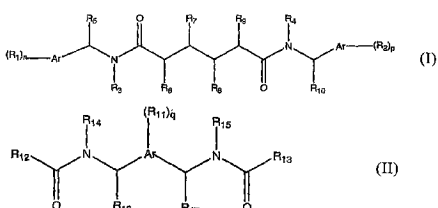
包装壁、用于制备制品的方法、用于包装氧敏感性材料的方法和用于制备包装材料的方法

(57) 摘要

本发明提供一种包括至少一层的包装壁, 所述层包括组合物, 所述组合物包括: 至少一种原料聚合物; 至少一种非聚合的可氧化有机组分, 其在组合物中的含量为约 0. 10 至 10wt %, 该组分包括至少一种式 E-(L-E)<sub>x</sub> 的化合物, 其中 E 为式 (I) 或式 (II), L 为连接基; 和至少一种处于正氧化态的过渡金属。本发明还提供用于制备制品的方法、用于包装氧敏感性材料的方法和用于制备包装材料的方法。



CN 102199337 B

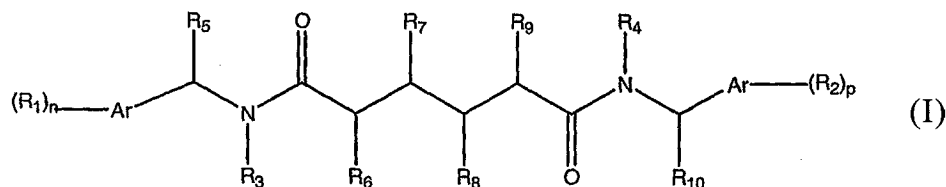


1. 一种包括至少一层的包装壁,所述层包括组合物,所述组合物包括:

(a) 至少一种原料聚合物,所述原料聚合物为聚酯;

(b) 至少一种非聚合的可氧化有机组分,其在组合物中的含量为 0.10 至 10wt%,该组分包括至少一种式 E-(L-E)<sub>x</sub> 的化合物,其中:

E 为



L 为 式  $-(O-R_{21})_z-O-$ 、 $-(NH-R_{21})_z-NH-$ 、 $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$ 、 $-NH-R_{25}-NH-C(=O)R_{26}NHR_{25}NH-$ 、 $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$  的连接基,其中 L 连接至结构 (I) 中 Ar 的碳原子;  
x 为 0、1 或 2;

Ar 为芳基或杂芳基;

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 分别独立地为 H、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳氧基、羟基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烯基、NR<sub>19</sub>R<sub>20</sub>、乙酰基、硝基、甘油基、碳水化合物、-C(=O)H、L,或者两个 R<sub>1</sub> 或两个 R<sub>2</sub> 基团能够形成式 -O-R<sub>18</sub>-O 的基团;

R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 分别为 H;

R<sub>5</sub> 至 R<sub>10</sub>、R<sub>16</sub> 和 R<sub>17</sub> 分别独立地为 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基;

R<sub>18</sub> 为 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烷基;

R<sub>19</sub> 和 R<sub>20</sub> 分别独立地为 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基;

R<sub>21</sub> 和 R<sub>24</sub> 分别独立地为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基;

R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>25</sub> 和 R<sub>26</sub> 分别独立地为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基;

n 和 p 独立地为 0 或 1 至 5 的整数;

s 和 z 独立地为 1、2 或 3;

t 和 u 独立地为 1 或 2;和

(c) 至少一种处于正氧化态的过渡金属,该金属在组合物中的含量为 10 至 400ppm。

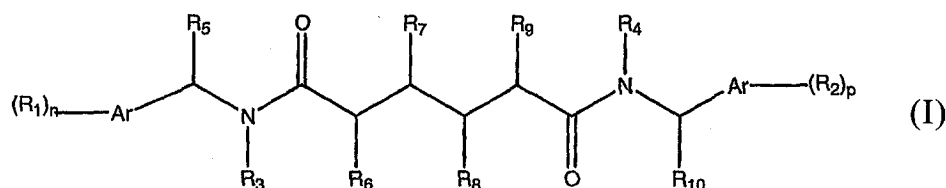
2. 一种用于制备制品的方法,该方法包括:

(a) 通过在熔化物加工区域内将下列成分合并来形成熔化物:

(i) 至少一种原料聚合物,所述原料聚合物为聚酯,

(ii) 至少一种非聚合的可氧化有机组分,其在组合物中的含量为 0.10 至 10wt%,该组分包括至少一种式 E-(L-E)<sub>x</sub> 的化合物,其中:

E 为



L 为 式  $-(O-R_{21})_z-O-$ 、 $-(NH-R_{21})_z-NH-$ 、 $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$ 、 $-NH-R_{25}-NH-C(=O)R_{26}NHR_{25}NH-$ 、 $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$  的连接基,其中 L 连接至结构 (I) 中 Ar 的碳原子;  
x 为 0、1 或 2;

Ar 为芳基或杂芳基；

$R_1$  和  $R_2$  分别独立地为 H、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_6$  烷氧基、 $C_6-C_{20}$  芳氧基、羟基、 $C_2-C_6$  烯基、 $NR_{19}R_{20}$ 、乙酰基、硝基、甘油基、碳水化合物、 $-C(=O)H$ 、L, 或者两个  $R_1$  或两个  $R_2$  基团能够形成式  $-O-R_{18}-O$  的基团；

$R_3$  和  $R_4$  分别为 H；

$R_5$  至  $R_{10}$ 、 $R_{16}$  和  $R_{17}$  分别独立地为 H 或  $C_1-C_3$  烷基；

$R_{18}$  为  $C_2-C_6$  烷基；

$R_{19}$  和  $R_{20}$  分别独立地为 H、 $C_1-C_6$  烷基或  $C_6-C_{20}$  芳基；

$R_{21}$  和  $R_{24}$  分别独立地为  $C_1-C_6$  烷基；

$R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{25}$  和  $R_{26}$  分别独立地为  $C_1-C_6$  烷基或  $C_6-C_{20}$  芳基；

n 和 p 独立地为 0 或 1 至 5 的整数；

s 和 z 独立地为 1、2 或 3；

t 和 u 独立地为 1 或 2；和

(iii) 至少一种处于正氧化态的过渡金属, 该金属在组合物中的含量为 10 至 400ppm；

(b) 由所述熔化物形成制品。

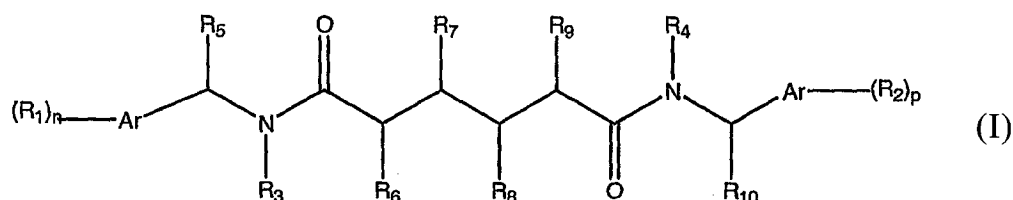
3. 一种用于包装氧敏感性材料的方法, 该方法包括：

(a) 制备具有壁的包装, 该壁包括至少一层, 至少一个所述层包括组合物, 所述组合物包括：

(i) 至少一种原料聚合物, 所述原料聚合物为聚酯；

(ii) 至少一种非聚合的可氧化有机组分, 其在组合物中的含量为 0.10 至 10wt%, 该组分包括至少一种式  $E-(L-E)_x$  的化合物, 其中：

E 为



L 为 式  $-(O-R_{21})_z-O-$ 、 $-(NH-R_{21})_z-NH-$ 、 $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$ 、 $-NH-R_{25}-NH-C(=O)R_{26}NHR_{25}NH-$ 、 $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$  的连接基, 其中 L 连接至结构 (I) 中 Ar 的碳原子；

x 为 0、1 或 2；

Ar 为芳基或杂芳基；

$R_1$  和  $R_2$  分别独立地为 H、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_6$  烷氧基、 $C_6-C_{20}$  芳氧基、羟基、 $C_2-C_6$  烯基、 $NR_{19}R_{20}$ 、乙酰基、硝基、甘油基、碳水化合物、 $-C(=O)H$ 、L, 或者两个  $R_1$  或两个  $R_2$  基团能够形成式  $-O-R_{18}-O$  的基团；

$R_3$  和  $R_4$  分别为 H；

$R_5$  至  $R_{10}$ 、 $R_{16}$  和  $R_{17}$  分别独立地为 H 或  $C_1-C_3$  烷基；

$R_{18}$  为  $C_2-C_6$  烷基；

$R_{19}$  和  $R_{20}$  分别独立地为 H、 $C_1-C_6$  烷基或  $C_6-C_{20}$  芳基；

$R_{21}$  和  $R_{24}$  分别独立地为  $C_1-C_6$  烷基；

$R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{25}$  和  $R_{26}$  分别独立地为  $C_1-C_6$  烷基或  $C_6-C_{20}$  芳基；

n 和 p 独立地为 0 或 1 至 5 的整数；

s 和 z 独立地为 1、2 或 3；

t 和 u 独立地为 1 或 2；和

(iii) 至少一种处于正氧化态的过渡金属，该金属在组合物中的含量为 10 至 400ppm；

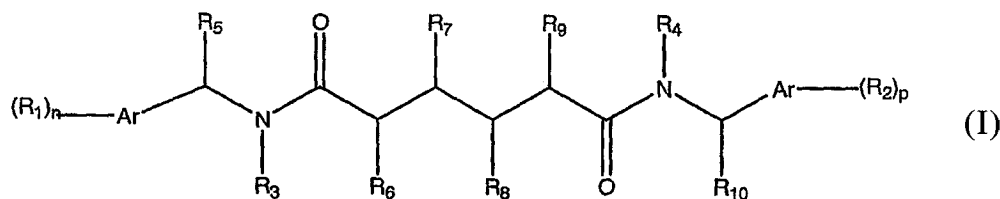
(b) 将所述氧敏感性材料引入包装内；和

(c) 闭合该包装。

4. 一种用于制备包装材料的方法，所述材料包含具有氧隔离性的壁，该方法包括：

(a) 提供包括至少一种原料聚合物的聚合物混合物，所述原料聚合物为聚酯，所述聚合物混合物包含至少一种非聚合的可氧化有机组分，其在组合物中的含量为 0.10 至 10wt%，该组分包括至少一种式  $E-(L-E)_x$  的化合物，其中：

E 为



L 为式  $-(O-R_{21})_z-O-$ 、 $-(NH-R_{21})_z-NH-$ 、 $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$ 、 $-NH-R_{25}-NH-C(=O)R_{26}NHR_{25}NH-$ 、 $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$  的连接基，其中 L 连接至结构 (I) 中 Ar 的碳原子；

x 为 0、1 或 2；

Ar 为芳基或杂芳基；

$R_1$  和  $R_2$  分别独立地为 H、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_6$  烷氧基、 $C_6-C_{20}$  芳氧基、羟基、 $C_2-C_6$  烯基、 $NR_{19}R_{20}$ 、乙酰基、硝基、甘油基、碳水化合物、 $-C(=O)H$ 、L，或者两个  $R_1$  或两个  $R_2$  基团能够形成式  $-O-R_{18}-O$  的基团；

$R_3$  和  $R_4$  分别为 H；

$R_5$  至  $R_{10}$ 、 $R_{16}$  和  $R_{17}$  分别独立地为 H 或  $C_1-C_3$  烷基；

$R_{18}$  为  $C_2-C_6$  烷基；

$R_{19}$  和  $R_{20}$  分别独立地为 H、 $C_1-C_6$  烷基或  $C_6-C_{20}$  芳基；

$R_{21}$  和  $R_{24}$  分别独立地为  $C_1-C_6$  烷基；

$R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{25}$  和  $R_{26}$  分别独立地为  $C_1-C_6$  烷基或  $C_6-C_{20}$  芳基；

n 和 p 独立地为 0 或 1 至 5 的整数；

s 和 z 独立地为 1、2 或 3；

t 和 u 独立地为 1 或 2；

其中所述聚合物混合物包括至少一种处于正氧化态的过渡金属，该金属在组合物中的含量为 10 至 400ppm；

(b) 将步骤 (a) 的聚合物混合物成形为壁；和

(c) 形成包括所述壁的容器。

## 包装壁、用于制备制品的方法、用于包装氧敏感性材料的方法和用于制备包装材料的方法

[0001] 本发明专利申请是基于 2006 年 2 月 15 日提交的发明名称为“除氧组合物和包括所述组合物的包装”的中国专利申请 200680011759.3 号的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及基本上透明的组合物,该组合物包括原料聚合物、可氧化有机组分和过渡金属。本发明还涉及该组合物在构造用于氧敏感性材料的包装中的用途。

### 背景技术

[0003] 在本领域中已知,要在包装结构中包括除氧剂来保护氧敏感性材料。相信这种清除剂可与截留在包装内或从包装外渗入的氧反应,从而延长包装内容物的寿命。这些包装包括薄膜、瓶子、容器等。食物、饮料(例如啤酒和果汁)、化妆品、药品等尤其对氧暴露敏感,需要高度的氧隔离性来保持包装内容物的新鲜性并避免味道、质地和颜色的变化。

[0004] 已知使用某些聚酰胺组合过渡金属可用作除氧材料。一种特别有用的聚酰胺是 MXD6,它在聚合物链中包含间二甲苯残基。参见例如美国专利 5,639,815 号;5,049,624 号;和 5,021,515 号。

[0005] 其它除氧剂包括亚硫酸钾(美国专利 4,536,409 号)、不饱和烃(美国专利 5,211,875 号)和抗坏血酸衍生物(美国专利 5,075,362 号)。

[0006] 在由除氧材料与原料聚合物树脂如 PET 的掺混物制成的包装壁隔离层中,可能由于如下原因产生雾浊:清除材料与原料聚合物树脂的不相容性、以及机械掺混手段不能产生如此小的分散相区域,以至于不影响光穿透其中;和清除材料对 PET 原料树脂的结晶行为的有害影响。使这种雾浊最小化的一种方法是小心选择原料树脂以改进清除材料的可分散性,从而减少但不充分消除雾浊;并使有害结晶影响最小化。这种方法可能不合意地严密限制了原料聚合物树脂的选择。另一种方法是使用作为相容剂的组合物以减少雾浊。这些方法增加了薄层的成本,相容剂增加了必须评价其与食品接触的适当性的额外材料。本领域需要如下隔离材料,其可提供高度的除氧能力并且基本上是透明的,而不使用前述措施。

[0007] 发明概述

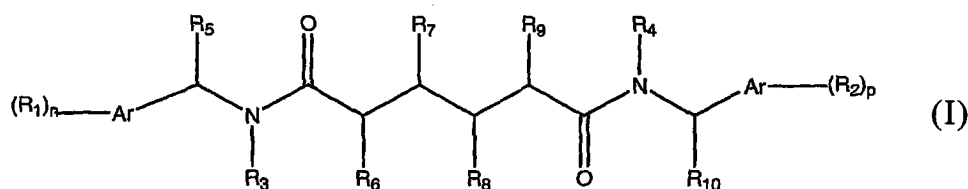
[0008] 本发明涉及一种组合物,其包括:

[0009] (a) 至少一种原料聚合物;

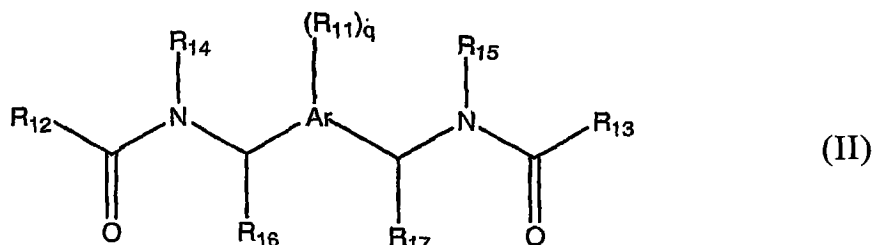
[0010] (b) 至少一种非聚合的可氧化有机组分,其在组合物中的含量为约 0.10 至 10wt%,该组分包括至少一种式 E-(L-E)<sub>x</sub> 的化合物,其中:

[0011] E 为

[0012]



或



[0013] L 为式  $-(O-R_{21})_z-O-$ 、 $-(NH-R_{21})_z-NH-$ 、 $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$ 、 $-NH-R_{25}-NH(C(=O)R_{26}NHR_{25}NH)_u-$ 、 $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$  的连接基,其中 L 连接至结构 (I) 中 Ar 的碳原子 (例如取代 Ar 的 H 原子),或者其中结构 (II) 的  $R_{12}$  或  $R_{13}$  为 L;

[0014] x 为 0、1 或 2;

[0015] Ar 为芳基或杂芳基;

[0016]  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_{11}$  分别独立地为 H、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_6$  烷氧基、 $C_6-C_{20}$  芳氧基、羟基、 $C_2-C_6$  烯基、 $NR_{19}R_{20}$ 、乙酰基、硝基、甘油基、碳水化合物、 $-C(=O)H$ 、L,或者两个  $R_1$  或两个  $R_2$  基团能够形成式  $-O-R_{18}-O$  的基团;

[0017]  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_{14}$  和  $R_{15}$  分别为 H;

[0018]  $R_5$  至  $R_{10}$ 、 $R_{16}$  和  $R_{17}$  分别独立地为 H 或  $C_1-C_3$  烷基;

[0019]  $R_{12}$  和  $R_{13}$  分别独立地为 H、 $C_1-C_6$  烷基、 $C_6-C_{20}$  芳基、 $C_1-C_6$  烷氧基或 L;

[0020]  $R_{18}$  为  $C_2-C_6$  烷基;

[0021]  $R_{19}$  和  $R_{20}$  分别独立地为 H、 $C_1-C_6$  烷基或  $C_6-C_{20}$  芳基;

[0022]  $R_{21}$  和  $R_{24}$  分别独立地为  $C_1-C_6$  烷基;

[0023]  $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{25}$  和  $R_{26}$  分别独立地为  $C_1-C_6$  烷基或  $C_6-C_{20}$  芳基;

[0024] n 和 p 独立地为 0 或 1 至 5 的整数;

[0025] q 为 0 或 1 至 4 的整数;

[0026] s 和 z 独立地为 1、2 或 3;

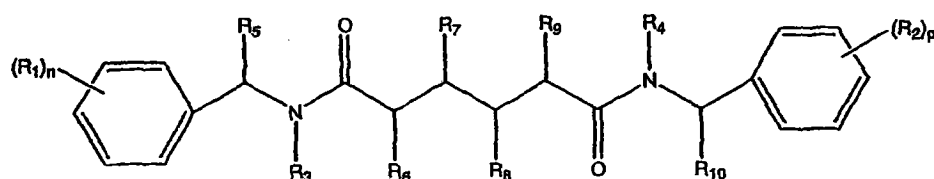
[0027] t 和 u 独立地为 1 或 2;和

[0028] (c) 至少一种处于正氧化态的过渡金属,该金属在组合物中的含量为 10 至 400ppm。

[0029] 一些化合物中的  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_{11}$  为  $C_1-C_6$  烷基。

[0030] 在一些实施方案中,所述组合物具有下式:

[0031]

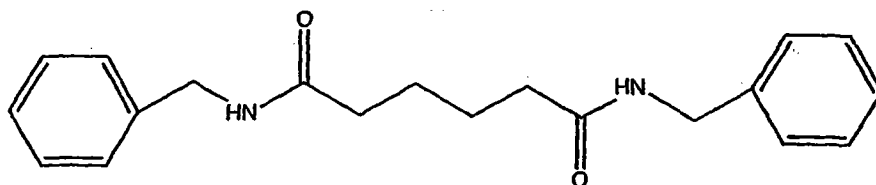


[0032] 在一些化合物中,  $n$  和  $p$  分别为 0、1 或 2。在某些化合物中,  $R_1$  和  $R_2$  分别独立地为 H、 $C_1$ - $C_4$  烷基、羟基、 $C_1$ - $C_3$  烷氧基或碳水化合物。一些组合物的  $R_1$  和  $R_2$  分别独立地为 H、甲基、乙基、羟基、甲氧基、乙氧基或葡萄糖。

[0033] 在一些实施方案中,  $R_5$  至  $R_{10}$  为 H。在某些实施方案中,  $R_1$  和  $R_2$  分别为 H。

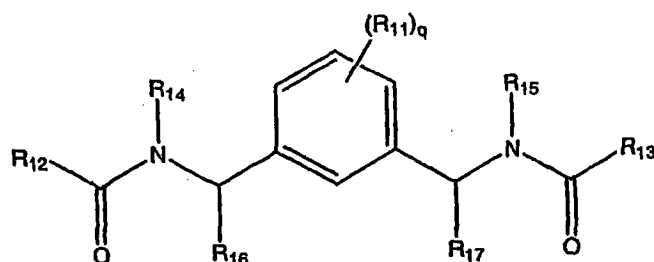
[0034] 某些组合物具有下式：

[0035]



[0036] 本发明还涉及具有下式的组合物：

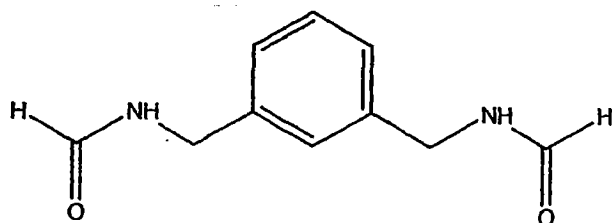
[0037]



[0038] 在一些实施方案中,  $R_{16}$  和  $R_{17}$  为 H。在某些实施方案中, 每个  $R_{11}$  独立地为 H、 $C_1$ - $C_4$  烷基、羟基、或  $C_1$ - $C_3$  烷氧基或碳水化合物。在一些化合物中, 每个  $R_{11}$  独立地为 H、甲基、乙基、羟基、甲氧基或乙氧基。

[0039] 一些化合物具有下式：

[0040]



[0041] 一些优选实施方案的过渡金属浓度为 30 至 150ppm。在某些实施方案中, 钴为所述过渡金属。在某些实施方案中, 所述至少一种过渡金属包括钴和锌。

[0042] 在一些优选实施方案中, 原料聚合物包括聚酯聚合物。在某些所述实施方案中, 所述聚酯聚合物为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0043] 在一些实施方案中, 按组合物的重量计, 可氧化有机组分的含量为约 1 至约 10wt%。在其它实施方案中, 按组合物的重量计, 可氧化有机组分的含量为约 1 至约 5wt%。在另外的其它实施方案中, 按组合物的重量计, 可氧化有机组分的含量为约 1 至约 3wt%。

[0044] 所述组合物能够额外包括例如一种或多种着色剂、填充剂、结晶助剂、抗冲改性剂、表面润滑剂、去套叠剂、稳定性、紫外线吸收剂或染料。

[0045] 在一些实施方案中, 本发明涉及包装壁, 其中所述壁所含的组合物包括：

[0046] - 至少一种原料聚合物；

[0047] - 至少一种非聚合的可氧化有机组分,其在组合物中的含量为约 0.10 至 10wt%,该组分包括至少一种本文所述的化合物;和

[0048] - 至少一种处于正氧化态的过渡金属,其在组合物中的含量为 10 至 400ppm。在一些组合物中,所述壁是单层。在一些实施方案中,所述壁是多层。在后面的实施方案中,第一层可被设置从包含可氧化有机组分的第二层向外放射状分布。

[0049] 在另一个实施方案中,本发明涉及用于包装氧敏感性材料的方法,该方法包括:

[0050] (a) 制备带壁的包装,该壁所含的组合物包括:

[0051] - 原料聚合物;

[0052] - 非聚合的可氧化有机组分,其在组合物中的含量为约 0.10 至 10wt%,该组分包括至少一种本文所述的化合物;和

[0053] - 至少一种处于正氧化态的过渡金属,其在组合物中的含量为 10 至 400ppm;

[0054] (b) 将所述氧敏感性材料引入包装内;和

[0055] (c) 闭合该包装。

[0056] 在另外的其它实施方案中,本发明涉及用于制备容器的方法,所述容器的壁具有氧隔离性,该方法包括:

[0057] (a) 提供包括至少一种原料聚合物的聚合物混合物,该混合物包含至少一种非聚合的可氧化有机组分,其在组合物中的含量为约 0.10 至 10wt%,该组分包括至少一种本文所述的化合物;所述混合物包含至少一种处于正氧化态的过渡金属,该金属在组合物中的含量为 10 至 400ppm;

[0058] (b) 将步骤 (a) 的产物形成形为壁;和

[0059] (c) 形成包括所述壁的容器。

[0060] 在其它实施方案中,本发明涉及用于制备制品的方法,该方法包括:

[0061] (a) 通过在熔化物加工区域内将下列成分合并来形成熔化物:

[0062] - 原料聚合物,

[0063] - 非聚合的可氧化有机组分,其在组合物中的含量为约 0.10 至 10wt%,该组分包括至少一种本文所述的化合物;

[0064] - 至少一种处于正氧化态的过渡金属,该过渡金属在组合物中的含量为 10 至 400ppm;和

[0065] (b) 由所述熔化物形成制品。

[0066] 在某些实施方案中,所述制品为预成型坯、薄片、薄膜、杯子、罐子或瓶子。

[0067] 在本发明的优选实施方案中,本文所述的组合物用于单层瓶子。这些组合物的优点在于,与用于单层应用的其它市售除氧剂相比,基本上消除了所述组合物中的雾浊。在其它实施方案中,所述组合物用于多层包装壁的一层或多层,从而为内容物提供抗氧保护,而不会使壁产生浊度。

[0068] 附图简述

[0069] 图 1 显示了,使用用于评价 MXD6 尼龙在 PET 中分散的标准 SEM 技术,测得 3% 单体 -1 在 PET 基质中的分散相对于包括 3% 标称负荷的 MXD6 (由 Mitsubishi Gas Chem 制备的尼龙) 的分散。

[0070] 图 2 和 3 显示在包括单体 I 和 II 的样品小瓶内,氧随时间的损耗%。

- [0071] 图 4 显示在制造后第 2 天和制造后第 69 天安装的包含单体 -I 的瓶子的氧渗透。
- [0072] 图 5 显示在制造后第 3 天和制造后第 47 天安装的包含单体 -II 的瓶子的氧渗透。
- [0073] 图 6 显示包含单体 -I 的组合物的清除证据。
- [0074] 图 7 显示,与由 Constar 用于包装领域的典型 Monoxbar™ MXD6-Co<sup>++</sup>-PET 掺混组合物相比,3% 单体 -I 掺混物的氧浓度随时间的减少。
- [0075] 图 8 显示,在以标准温度和压力 (STP) 条件下空置 10 天后,安装在氧渗透测量装置上的 16 和 20oz 热填充容器的氧渗透速率。
- [0076] 图 9 显示 20oz 瓶子的氧渗透速率,该瓶由预成型坯吹制,并在检测前于 STP 条件下空置 25 天。
- [0077] 图 10 表示热解重量分析 (TGA),它显示在挤出机内的停留时间对单体 -I 分解的影响。
- [0078] 图 11 显示 TGA 分析,其中将已知重量的单体 -I 样品放入样品盘中,将样品迅速加热 (使用 40°C /min 的加热速率) 到 280°C。将样品温度在 280°C 保持 300 秒 (以模拟在挤出机内的典型停留时间),记录所得 TGA 扫描。
- [0079] 图 12 和 13 显示在一天后小瓶内氧残余百分比作为肼含量%和钴含量%的函数。
- [0080] 图 14 和 15 显示了,7 天后肼含量和挤出机温度对小瓶内残余氧的影响。
- [0081] 图 16 和 17 显示肼含量、挤出机温度和注射循环时间的相互作用。
- [0082] 图 18 显示除氧性能随时间的变化。
- [0083] 图 19 显示 PET 类型对除氧性能的影响。

[0084] 说明性实施方案详述

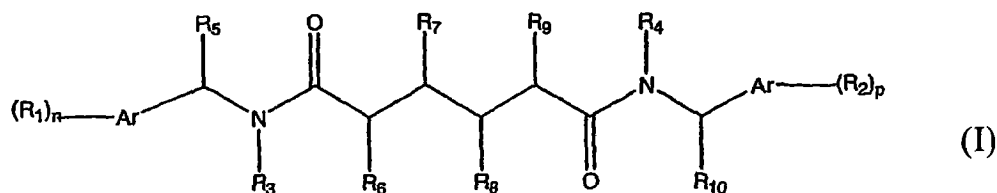
[0085] 本发明涉及可用于为氧敏感性材料制造包装的组合物的。在一些实施方案中,本发明涉及与目前市售的包含除氧剂的 PET 组合物相比,具有良好除氧性质以及基本上减少雾浊的聚酯聚合物组合物、预成型坯、和吹塑容器,所述除氧剂包括 MXD6 尼龙或 Amosorb (包含聚丁二烯低聚物的 O<sub>2</sub> 清除剂)。

[0086] 优选本发明的非聚合可氧化有机组分对聚酯具有高度的亲和力。

[0087] 在某些优选实施方案中,本发明涉及如下组合物,其中包含原料聚合物、处于正氧化态的过渡金属、和至少一种非聚合的可氧化有机组分,该组分在组合物中的含量为约 0.10 至 10wt%,并且该组分包括至少一种式 E-(L-E)<sub>x</sub> 的化合物,其中:

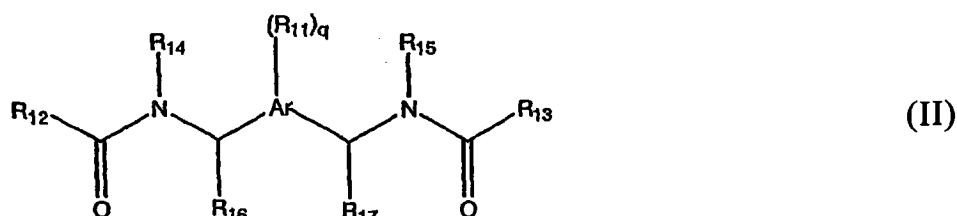
[0088] E 为

[0089]



或

[0090]



[0091] L 为式  $-(O-R_{21})_z-O-$ 、 $-(NH-R_{21})_z-NH-$ 、 $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$ 、 $-NH-R_{25}-NH-C(=O)R_{26}-NHR_{25}-NH-$ 、 $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$  的连接基, 其中 L 连接至结构 (I) 中 Ar 的碳原子, 或者其中结构 (II) 的  $R_{12}$  或  $R_{13}$  为 L:

[0092] x 为 0、1 或 2;

[0093] Ar 为芳基或杂芳基;

[0094]  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_{11}$  分别独立地为 H、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_6$  烷氧基、 $C_6-C_{20}$  芳氧基、羟基、 $C_2-C_6$  烯基、 $NR_{19}R_{20}$ 、乙酰基、硝基、甘油基、碳水化合物、 $-C(=O)H$ 、L, 或者两个  $R_1$  或两个  $R_2$  基团能够形成式  $-O-R_{18}-O$  的基团;

[0095]  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_{14}$  和  $R_{15}$  分别为 H;

[0096]  $R_5$  至  $R_{10}$ 、 $R_{16}$  和  $R_{17}$  分别独立地为 H 或  $C_1-C_3$  烷基;

[0097]  $R_{12}$  和  $R_{13}$  分别独立地为 H、 $C_1-C_6$  烷基、 $C_6-C_{20}$  芳基、 $C_1-C_6$  烷氧基或 L;

[0098]  $R_{18}$  为  $C_2-C_6$  烷基;

[0099]  $R_{19}$  和  $R_{20}$  分别独立地为 H、 $C_1-C_6$  烷基或  $C_6-C_{20}$  芳基;

[0100]  $R_{21}$  和  $R_{24}$  分别独立地为  $C_1-C_6$  烷基;

[0101]  $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{25}$  和  $R_{26}$  分别独立地为  $C_1-C_6$  烷基或  $C_6-C_{20}$  芳基;

[0102] n 和 p 独立地为 0 或 1 至 5 的整数;

[0103] q 为 0 或 1 至 4 的整数;

[0104] s 和 z 独立地为 1、2 或 3; 和

[0105] t 和 u 独立地为 1 或 2。

[0106] 术语“烷基”指取代或未取代的脂族烃链。烷基具有直链和支链。在一些实施方案中, 除非另有清楚地说明, 烷基具有 1 至 12 个碳原子或 1 至 6 个碳原子。烷基包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基。“烷基”定义具体包括任选取代的脂族烃链。

[0107] 用于本文时, 术语“烷氧基”指基团  $R-O-$ , 其中 R 为本文定义的烷基。

[0108] 术语“芳基”在本文中定义为具有高至 20 个碳原子的芳族碳环部分。在一些实施方案中, 芳基具有 6-20 个碳原子或 6-14 个碳原子。芳基可以是单个环 (单环) 或稠合到一起或共价连接的多个环 (双环、高至三个环)。芳基部分的任何适当环位置均可共价连接至所述化学结构。芳基包括但不限于苯基、1-萘基、2-萘基、二氢萘基、四氢萘基、联苯基、蒽基、菲基、芴基、茚满基、亚联苯基、茚基和茚基。在一些实施方案中, 苯基是优选的芳基。芳基还可以用一个或多个取代基任选地取代。

[0109] 术语“芳基氧”指基团  $-O-Ar$ , 其中 Ar 是本文定义的芳基。

[0110] 术语“杂芳基”指芳族杂环体系, 其可以是单个环 (单环) 或稠合到一起或共价连接的多个环 (双环、高至三个环), 具有例如 5 至 20 个环成员。所述环可以包含选自氮、氧 (O) 或硫 (S) 的一至四个杂原子, 其中氮或硫原子任选地被氧化, 或者氮原子任选地被取代

(例如被烷基如甲基)或季铵化。杂环部分的任何适当环位置均可共价连接至所述化学结构。杂环基团的例子包括但不限于吡咯基、呋喃基、吡啶基、吡啶-N-氧化物、1,2,4-噻二唑基、嘧啶基、噻吩基、异噻唑基、咪唑基、四唑基、吡嗪基、嘧啶基、喹啉基、异喹啉基、苯硫基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、吡唑基、咪唑基、嘌呤基、咪唑基、苯并咪唑基和异噻唑基。

[0111] 烷基、烯基、芳基或杂芳基的任选取代基对本领域技术人员是公知的。这些取代基包括烷基、烷氧基、 $SR_{19}$ 、芳氧基、羟基、 $NR_{19}R_{20}$ 、乙酰基、氰基、硝基、甘油基和碳水化合物,或者结合到一起的两个取代基可以连接作为-亚烷基-基团以形成环。 $R_{19}$ 和 $R_{20}$ 如本文所定义。

[0112] 据信,在某些环境下,一些组合物能够在分解后产生一定量的苯甲醛衍生物。这样的话,希望芳基上的任何取代基都不会产生明显的味道或气味。本领域技术人员可容易地确定所述组合物,并且能够在为芳基选择取代基时加以考虑。

[0113] 包括苯甲酰胺的一些所述除氧剂材料的除氧反应的意外结果在于,根据本发明,由正氧化态的过渡金属催化氧化产生的分解产物(一些分解产物还可能来自所述材料的熔化加工)为苯甲醛,它可能是无毒害的。来自单体 I 氧化分解的苯甲醛是天然调味剂,通常被认为可安全地用于食品或与食品接触的包装。这种无害性在食品包装中是极为合意的。可以选择其它苄胺,从而使得分解产物是相信为无害的醛类。所述醛类包括 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛(也称为香草醛或香兰素)、3-乙氧基-2-羟基苯甲醛、4-羟基-3-甲基苯甲醛、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛、4-羟基苯甲醛-3-磺酸钠盐、(1,1'-联苯基)-4-羧醛(carboxaldehyde)、2-甲氧基苯甲醛 4-硝基苯胺、3,4,5-三乙氧基苯甲醛、2-羟基-5-甲氧基苯甲醛、3-苄氧基-4-甲氧基苯甲醛、2-甲酰基苯磺酸钠盐、4-十二烷氧基苯甲醛、苯甲醛-对磺酸钠盐、3-苄氧基苯甲醛、3-苯氧基苯甲醛、5-硝基香草醛、乙基香草醛  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(glucopyranoside)、1,4-苯并二噁烷-6-羧醛、3,4-二癸氧基苯甲醛、4-苄氧基-3-甲氧基苯甲醛、N-乙基-N-羟乙基-2-甲基-4-氨基苯甲醛、2,4-二硝基苯甲醛、4-甲氧基苯甲醛-3-磺酸钠盐、4-苄氧基苯甲醛、4-(4-硝基苄氧基)苯甲醛、4-辛基苯甲醛、2-己氧基苯甲醛、3,4-双十二烷氧基苯甲醛、3,4-二辛氧基苯甲醛、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛和 3-(4-叔丁基苯氧基)苯甲醛。尽管各种取代苄胺作为除氧剂在包装应用中的有效性可能稍有不同,但是在醛分解产物感官检测限降低方面的优点可能是良好的折衷,通过合理的实验并用待包装产品作实验能够确定它。

[0114] 通常,相信较大的苯甲醛及其盐具有较弱的味道。还相信具有至少一个糖取代基的苯甲醛将具有比未取代类似物更弱的味道。合适糖的例子包括葡萄糖、果糖和乳糖。

[0115] 用于本文时,“碳水化合物”指单糖、二糖和三糖。合适的碳水化合物包括葡萄糖、果糖和乳糖。碳水化合物取代基可以结合在任何合适的位置上。

[0116] 术语“烯基”在本文中定义为源自烷烃或单不饱和或多不饱和烯烃的( $C_2$ - $C_{20}$ )直链或支链二价烃部分。所述基团包括 E 或 Z 构型的基团和 E 和 Z 构型的所有可能组合。一些优选亚烷基链具有 2-7 个碳原子。

[0117] 用于本文所述定义中的碳原子数指碳骨架和碳分支,并不包括任选取代基中所含的任何碳原子。

[0118] 本发明的组合物包括原料聚合物。在一些实施方案中,所述原料聚合物是聚酯。在某些实施方案中,本发明的聚酯聚合物是热塑性的,因此组合物的形成不受限制,能够包括

熔融缩聚的组合物,作为无定型小球、作为固态聚合物、作为半晶体粒子、作为熔化物加工区域内的组合物、作为瓶子预成型坯、或伸展吹塑瓶子或其它制品的形式。在某些优选实施方案中,所述聚酯是聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)。

[0119] 合适聚酯聚合物的例子包括:聚对苯二甲酸乙二酯均聚物和共聚物,用累积量小于约 15mole%、或约 10mole% 或更少、或约 8mole% 或更少的一种或多种聚羧酸改性剂改性,或用小于约 60mol%、或小于约 50mole%、或小于约 40mole%、或小于约 15mole%、或约 10mole% 或更少、或约 8mole% 或更少的一种或多种羟基化合物改性剂改性(全部简称为“PET”),和聚邻苯二甲酸乙二酯均聚物和共聚物,用累积量小于约 15mole%、或约 10mole% 或更少、或约 8mole% 或更少的一种或多种聚羧酸改性剂改性,或用小于约 60mol%、或小于约 50mole%、或小于约 40mole%、或小于约 15mole%、或约 10mole% 或更少、或约 8mole% 或更少的一种或多种羟基化合物改性剂改性(全部简称为“PEN”),以及 PET 和 PEN 的掺混物。改性剂聚羧酸化合物或羟基化合物是除含量为至少约 85mole% 的所述化合物以外的化合物。优选聚酯聚合物为聚对苯二甲酸亚烷基酯,最优选 PET。

[0120] 通过本领域已知足够实现酯化和缩聚的聚合程序,能够制备聚酯组合物。聚酯熔融相制造过程包括:任选地在酯化催化剂存在的情况下,在酯化区域内,使二羧酸与二醇直接缩合,然后在缩聚催化剂存在的情况下,在预聚合和修整区域内进行缩聚;或者通常在酯交换催化剂存在的情况下,在酯交换区域内进行酯交换,然后在缩聚催化剂存在的情况下进行预聚合和修整,可以根据已知方法分别任选地使成固态。

[0121] 其它原料聚合物可以用于本发明。一个例子是聚丙烯。

[0122] 用于本发明组合物的过渡金属是处于正氧化态的金属。应该注意,预期可以使用一种或多种所述金属。在一些实施方案中,以 +2 或 +3 氧化态添加钴。在一些实施方案中,优选以 +2 氧化态使用钴。在某些实施方案中,利用 +2 氧化态的铜。在一些实施方案中,使用 +2 氧化态的铈。在某些实施方案中,还可以将锌添加到组合物中。优选的锌化合物包括处于正氧化态的那些。

[0123] 过渡金属阳离子的合适对应离子包括羧酸盐,例如新癸酸盐、辛酸盐、乙酸盐、乳酸盐、邻苯二甲酸盐、苹果酸盐、酒石酸盐、乙酰丙酮化物、亚油酸盐、油酸盐、棕榈酸盐、2-乙基己酸盐、或乙醇酸亚乙酯;或作为它们的氧化物、硼酸盐、碳酸盐、氯化物、二氧化物、氢氧化物、硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐、或硅酸盐。

[0124] 在一些实施方案中,含量为至少约 10ppm、或至少约 50ppm、或至少约 100ppm 的金属能够获得合适的除氧水平。用于应用中的过渡金属确切量可由试验确定,这完全处于本领域技术人员的技术水平内。在涉及壁应用的一些实施方案中(与其中使用更多催化剂的母炼胶应用相反),优选将金属的含量保持在约 300ppm 以下,在其它实施方案中,优选低于约 250ppm。在母炼胶组合物中,过渡金属的含量范围可以为约 1000 至约 10,000ppm。在一些优选实施方案中,所述范围为约 2000 至约 5000ppm。

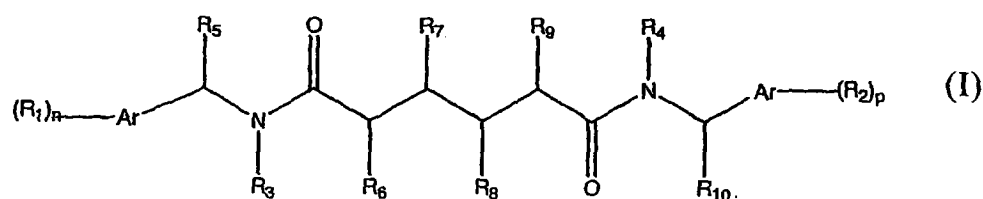
[0125] 可以将过渡金属单纯添加或在载体内(例如液体或石蜡)添加到挤出机或用于制备制品的其它装置中,或者金属可以与可氧化有机组分存在于浓缩物或载体内,与原料聚合物存在于浓缩物或载体内,或与原料聚合物/可氧化有机组分掺混物存在于浓缩物或载体内。作为替代,至少一部分过渡金属可以作为聚合催化剂添加到熔融相反应中用于制备原料聚合物(在一些实施方案中为聚酯聚合物),当聚合物供应到熔化区域(例如挤出或注

射塑模区域)用于制备制品如预成型坯或薄片,它作为残余金属存在。希望添加过渡金属基本上不会增加熔化物加工区域内熔化物的特性粘度(It. V)。因此,过渡金属可以分两个阶段或多个阶段添加,例如在熔融相过程中添加一次用于制备聚酯聚合物,在熔化区域再添加一次用于制备制品。

[0126] 本发明的组合物包括至少一种非聚合的可氧化有机组分,其在组合物中的含量为约 0.10 至 10wt%,该组分包括至少一种式  $E-(L-E)_x$  的化合物,其中:

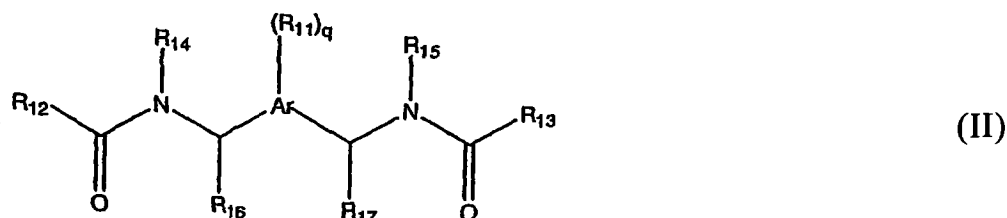
[0127] E 为

[0128]



或

[0129]



[0130] L 为式  $-(O-R_{21})_z-O-$ 、 $-(NH-R_{21})_z-NH-$ 、 $-(NH-C(=O)R_{22})_t-NH-$ 、 $-NH-R_{25}-NH-C(=O)R_{26}-NHR_{25}-NH-$ 、 $-(O-R_{23}-O-R_{24}-C(=O))_s-O-$  的连接基,其中 L 连接至结构 (I) 中 Ar 的碳原子,或者其中结构 (II) 的  $R_{12}$  或  $R_{13}$  为 L;

[0131] x 为 0、1 或 2;

[0132] Ar 为芳基或杂芳基;

[0133]  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_{11}$  分别独立地为 H、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_6$  烷氧基、 $C_6-C_{20}$  芳氧基、羟基、 $C_2-C_6$  烯基、 $NR_{19}R_{20}$ 、乙酰基、硝基、甘油基、碳水化合物、 $-C(=O)H$ 、L,或者两个  $R_1$  或两个  $R_2$  基团能够形成式  $-O-R_{18}-O$  的基团;

[0134]  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_{14}$  和  $R_{15}$  分别为 H;

[0135]  $R_5$  至  $R_{10}$ 、 $R_{16}$  和  $R_{17}$  分别独立地为 H 或  $C_1-C_3$  烷基;

[0136]  $R_{12}$  和  $R_{13}$  分别独立地为 H、 $C_1-C_6$  烷基、 $C_6-C_{20}$  芳基、 $C_1-C_6$  烷氧基或 L;

[0137]  $R_{18}$  为  $C_2-C_6$  烷基;

[0138]  $R_{19}$  和  $R_{20}$  分别独立地为 H、 $C_1-C_6$  烷基或  $C_6-C_{20}$  芳基;

[0139]  $R_{21}$  和  $R_{24}$  分别独立地为  $C_1-C_6$  烷基;

[0140]  $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{25}$  和  $R_{26}$  分别独立地为  $C_1-C_6$  烷基或  $C_6-C_{20}$  芳基;

[0141] n 和 p 独立地为 0 或 1 至 5 的整数;

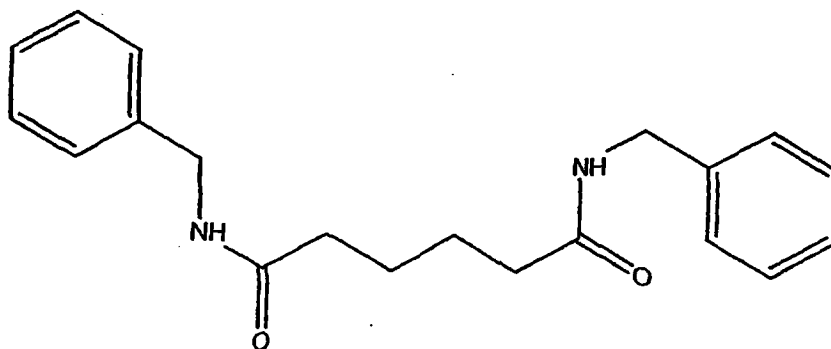
[0142] q 为 0 或 1 至 4 的整数;

[0143] s 和 z 独立地为 1、2 或 3;和

[0144] t 和 u 独立地为 1 或 2。

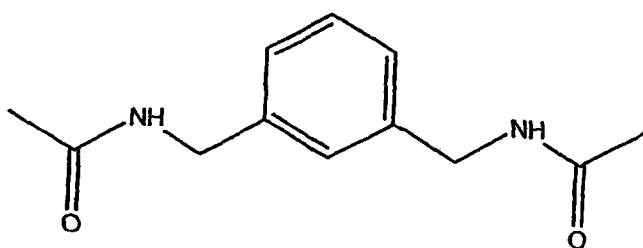
[0145] 在一些实施方案中,所述组合物包括至少一种具有下式的单体:

[0146]



(单体-I)

或



(单体-II)。

[0147] 按组合物的重量计,本文所述的这些单体中的至少一种通常在制品中的用量将为约 0.10 至约 10wt%。在一些优选实施方案中,按组合物的重量计,单体含量将为约 1 至约 5wt%。在其它实施方案中,按组合物的重量计,单体含量将为约 1 至约 3wt%。

[0148] 在母炼胶溶液中,按组合物的重量计,单体量将典型地为约 10 至约 90wt%。在一些优选实施方案中,按组合物的重量计,单体量将为约 20 至约 80wt%。

[0149] 本文所述的化合物,包括单体 I 和 II 能够由本领域技术人员已知的标准合成方法制得。例如,通过己二酸与苄胺的反应可得到单体 -I。通过间二甲苯二胺与甲酸衍生物的反应可制得单体 -II。

[0150] 除了前面段落讨论的单体外,本发明的组合物还能够包含一种或多种额外的除氧材料。这些材料的性质可以是聚合物、低聚物或均聚物。一种合适的材料是描述于美国专利 5,639,815 号的聚酰胺 MXD6。其它合适的材料是可添加作为掺混材料或作为原料聚合物部分内部单元的聚烯烃。参见例如美国专利 6,083,585 号。

[0151] 所述组合物还可以包括其它组分,例如颜料、填充剂、结晶助剂、抗冲改性剂、表面润滑剂、去套叠剂、稳定性、紫外线吸收剂、金属钝化剂、成核剂如聚乙烯和聚丙烯、磷酸盐稳定剂和染料。其它额外的组分对本领域技术人员是公知的,并且能够添加至已有组合物中,只要它们不会负面影响所述组合物的性能。尤其是,已知要避免某些金属离子,因为它们会毒化本文所述发明的过渡金属催化剂的催化效果。典型地,相对于总组合物,所述组分的总量将小于约 10wt%。在一些实施方案中,相对于总组合物,这些任选组分的量小于约 5wt%。

[0152] 用于制造聚酯聚合物组合物以制备伸展吹塑瓶子的普通添加剂是再热添加剂,因

为在进入模具以伸展吹塑成瓶子之前,由所述组合物制得的预成型坯必须被再热。能够使用任何常规再热添加剂,所述添加剂包括各种形式的黑粒子,例如炭黑、活性炭、氧化铁黑、玻璃化炭黑、和碳化硅;灰色粒子如铋,和其它再热添加剂如硅石、氧化铁红等。

[0153] 在许多应用中,包装内容物不仅对氧进入敏感,而且所述内容物还受 UV 光影响。果汁和药品是所述内容物的两个例子。因此,在一些实施方案中,希望向聚酯组合物中掺入任何一种已知的 UV 吸收化合物,其量能有效保护包装内容物,只要所述化合物不会负面影响性能。

[0154] 通过将原料聚合物(例如 PET)与可氧化有机组分和过渡金属组合物混合,能够制备所述组合物。通过本领域技术人员已知的任何方法均能够制备所述组合物。在某些实施方案中,一些或部分过渡金属可以在混合前存在于原料聚合物中。这些残余金属例如能够来自原料聚合物的制造过程。在一些实施方案中,通过在加料斗中翻滚来混合原料聚合物、可氧化有机组分和过渡金属。其它任选的组分能够在这个混合过程中添加,或者在上述混合后添加到混合物中,或者在上述混合步骤前添加到单个组分中。

[0155] 通过单独添加各成分并混合成分,然后将所述组合物熔化加工以形成制品,也能够制得所述组合物。在一些实施方案中,混合能够恰好处于熔化物加工区域前。在其它实施方案中,能够在独立步骤中预混一种或多种成分,然后将所有成分合并到一起。

[0156] 可氧化有机组分能够以纯形式添加,或者可以用低分子量有机蜡样化合物处理,以制备丸或珠状材料,使得易于在注射塑模过程中定量。

[0157] 在一些实施方案中,本发明涉及使用本文所述的组合物作为用于包装氧敏感性材料的壁组分。对于在缺少清除添加剂时具有较大渗透性的壁,包装必需的清除能力通常将必须较大。因此,当使用具有较高内在渗透性的材料时,更难以获得商业有用的效果,除非例如用一层聚合物或其它材料保护层,以减少到达清除组合物的  $O_2$  流。当需要迅速抽空顶部空间的  $O_2$  时,或者在还需要低水气渗透性壁的  $O_2$ -敏感性产品的容器中,这种构造可以找到特别的用处。

[0158] 所述壁可以是刚性壁、柔性薄片、或者粘性薄膜。它可以是同质的或者是用其它聚合物层压或涂层的。如果它是层压或涂层的,则清除性能可以保持在一层壁中,该壁在缺少清除剂时的渗透性相对较高,单独将不能获得非常满意的效果,但与一种或多种其它层组合能够获得满意效果,所述后一种层具有相对低的渗透性但可忽略或不足的除氧性能。单个所述层能够用于包装外侧,因为这是填充和密封包装时氧主要进入的侧面。然而,将该层应用至清除层的任何侧面将减少填充和密封前的清除能力消耗。

[0159] 当本组合物用于壁或作为一层壁时,组合物对氧的渗透性有益地不多于约 3.0、或约 1.7、或约 0.7、或约 0.2、或约  $0.03\text{cm}^3\text{mm}/(\text{m}^2\text{atm天})$ 。由本发明提供的组合物的渗透性有益地不多于缺少除氧性能时的约四分之三。在一些实施方案中,所述渗透性不多于缺少除氧性能时的约一半、在某些实施方案中不多于十分之一、在其它实施方案中不多于二十五分之一、在还其它实施方案中不多于百分之一。缺少除氧性能时的渗透性有益地不多于约  $17\text{cm}^3\text{mm}/(\text{m}^2\text{atm天})$ 、或约 10、或约 6。当所述渗透性范围为约 0.5、或约 1.0 至 10、或约  $6.0\text{cm}^3\text{mm}/(\text{m}^2\text{atm天})$  时,能够获得尤其良好的效果。可通过例如美国专利 5,639,815 号所述的方法测量氧渗透性,该文献的内容被全部纳入本文以供参考。

[0160] 在另一方面,所述组合物能够用作母炼胶,用于与聚合物或包含聚合物的组分掺

混。在所述组合物中,可氧化有机组分和过渡金属的浓度将更高,以使得最后掺混的产物包含适当量的这些组分。母炼胶还可以包含母炼胶要与之掺混的一定量聚合物。在其它实施方案中,母炼胶可以包含与母炼胶要与之掺混的聚合物相容的聚合物。

[0161] 在又一个方面,本发明的组合物能够用于形成一层壁,该壁主要提供氧清除(另一层包括提供气体隔离而没有明显清除的聚合物),或者用作顶部空间清除剂(通过包装壁与包装内容物一起完全闭合)。所述技术对本领域技术人员是公知的。

[0162] 在用于氧敏感性材料前,通过将制品保存在密封容器或处于惰性气氛如氮下,能够延长渗透性的持续时间。当薄膜或薄片的预成型坯或卷轴要在进一步包装-变化操作前长期贮存时,这样的流程可以证实是有益的。

[0163] 在另一方面,本发明提供了包装,无论这些包装是刚性的、半刚性的、围圈状的、有盖子的、或柔性的或其组合,它们均包括由本文所述组合物形成的壁。所述包装可由本领域技术人员公知的方法形成。

[0164] 在可用于制备所述制品的技术中,包括一般塑模、注射塑模、伸展吹塑、挤出、热形成形、挤出吹塑、和(尤其对于多层结构)使用粘性结合层的共同挤出和层压。由于所致的已知机械优点,对于对苯二甲酸聚酯,例如通过伸展吹塑而取向聚合物尤其具有吸引力。

[0165] 具体的制品包括用于包装食品、饮料、化妆品、药品、和个人护理产品的预成型坯、容器和薄膜,这些都需要高度的氧隔离。本发明特别有用的饮料容器例子为用于包含果汁、运动饮料、啤酒或任何其它饮料的瓶子,其中氧会损害饮料的味道、香味、性能(防止维生素降解)、或颜色。本发明的组合物还特别用作薄片以热成形为刚性包装,和作为薄膜用于柔性包装结构。刚性包装包括食品盘和盖。食品盘应用的例子包括两用可烘烤食品盘、或冷贮存食品盘,两者均用于基础容器和盖子(无论是热成形盖还是柔性薄膜),其中食品内容物的新鲜度可由氧进入而衰退。本发明的组合物还用于制造化妆品容器和用于药品或医疗器械的容器。

[0166] 本发明的包装壁可以是单层或多层构造。在使用多层壁的一些实施方案中,外层和内层可以是具有一层或多层的结构层。任何所述层均可以包含本发明的除氧材料。在一些实施方案中,外层和内层包括聚烯烃或聚酯。在最优选的实施方案中,优选单层设计。这种设计在简化制造和成本方面具有优点,而不会牺牲聚酯原料聚合物的透明度。

[0167] 用于本文时,除非上下文另有清楚地说明,所用的单数形式、“所述”等是指单数和复数两种形式。例如,“一个瓶子”指单个瓶子或多于一个瓶子。

[0168] 而且用于本文时,对一个或多个方法步骤的描述不排除在合并所述步骤之前或之后存在额外的方法步骤。额外的步骤还可以中断所述步骤。而且,理解为所述加工步骤或成分是用于识别离散活动或成分的方便手段,所述内容能够以任何顺序排列。

[0169] 当数字范围出现在应用中时,理解为该范围包括在所述范围界限之间的任何整数及其分数。数字范围明确包括小于所述终点和位于所述范围之间的那些数字。例如,1-3的范围包括整数一、二、和三以及这些整数之间的任何分数。

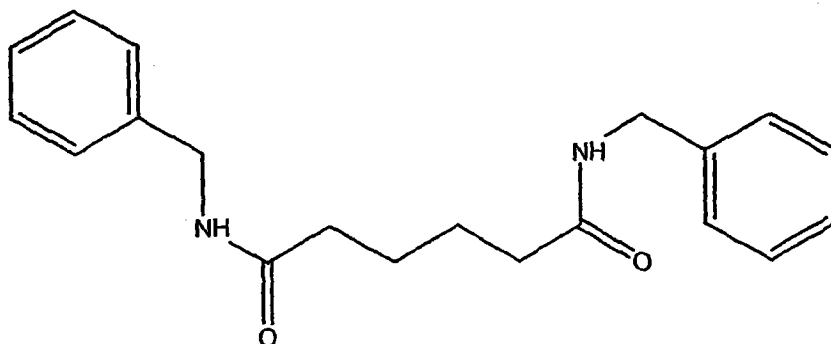
[0170] 用于本文时,“母炼胶”指原料聚合物、可氧化的有机组分、和过渡金属的混合物,它将典型地用至少额外的原料聚合物稀释,然后形成制品。这样,可氧化有机组分和过渡金属的浓度高于成形成形制品内的浓度。

[0171] 用于本文时,术语“合并”包括掺混或使合并的组分反应。

## 实施例

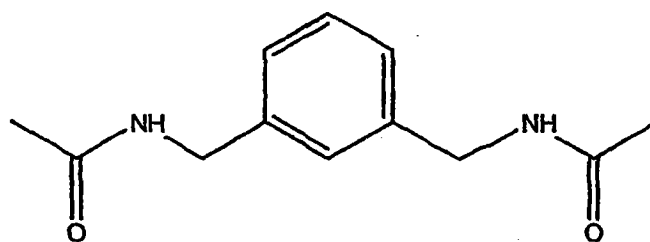
[0172] 通过下列实施例说明本发明,这些实施例并非用于限制本发明的范围。N,N'-二(苯基甲基)己二酰二胺(称为单体-I,CAS 登记号:25344-24-5)和 N,N'-[1,3-亚苯基二(亚甲基)]二乙酰胺(称为单体-II,CAS 注册号:131711-99-4)由 Sigma Aldrich 制造。

[0173]



单体-I

[0174]



单体-II

[0175] 实施例 1

[0176] 使用长工作台面 Killion 挤出机(典型挤出机输出速率为 8-10lbs/小时)制备挤出的条带,使用 oxy-sense™ 评价单体-I 和单体-II 的除氧潜力。用于通过不同挤出机区域的温度分布曲线为典型用于 PET 的温度分布曲线(约 525 °F)。将挤出的薄膜切成薄条,将约 2g 的各配方样品密封到 22mL 玻璃小瓶中,在高温(70°C)下贮存。使用市售 oxy-sense™ 仪器监测小瓶内氧随时间的损耗%。下面给出不同配方及其各自的编号名称:

[0177] 1. PET+3% 6007+100ppm Co 羧酸盐粉末(编号:T10)

[0178] 2. PET+3% 单体-I+100ppm Co 羧酸盐粉末(编号:M-I 3-100)

[0179] 3. PET+3% 单体-I+200ppm Co 羧酸盐粉末(编号:M-I 3-200)

[0180] 4. PET+5% 单体-I+100ppm Co 羧酸盐粉末(编号:M-I 5-100)

[0181] 5. PET+5% 单体-I+200ppm Co 羧酸盐粉末(编号:M-I 5-200)

[0182] 6. PET+3% 单体-II+100ppm Co 羧酸盐粉末(编号:M-II 3-100)

[0183] 7. PET+3% 单体-II+200ppm Co 羧酸盐粉末(编号:M-II 3-200)

[0184] 8. PET+5% 单体-II+100ppm Co 羧酸盐粉末(编号:M-II 5-100)

[0185] 9. PET+5% 单体-II+200ppm Co 羧酸盐粉末(编号:M-II 5-200)

[0186] 没有证实挤出条内实际的单体 I 和单体 II 含量以及钴含量。图 2 和 3 的图表显示小瓶内氧随时间的损耗%。可以看出尽管单体 -I 显示有限的清除,但一些单体 -II 组合物清除得像 Monoxbar™ 对照样品 (T10) 一样好。

[0187] 显然基于 oxy-sense™ 数据,单体 -I 和单体 -II 具有除氧潜力,通过制造实际的吹制容器开展进一步测试。

[0188] 实施例 2

[0189] 在 2 洞 Husky LX160 PET 注射塑模机上注射塑模预成型坯。用下列配方制备预成型坯:

[0190] Heat Wave™(Voridian)PET+3%单体 -I+75ppm Co 羧酸盐粉末

[0191] Heat Wave PET+3%单体 -II+75ppm Co 羧酸盐粉末

[0192] 将 PET、单体 -I(粉末形式)和钴羧酸盐混合物(新癸酸钴(Co NDA, CAS # 27253-31-2)和丙酸钴(CAS# 1560-69-6)的混合物,其中 Co 金属含量为 20.5%) 在桶内翻滚掺混并供应到机器加料斗内。没有证实预成型坯内实际的最终组成。在单元洞再热和吹制实验机上吹制瓶子,用于氧传播速率(OTR)和雾浊测量。

[0193] 单体 -I 试验结果:

[0194] 由预成型坯吹制 20oz 瓶子,在测试前空置在 STP 条件下。将两套空瓶安装在氧渗透测量装置上,类似于 MoCon Oxtran 分析仪。第一套(A)在制造后 2 天安装,第二套(B)在制造后 69 天安装。结果示于表 4 中,其中:

[0195] A. 制造后 2 天(-△-)

[0196] B. 制造后 69 天(-◇-)。

[0197] 单体 -I 试验结果(继续):

[0198] 使用用于评价尼龙在 PET 中分散的标准 SEM 技术,测量单体 -I 在 PET 基质中的分散。图 1 显示单体 I/PET 掺混物相对于 MXD6 尼龙/PET 掺混物的比较,分别处于 3%标称负荷。显示与 MXD6 掺混物相比,PET 和单体基质之间具有明显的相容性。使用浊度计和单体 -I 掺混物瓶相对于清晰 PET 瓶的值测量雾浊百分比。

[0199] 3% Monoxbar 配方的典型雾浊水平应> 15%。显然使用单体 -I 作为隔离材料对雾浊水平有显著改进。与清晰 PET 容器相比,所述掺混物配方在透明度方法没有可感知的区别。

[0200]

| 组合物                  | 雾浊, % (ASTMD1005) |
|----------------------|-------------------|
| 97% PET, 3% MXD6 掺混物 | > 15              |
| 97% PET, 3%单体 -I 掺混物 | 2.7               |
| 对照 100% PET          | 3.6               |

[0201] 单体 -II 试验结果:

[0202] 在 Husky 塑模机上,以 3%的负荷使用单体 -II 材料模制预成型坯,使用 RHBL 吹制 16oz 瓶子。在 STP 条件下贮存空瓶后,将两套瓶子安装在氧渗透测量装置上,类似于 MoCon Oxtran 分析仪。第一套(C)在制造后 3 天安装,第二套(D)在制造后 47 天安装。结果示于

图 5 中。

[0203] 实施例 3

[0204] 使用下列配方在 2 洞 Husky LX160 PET 机上制备预成型坯: Vitiva™ PET+3% N, N'-二(苯基甲基)己二酰二胺(单体-I)+75ppm Co。将 Vitiva PET 和单体-I 粉末在桶内翻滚掺混并供应到机器加料斗内。使用 ColorMatrix 牌正位移泵引入分散在液体烃载体内的 Cobalt-NDA。通过氮和 ICP 分析证实预成型坯内实际的最终组成。使用 Sidel SBO-1 机, 在单元洞 16oz 吹制模具上吹制瓶子。在制造后 13 天, 吹制瓶子并安装在氧渗透测量装置上, 类似于 MoCon Oxtran 分析仪。

[0205] 试验结果:

[0206] 图 6 的图表显示 OTR 性能。

[0207] 从图 6 的图表能够看出, 证实了一些清除。为了确定清除潜力, 将来自容器侧壁的样品密封到 20mL 小瓶中, 使用 oxy-sense 测量瓶内氧随时间的减少%。图 7 的图表显示与 Constar 在包装应用中使用的典型 Monoxbar™ MXD6-Co<sup>++</sup>-PET 掺混组合物相比, 3% 单体-I 掺混物中氧浓度随时间的减少。

[0208] 试验结果:

[0209] 通过氮分析 (Leco 方法) 测量单体-I 含量, 而使用感应耦合等离子体发射光谱 (ICPES) 分析确定钴含量。结果如下:

[0210] 肼含量: 2.6-2.7%

[0211] Co 含量: 63-71ppm。

[0212] 使用小瓶实验观察到的氧浓度减少证明了单体-I 在使用 PET 作为原料树脂构造的单层掺混物中的清除能力/潜力。它还提示加工条件对清除的可能影响。

[0213] 实施例 4

[0214] 开展进一步的测试来评价热对于在 Arburg 机(不同的平台)上制造预成型坯的影响, 以观察加工对清除的影响。用于实验的 Husky 和 Arburg 注射机之间的区别总结如下:

[0215]

|        | Husky     | Arburg   |
|--------|-----------|----------|
| 螺丝直径   | 42 mm     | 25 mm    |
| 注射单元   | P 型       | RS 型     |
| 热流道    | 是         | 否        |
| 喷射#    | 12-13     | 2-3      |
| 循环时间   | 25-26 s   | 37-39 s  |
| 大概停留时间 | 250-300 s | 80-120 s |

[0216] 试验结果:

[0217] 使用 20oz 38g 预成型坯, 在 70 吨单洞 Arburg 注射机上制造预成型坯。通过翻滚 PET 小球、单体-I 粉末和钴羧酸盐粉末制备预成型坯。使用下列配方:

[0218] 1. PET+3% 单体-I+75ppm Co

[0219] 2. PET+5% 单体-I+75ppm Co。

[0220] 将预成型坯转化为 16 和 20oz 热填充容器,在 STP 条件下空置 10 天后,安装在氧渗透测量装置上,类似于 MoCon Oxtran 分析仪。结果示于图 8 的图表中。

[0221] 所制备的瓶子清晰度优良,因为测得的 OTR 结果数量级好于前面的实施例,诱导期并不明显。

[0222] 对于在氧渗透仪上测试的瓶子,通过氮分析(Leco 方法)测量单体-I 含量,而使用 ICPEs 分析确定钴含量。结果如下:

[0223]

| 单体%  | Co(ppm) | OTR(mL/天)第7天 |
|------|---------|--------------|
| 2.89 | 72      | 0.0064       |
| 2.66 | 70      | 0.0121       |
| 4.28 | 67      | 0.0011       |
| 3.82 | 56      | 0.0004       |

[0224] 实施例 4

[0225] 试验结果:

[0226] 通过用 4%单体-I 含量制造预成型坯来进行确认实验。如前所述,使用 20oz 38g 预成型坯,在 70 吨单洞 Arburg 注射机上制造预成型坯。通过翻滚 PET 小球、单体-I 粉末和钴羧酸盐粉末制备预成型坯。使用下列配方:PET+4%单体-I+75ppm Co。

[0227] 在测试前,将预成型坯吹制为 20oz 瓶子,在 STP 条件下空置。25 天后,吹制瓶子并安装在氧渗透测量装置上,类似于 MoCon Oxtran 分析仪。结果示于图 9 中。

[0228] 从上述实施例中明知,注射塑模过程中的加工(挤出机尺寸、停留时间、螺丝类型、注射设置等)对除氧性能具有强烈影响。为了理解停留时间对单体-I 在挤出机中分解的影响,进行热重分析(TGA)。将已知重量的样品放在盘中,以 10°C/min 的已知速率加热样品并记录发生的重量减少。在氮和空气气氛两者下进行该实验。所得物扫描示于图 10 中。

[0229] 显然单体-I 材料将在典型用于制造 PET 预成型坯的挤出机条件中发生一些热分解。为了进一步理解这个现象,将已知重量的单体-I 样品放在样品盘中,迅速加热样品(使用 40°C/min 的加热速率)至 280°C。将样品温度在 280°C 保持 300 秒(以模拟在挤出机中的典型停留时间),记录所得 TGA 扫描。该扫描示于图 11 中。

[0230] 上述实施例所示的热重分析仪所得的结果似乎提示,停留时间将负面影响除氧性能,因为单体-I 会部分发生热分解。这与在 Husky 和 Arburg 注射平台上看到的清除性能相当一致。

[0231] 实施例 5

[0232] 在制备注射机上进行实验设计(DOE)实验,以评价单体-I 含量和加工条件对瓶子性能、尤其是氧清除的影响。以 4 个因素进行 9 次因子实验:单体-I 含量、钴含量、挤出机温度和循环时间。前面的工作已经显示,该材料对挤出机温度和停留时间敏感,DOE 计划用于研究加工参数的影响以及不同因素之间的任何相互影响。

## [0233] 测试计划 – 实验 #1

[0234] 在安装有 48 洞 38g 预成型坯模具的 Husky XL 300 PET 机上制备预成型坯。以所需的调稀水平将单体 -I 材料与钴 NDA 预掺混, 使用合适的粉末进料器进料 (K-tron 进料器) 供应。DOE 基质示于下表中。测量的响应是氧传播速率 (Illiop)、氧残留 % (oxy-sense)、IV 和晶体特性 (onset)。

## [0235]

|     |    |         | 因素 1  | 因素 2    | 因素 3   | 因素 4     |
|-----|----|---------|-------|---------|--------|----------|
| Std | 次数 | block   | A : 肼 | B : 钴含量 | C : 温度 | D : 循环时间 |
|     |    |         | %     | ppm     | °C     | sec      |
| 7   | 1  | Block 1 | 1.5   | 150     | 285    | 27       |
| 6   | 2  | Block 1 | 3     | 50      | 285    | 27       |
| 1   | 3  | Block 1 | 1.5   | 50      | 265    | 27       |
| 8   | 4  | Block 1 | 3     | 150     | 285    | 37       |
| 2   | 5  | Block 1 | 3     | 50      | 265    | 37       |
| 3   | 6  | Block 1 | 1.5   | 150     | 265    | 37       |
| 5   | 7  | Block 1 | 1.5   | 50      | 285    | 37       |
| 9   | 8  | Block 1 | 2.25  | 100     | 275    | 32       |
| 4   | 9  | Block 1 | 3     | 150     | 265    | 27       |

[0236] 使用统计程序 (Stat-Ease) 分析结果。图 12 显示 1 天后使用 oxy-sense 测量的氧残留 % (清除速度)。分析显示增加肼含量导致小瓶内残留较少的氧 (清除更多)。有趣的是, 增加钴含量导致稍微增加小瓶内残留的氧 (图 13)。这可能暗示对于最佳清除, 在 50 至 150ppm 之间存在最佳的钴水平。

[0237] 下面的图 14 和 15 显示 7 天后肼含量和挤出机温度对小瓶内残留氧量的影响 (清除容量)。提高肼含量导致更高的清除容量。有趣的是, 较高的挤出机温度显示稍微减少小瓶内残留的氧 %。这可能潜在地由于一些肼材料已经在挤出机中反应, 导致在瓶子制造后有较少的材料可用于清除。

[0238] 还将瓶子安装在 Illiop 上, 进行实际的氧传播速率 (mL/pkg/ 天) 测量, 并输入 DOE 软件进行分析。在肼含量、挤出机温度和注射循环时间之间存在相互影响。相互影响图示于图 16 和 17 中。

[0239] 能够看出, 提高挤出机温度和循环时间 (停留时间) 都导致较高的 OTR (清除效率较低)。这似乎再次暗示部分材料已经在挤出机中反应, 在瓶子制造后实际上有较少材料可

用于清除。

[0240] 为了理解长期除氧性能,以规则的时间间隔将来自 Run #8(2.25%)和 Run #9(3.0%)的瓶子安装在 Illiop 上,监测除氧性能(图 18)。

[0241] 实验计划 - 实验 #2

[0242] 为了理解 PET 类型 (PET-I 为 PET 类型 1, PET-2 为 PET 类型 2, PET-3 为 PET 类型 3) 对清除的影响,用下列配方制备瓶子:

[0243] PET-I+2.5%单体 -1+75ppm Co@270°C挤出机温度

[0244] PET-I+2.5%单体 -1+75ppm Co@290°C挤出机温度

[0245] PET-2+2.5%单体 -1+75ppm Co@280°C挤出机温度

[0246] PET-3+2.5%单体 -1+75ppm Co@280°C挤出机温度

[0247] PET-I :高 CHDM 共聚物树脂,包含 UVI/ 少量再热添加剂

[0248] PET-2 :IPA 改性共聚物,不含 UVI/ 再热添加剂

[0249] PET-3 :CHDM 改性共聚物,包含大量再热添加剂

[0250] 将样品从瓶子侧壁上切下,密封到 20mL 小瓶内,使用 oxy-sense 检验清除性能(图 19)。显然正确选择 PET 对于获得最佳的除氧性能很重要。对于优化给定配方的性能, PET-1 似乎是优选的 PET 选择。

[0251] 本文所述的所有专利、专利申请和公开均全文纳入本文以供参考。

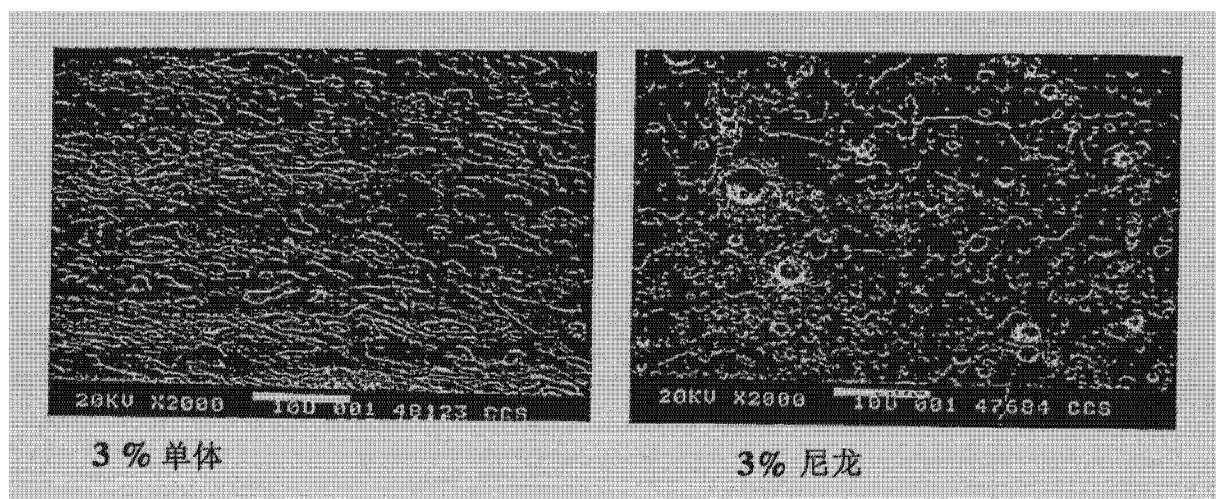


图 1

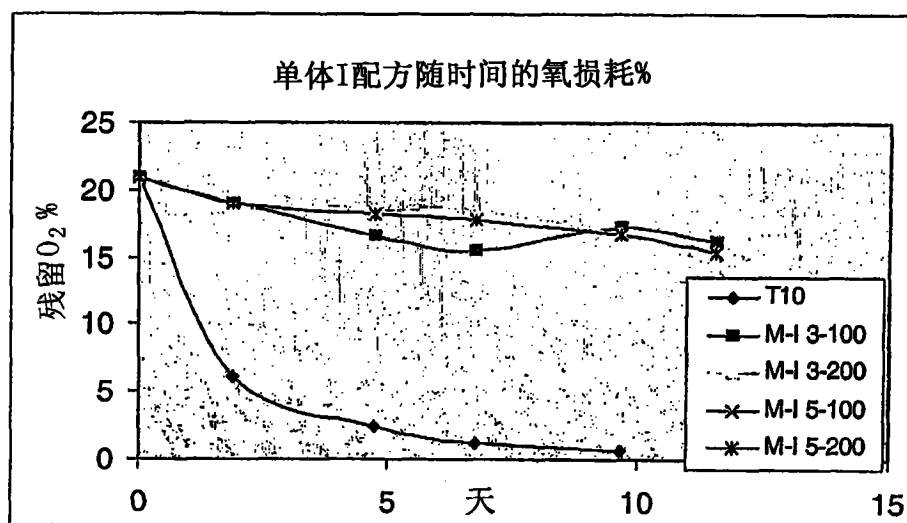


图 2

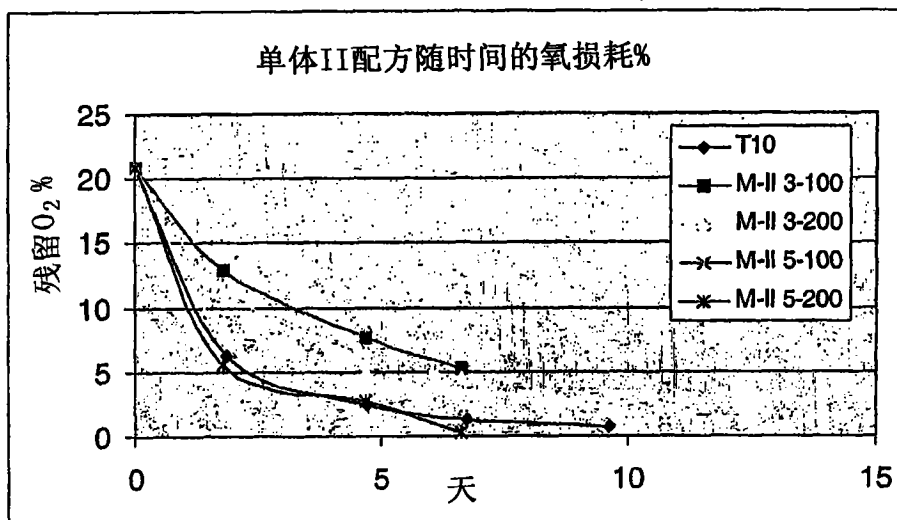


图 3

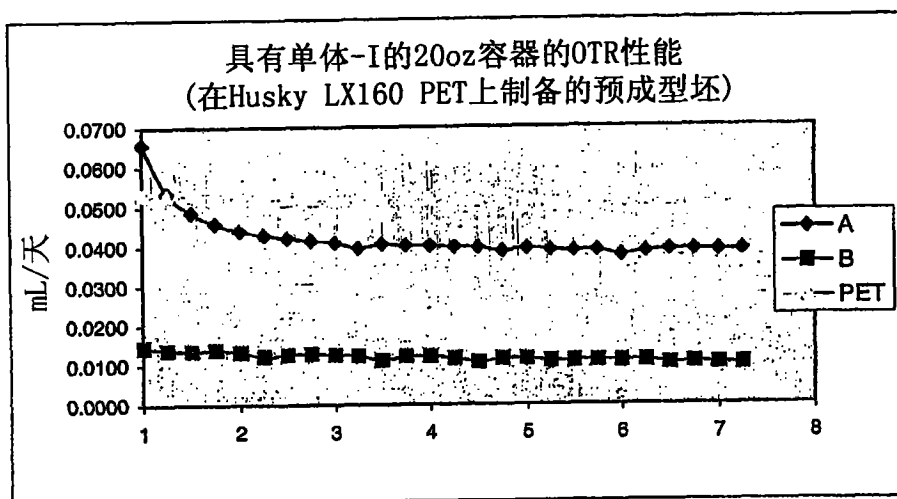


图 4

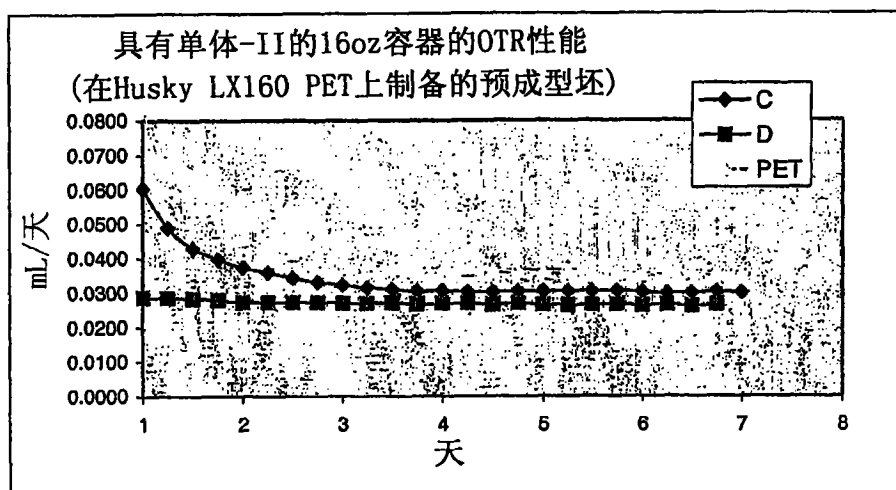


图 5

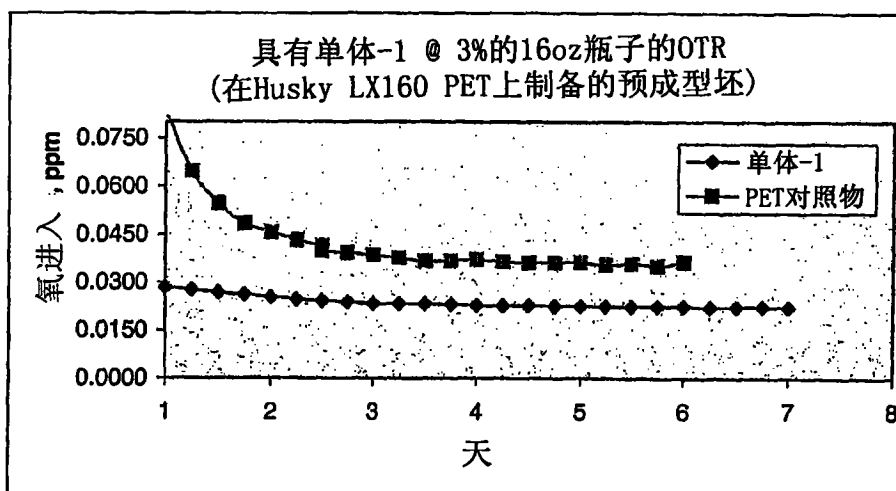


图 6

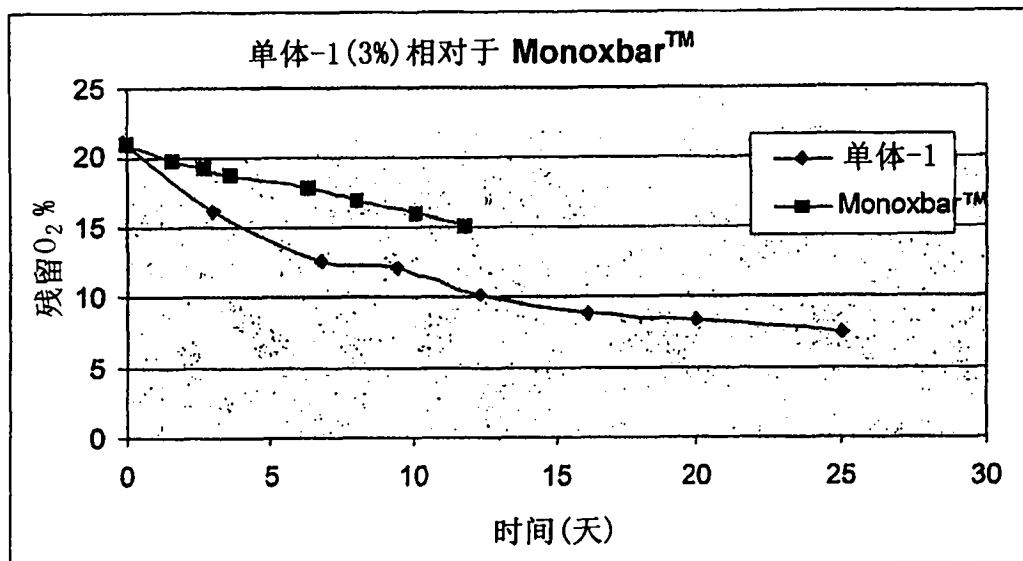


图 7

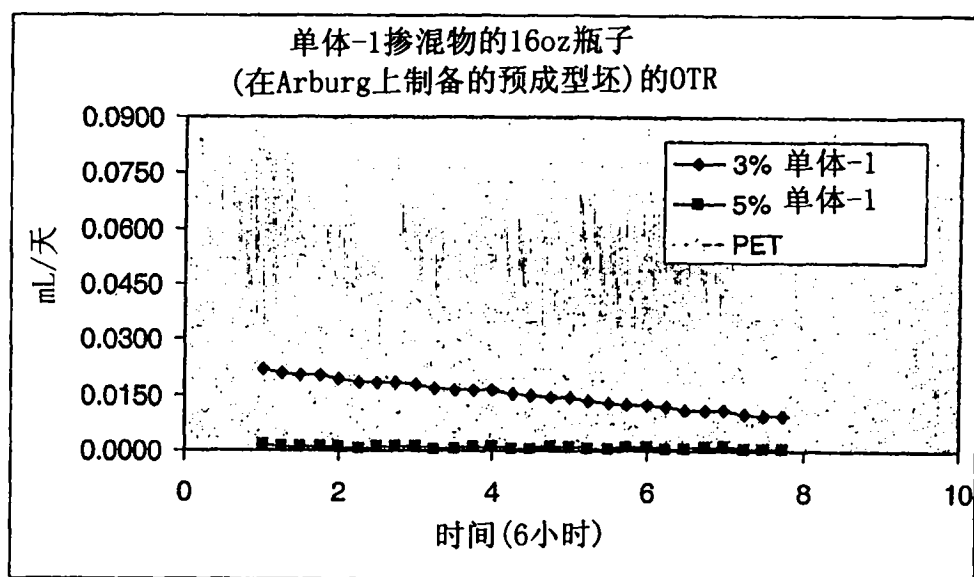


图 8

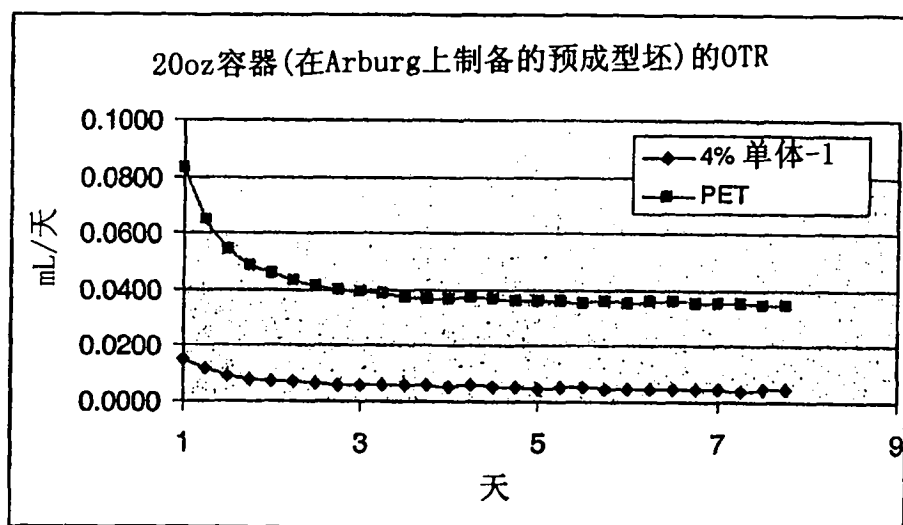


图 9

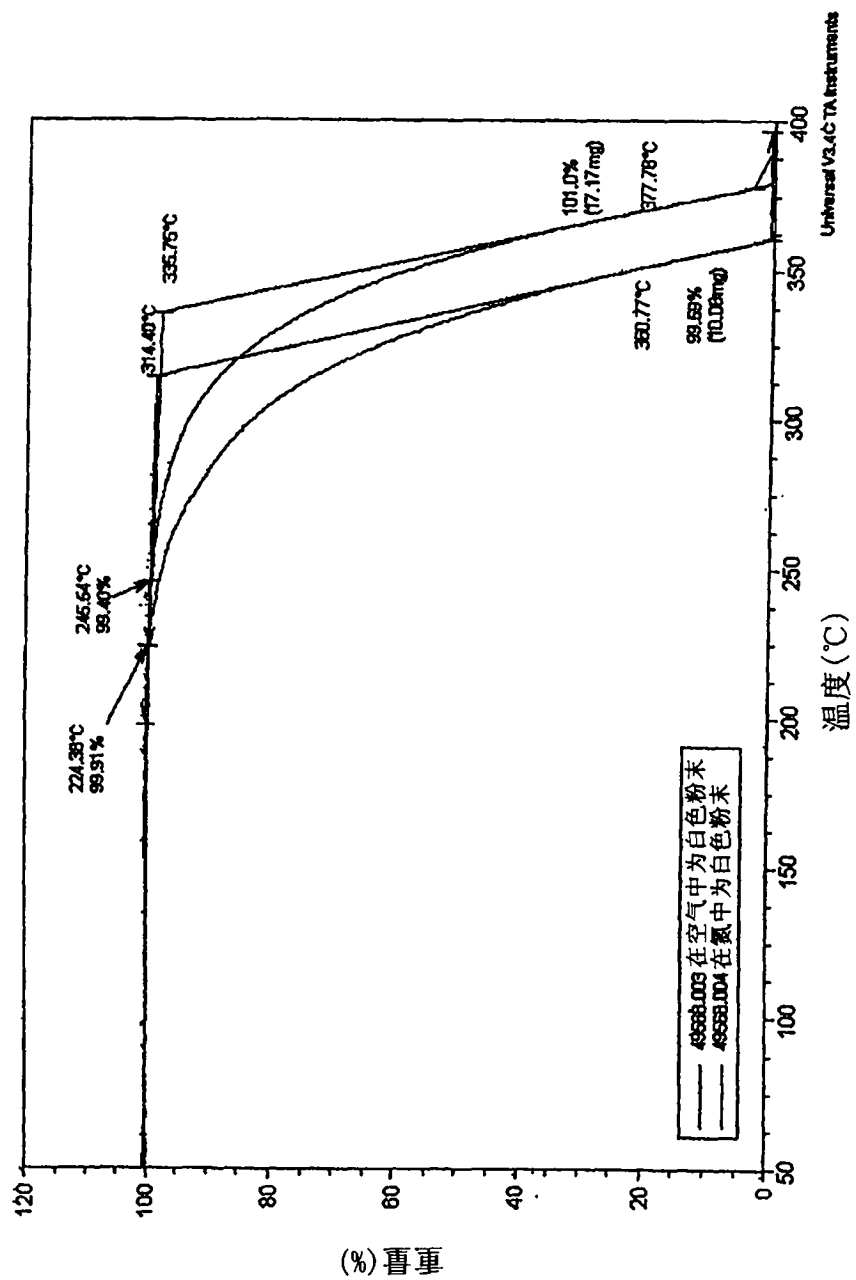


图 10

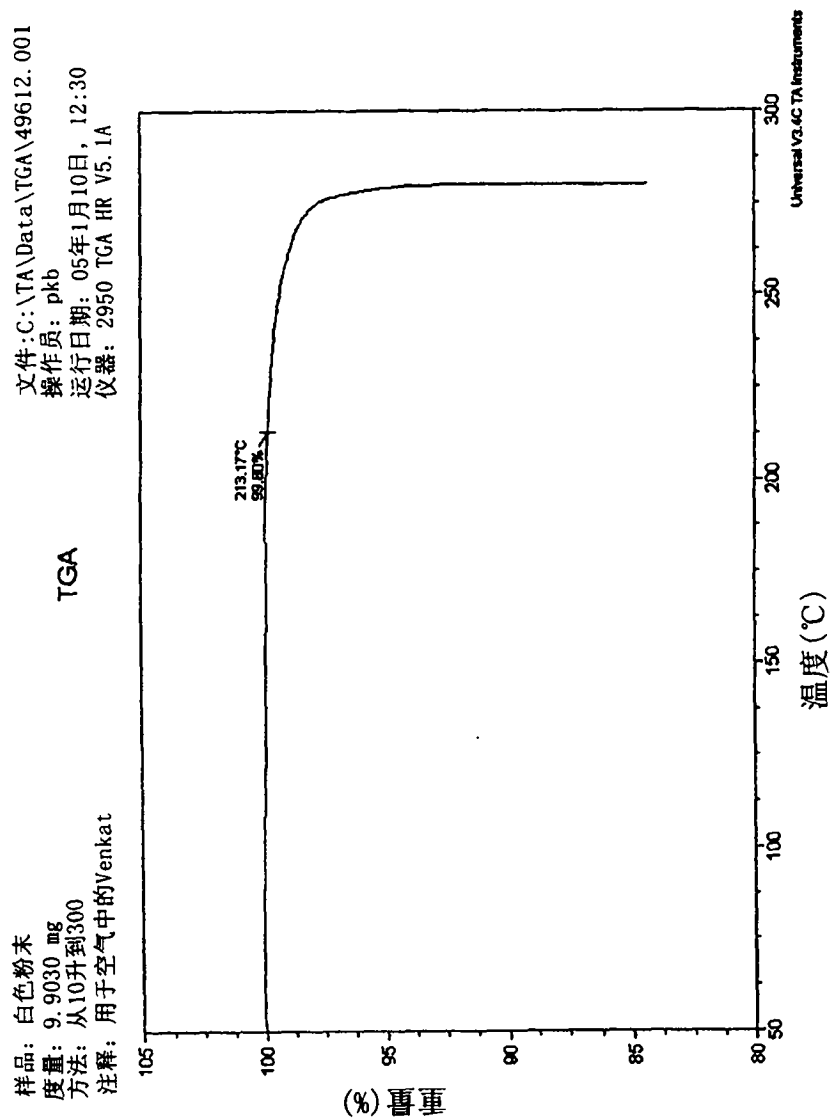


图 11

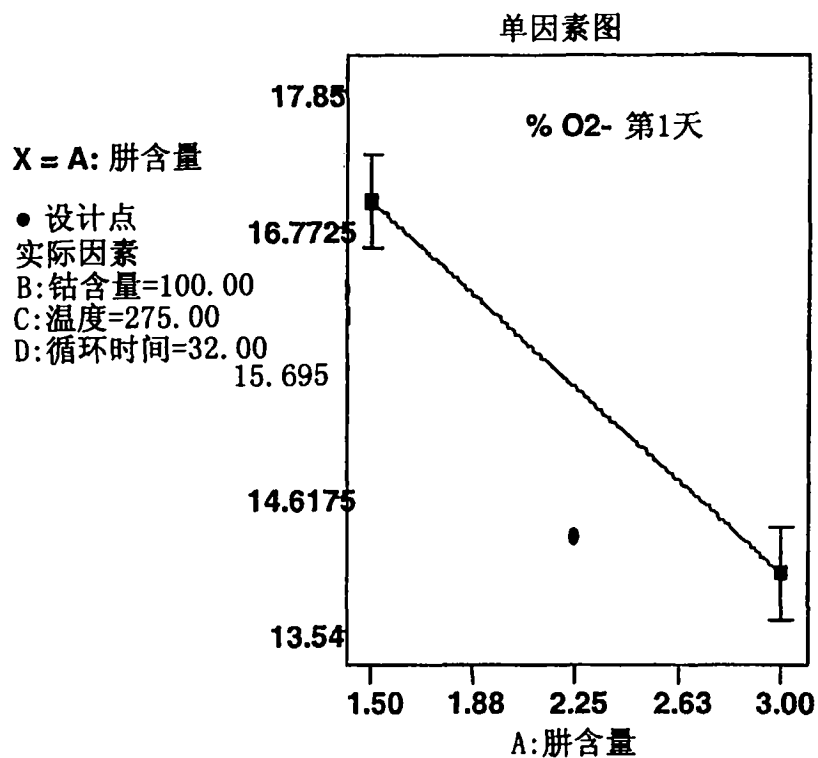


图 12

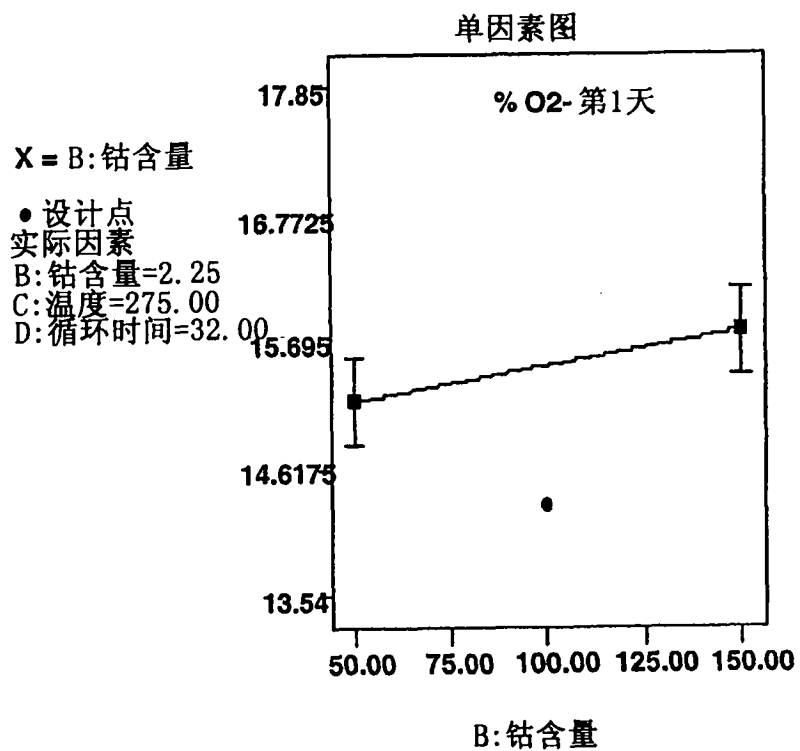


图 13

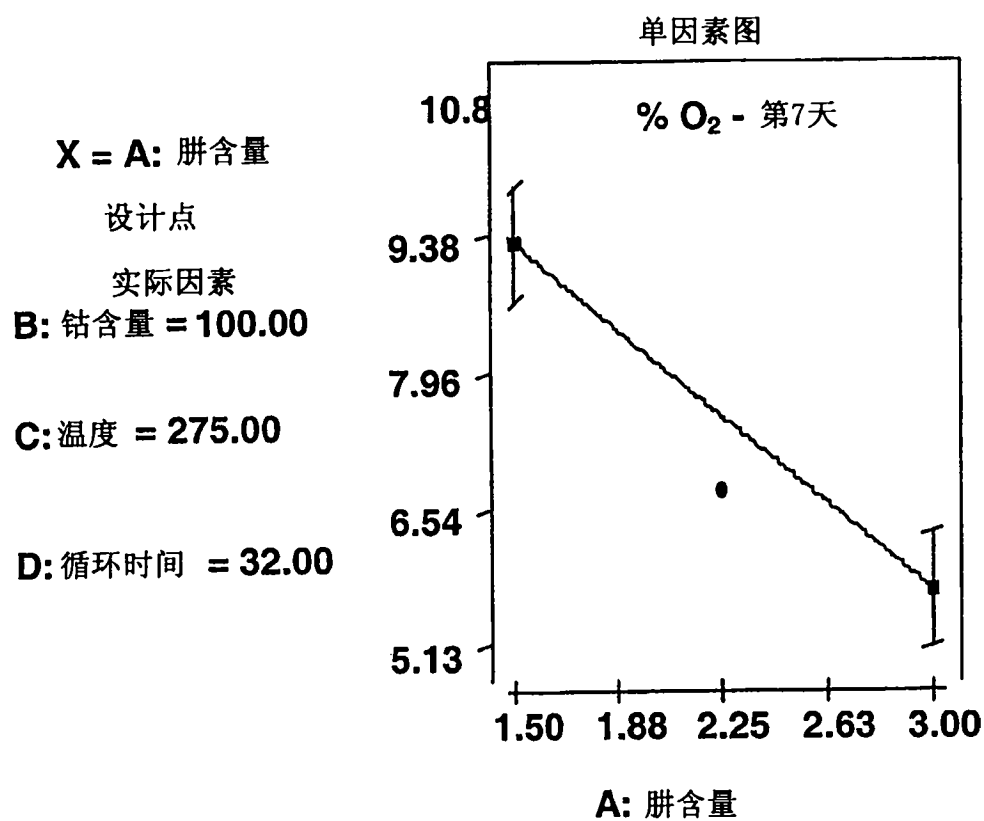


图 14

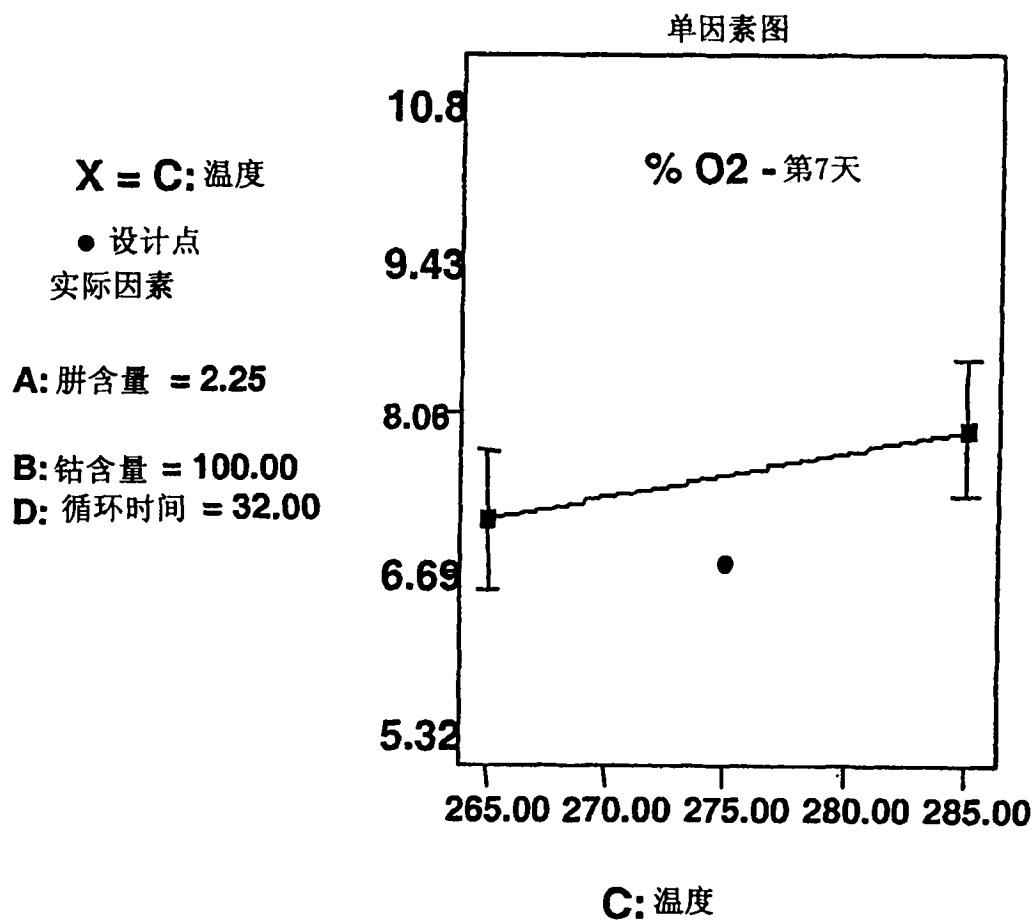


图 15

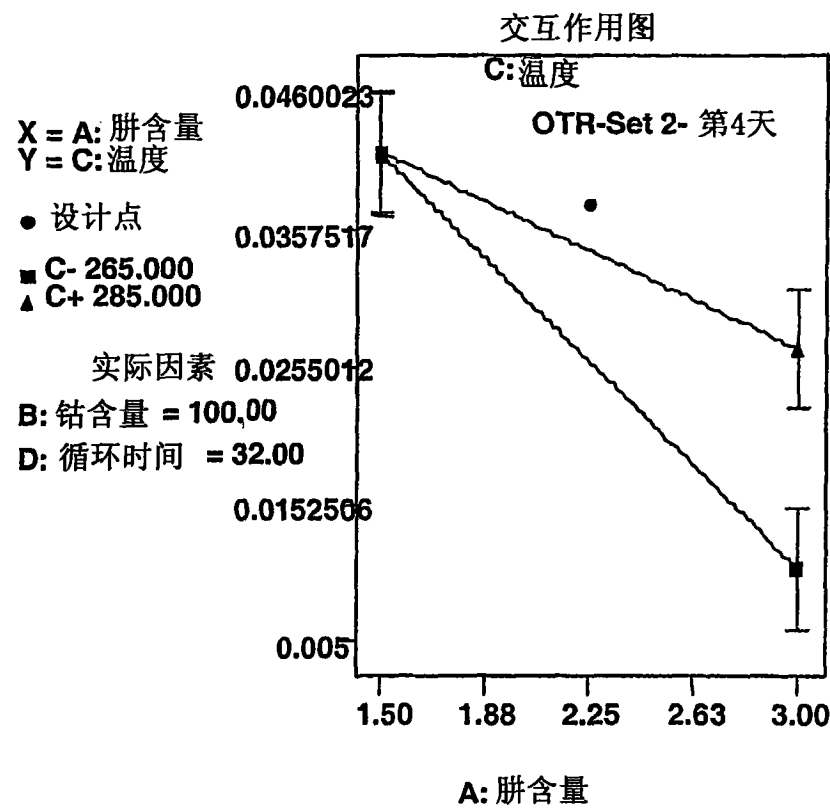


图 16

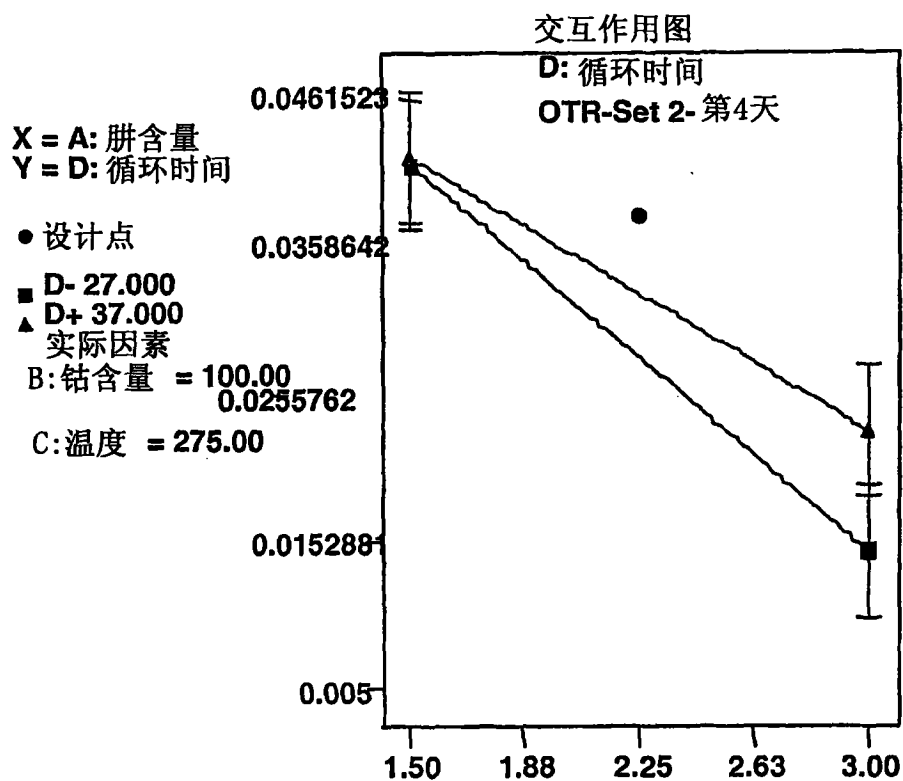


图 17

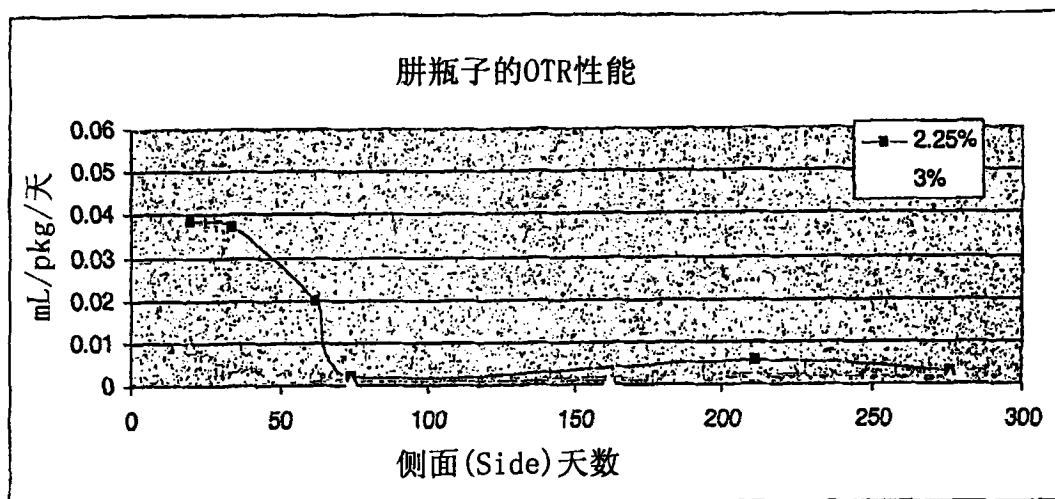


图 18

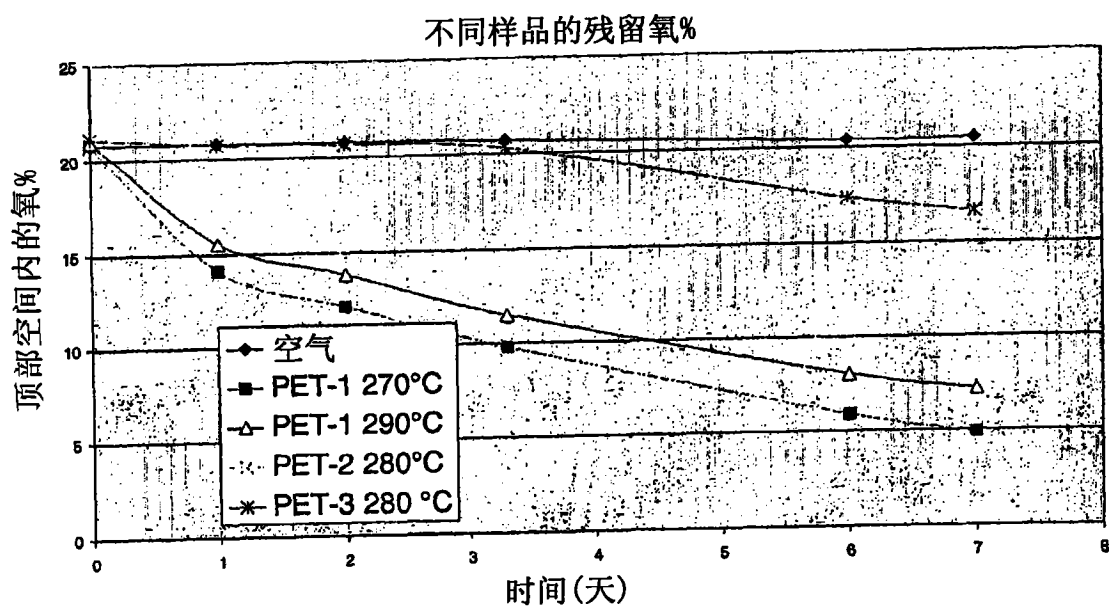


图 19