(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103951948 B
(45)授权公告日 2016.08.31

(21)申请号 201410115132.9

(22)申请日 2011.06.16

(30)优先权数据
10006748.7 2010.06.30 EP

(62)分案原申请数据
201180021377.X 2011.06.16

(73)专利权人 科莱恩色母粒(意大利)股份公司
地址 意大利米兰

(72)发明人 F·法瓦

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 邓毅

(51)Int.Cl.
C08L 67/02(2006.01)
C08L 77/06(2006.01)
C08L 77/02(2006.01)
C08K 5/098(2006.01)

(56)对比文件
CN 1842412 A,2006.10.04,

审查员 周文

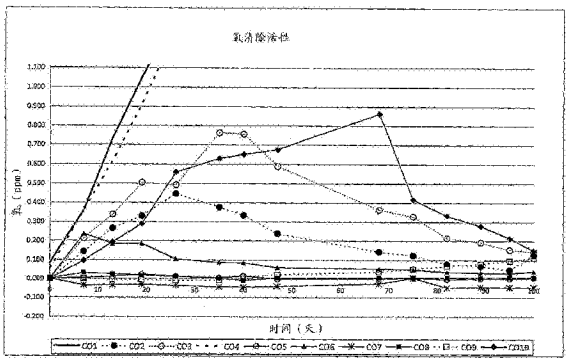
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

氧清除塑料材料

(57)摘要

本发明涉及一种包含组合物Z的塑料材料，所述组合物包含组分A、B、C和D，组分A是聚酯，组分B是聚酰胺，组分C是过渡金属催化剂，组分D是选自石蜡、植物油、聚亚烷基二醇、多元醇的酯、烷氧基化物和这些物质的混合物的有机化合物。



CN 103951948 B

1.包含组合物Z的塑料材料，所述组合物包含组分A、B、C和D，

组分A是聚酯，

组分B是聚酰胺，

组分C是过渡金属催化剂，

组分D是多元醇的酯，其中所述多元醇的酯选自聚亚烷基二醇酯、甘油酯、聚甘油酯、山梨聚糖酯、蔗糖酯和聚氧亚烷基多元醇酯。

2.如权利要求1所述的塑料材料，其中所述多元醇的酯是植物油。

3.如权利要求1所述的塑料材料，其中组分A选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、环己烷二甲醇/聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物、聚萘二酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯，和它们的混合物。

4.如权利要求1至3中任一项所述的塑料材料，其中组分B选自聚(间-亚二甲苯基己二酰二胺)、聚(六亚甲基间苯二甲酰胺)、聚(六亚甲基己二酰二胺-共-间苯二甲酰胺)、聚(六亚甲基己二酰二胺-共-对苯二甲酰胺)、聚(六亚甲基间苯二甲酰胺-共-对苯二甲酰胺)、聚(六亚甲基己二酰二胺)、聚(己内酰胺)、聚(六亚甲基己二酰二胺)-共-己内酰胺，和它们的混合物。

5.如权利要求1至3中任一项所述的塑料材料，其中组分C选自油酸钴、丙酸钴、硬脂酸钴、新癸酸钴，和它们的混合物。

6.如权利要求1至3中任一项所述的塑料材料，其中组分D在20－30℃和常压下为液体，所述液体指用旋转粘度计测量，动态粘度在20℃下为0.2－104mPa·s。

7.如权利要求1至3中任一项所述的塑料材料，其中组分D在20－30℃和常压下为液体，所述液体指用旋转粘度计测量，动态粘度在20℃下为1－5000mPa·s。

8.如权利要求1至3中任一项所述的塑料材料，其中组合物Z进一步包含组分E，该组分E选自着色剂、填料、酸清除剂、加工助剂、偶联剂、发泡剂、多元醇、成核剂、抗氧剂、抗静电剂、用于聚酯/聚酰胺共混物的相容剂、UV吸收剂、滑爽剂、防雾剂、防冷凝剂、悬浮稳定剂、防结块剂，和这些物质的混合物。

9.如权利要求8所述的塑料材料，其中所述加工助剂为润滑剂。

10.如权利要求9所述的塑料材料，其中所述润滑剂为硬脂酸盐或蜡。

11.如权利要求8所述的塑料材料，其中所述组合物Z包含：

-80至98.9重量%的组分A；

-1至10重量%的组分B；

-0.0001至0.8重量%的组分C；

-0.01至2重量%的组分D；

-0至18.9899重量%的组分E；

所述重量%基于组合物Z的总重量计；并且组分A、B、C、D和E的重量百分比总是合计为100%。

12.如权利要求1至3中任一项所述的塑料材料，其为成型塑料制品的形式。

13.如权利要求12所述的塑料材料，其中所述成型塑料制品为容器、片材或膜。

14.如权利要求12所述的塑料材料，其用于包装食品、化妆品、药物或个人护理产品。

15.如权利要求14所述的塑料材料，其中所述食品为饮料。

16.如权利要求13所述的塑料材料，其中所述容器为瓶子。

17.制备如权利要求1至16中任一项所述的塑料材料的方法，特征在于将组分A、B、C、D和任选地E彼此物理混合并且进行成型工艺。

18.如权利要求17所述的方法，其中所述混合包括挤出、捏合、研磨或压延。

19.如权利要求17或18所述的方法，其中成型工艺包括吹塑、注塑、压缩模塑、流延或膜挤出。

20.如权利要求17或18所述的方法，其中所述成型工艺为拉伸吹塑或挤出吹塑。

21.如权利要求17或18所述的方法，其中所述成型工艺为注拉吹成型。

22.如权利要求17或18所述的方法，其中在第一步骤中将组分C、D和任选地E预分散进入彼此，并且在一个或多个连续步骤中加入组分A和B中。

氧清除塑料材料

[0001] 本申请是申请日为2011年6月16日、申请号为201180021377.X、发明名称为“氧清除塑料材料”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及通过提供包含在室温下优选为液体的有机化合物，过渡金属催化剂和聚酰胺的聚酯组合物来引发氧清除，以增强对氧敏感产品的质量和储存寿命的方法。更特别地，本发明涉及具有优良的气体阻隔性能和短的或可忽略的氧清除诱导期的、包含聚酯和聚酰胺的塑料材料和制品。

[0003] 为了本发明的目的，母料(MB)是包含聚合载体或液体媒质和添加剂的组合物，其中添加剂以比在最终应用或最终制品中更高的浓度存在于母料中，并且载体不必须是最终应用或最终制品的有机聚合物。母料中添加剂的优选浓度优选为0.5－90重量%，更优选1－80重量%，所述重量%在每一情形下基于母料的总重量计。

[0004] 为了本发明的目的，复合物(CO)是包含有机聚合物和添加剂的组合物，其中添加剂以所希望的用于最终应用或用于最终制品的浓度存在于复合物中，并且有机聚合物是最终应用或最终制品的有机聚合物，使得仅通过物理成型工艺使复合物成为最终应用或最终制品所希望的形状。

[0005] 用于个人护理、医疗、药物、家用、工业、食品和饮料产品的包装需要高的对氧和二氧化碳的阻隔性能以保存包装内容物的新鲜度。专门由玻璃或金属制成的容器对于物质从容器中出来和对于物质从环境中进入提供了优良的阻隔。在大多数情形中，气体渗过玻璃或金属容器是可忽略的。全部或部分由聚合物制成的容器通常不具有玻璃或金属容器的储存寿命或阻隔性能。已经提出克服与塑料容器相关的问题的许多解决方式。一种普遍用于包装应用的材料是聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂，下文称为PET。对于在包装应用中使用而言，PET具有许多有利的性能，但不具有在许多应用中需要或希望的气体阻隔性能。例如，尽管PET对于碳酸化软饮料具有好的氧阻隔性能，但其不可用作用于其他产品例如啤酒的包装材料，由于氧迁移到瓶中，因此啤酒迅速失去香味。

[0006] 包含少量高阻隔聚酰胺例如聚(间-亚二甲苯基己二酰二胺)，通常商业上已知为MXD6，与聚酯例如PET一起提高了PET的钝态阻隔性能。为了进一步减少氧进入包装的内容物，可以将少量过渡金属盐加入PET和聚酰胺的共混物中以催化和活性促进聚酰胺聚合物的氧化，由此进一步增强包装的氧阻隔特性。

[0007] 许多氧清除过渡金属和聚酰胺与PET的共混物的活性氧清除不会立即开始至显著程度。PET中许多聚酰胺/钴盐共混物的“诱导期”充分地延长到填充的包装的生命周期中，使得这些共混物实际上不可用作活性氧清除剂，所述诱导期是从制品形成和其装入直到有用的氧清除活性导致氧传输速率显著降低的时刻而消耗的时间。在一些情形中，诱导期很长以致于在包装的内容物消耗前没有出现显著的氧清除，使得称为诱导期已不再有实际意义。

[0008] Cochran等的US5021515A、US5639815A和US5955527A公开了使用钴盐作为优选的过渡金属催化剂和MXD6作为优选的聚酰胺。其提及了组合物的清除性能不会在共混后立即出现，而是仅在老化后出现。该延迟称为诱导期，可以达到30天并且可能通过昂贵的老化技

术(在普通温度下延长的老化或者通过升高的温度加快的老化)或通过较高的氧化催化剂水平而抵消。

[0009] 为了改进氧清除组合物的氧阻隔性能并且使相应的诱导期最小化,已经进行了许多工作。

[0010] 基于PET中的过渡金属/聚酰胺共混物的改进的氧清除组合物已经在US5302430A和EP0527903B1中公开。在第一篇文献中,包含MXD6和钴盐的组合物的长诱导期特征归因于磷化合物的存在,所述磷化合物在聚酰胺聚合期间引入和/或在稳定化阶段加入。在第二篇公开物中,据信氧阻隔性能的改进是由于使用的"部分分解或降解"的聚酰胺中的活化基团,其与非活化的聚酰胺相比对于在金属离子存在下与氧的反应更敏感。

[0011] 清除氧的另一种方法是使用包含可氧化的烯属不饱和烃和过渡金属催化剂的氧清除组合物。US5310497A、US5211875A、US5346644A和US5350622A公开了使用聚(1,2-丁二烯)作为烯属不饱和烃;US5021515A和US5211875A公开了使用可氧化的聚合物例如聚酰胺、聚异戊二烯、聚丁二烯或其的共聚物,特别是其的嵌段共聚物例如苯乙烯-丁二烯。

[0012] 已知包含不饱和聚合物和过渡金属催化剂的氧清除组合物可以在由该组合物形成包装制品后通过热触发或活化。这类组合物和方法公开于WO02/33024A2中。在这些情形中,组合物或制品立即活化并且预期是受益于描述的储存方法。

[0013] US5211875A和US5811027A公开了通过暴露于辐射下通过引发氧清除将氧清除组合物的诱导期最小化的方法。两篇均教导了这样的方法:其依赖于包括UV或可见光的辐射,优选包含UV辐射的波长,并且在光引发剂的存在下以进一步促进或控制氧清除性能的引发。该UV引发体系尤其可用于包含非芳族聚合物的氧清除组合物。尽管UV触发允许控制何时引发氧清除,但使用依赖于诱导氧清除的UV辐射的这种方法有限制。首先,氧清除组合物可以包含对UV辐射不透过的材料,由此限制UV辐射活化氧清除的能力。例如,包含聚合物比如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚萘酸乙二醇酯(PEN)的氧清除组合物难以使用UV引发方法引发,因为这些聚合物吸收UV光。此外,由于与UV辐射相关的几何和物理限制,所以可能难以实现经预先成型的、角形的氧清除包装制品的均匀UV处理。

[0014] 在氧清除组合物中存在对于容易引发氧清除的需要,与组合物中是否存在UV不透明材料无关,这都是有效的。还希望有用包含芳族聚合物的氧清除组合物有效引发氧清除的方法。在角形包装制品中均匀引发氧清除的改进方法将是有用的。此外,可能有益的是具有不需要例如通过光引发剂或热处理而触发的用于有效引发氧清除的氧清除组合物和包装制品。

[0015] 令人惊奇地,将优选在环境温度下为液体的惰性有机化合物用于用以制品成型,例如用于个人护理、医学、药物、家用、工业、食品和饮料塑料产品的包装材料成型的基于过渡金属的聚酯/聚酰胺组合物中,与已知的不含惰性液体有机化合物的基于过渡金属的聚酯/聚酰胺共混物相比,表现出氧清除性能的显著改进和氧清除诱导期的显著减少或完全消除。在如下文所述的生产条件下,惰性有机化合物意指不与组分A－E反应。

[0016] 本发明的主题是一种包含组合物Z的塑料材料,所述组合物包含组分A、B、C和D,

[0017] 组分A是聚酯,

[0018] 组分B是聚酰胺,

[0019] 组分C是过渡金属催化剂,

[0020] 组分D是选自石蜡、植物油、聚亚烷基二醇、多元醇的酯、烷氧基化物和这些物质的混合物的有机化合物。

[0021] 优选地，组分A选自得自于二元酸和二醇缩合反应的聚酯。典型地，二元酸包括芳族二元酸，或者其的酯或酐，并且选自间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘-1,4-二羧酸、萘-2,6-二羧酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、二苯氧基乙烷-4,4'-二羧酸、二苯基-4,4'-二羧酸，和它们的混合物。二元酸也可以是脂族二元酸或酐，例如己二酸、癸二酸、癸烷-1,10-二羧酸、富马酸、琥珀酸酐、琥珀酸、环己烷二乙酸、戊二酸、壬二酸，和它们的混合物。也可以使用本领域技术人员已知的其他芳族和脂族二元酸。更优选地，二元酸包含芳族二元酸，其任选地进一步包含至多为二元酸组分的约20重量%的脂族二元酸。

[0022] 优选地，聚酯的二醇或二元醇组分选自乙二醇、丙二醇、丁-1,4-二醇、二乙二醇醇、聚乙二醇、聚丙二醇、新戊二醇、聚四亚甲基二醇、1,6-己二醇、戊-1,5-二醇、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(羟基乙氧基)苯、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-双(3-羟基乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基丙氧基苯基)丙烷、1,4-二羟基甲基环己烷，和它们的混合物。本领域技术人员已知的另外的二醇也可以用作聚酯的二醇组分。

[0023] 两种优选的聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚萘二酸乙二醇酯(PEN)。PET和PEN可以是均聚物，或者进一步包含至多10摩尔%不同于对苯二甲酸或萘二羧酸的二元酸，和/或至多10摩尔%不同于乙二醇的二醇的共聚物。

[0024] PEN优选选自聚萘2,6-二羧酸乙二醇酯、聚萘1,4-二羧酸乙二醇酯、聚萘1,6-二羧酸乙二醇酯、聚萘1,8-二羧酸乙二醇酯和聚萘2,3-二羧酸乙二醇酯。更优选地，PEN是聚萘2,3-二羧酸乙二醇酯。

[0025] 更优选地，组分A选自PET，例如新瓶等级(virgin bottle grade)PET和用过的PET(PC-PET)、环己烷二甲醇/PET共聚物(PETG)、聚萘二酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)，和它们的混合物。

[0026] 组分A的聚酯优选具有0.4dl/g－2.0dl/g，更优选0.5－1.5dl/g，甚至更优选0.7－1.0dl/g的特性粘度。特性粘度的测量用Davenport熔体粘度计用以下条件进行：伴随着真空在150℃下将3.8g聚酯粉末预干燥8－12h，模具长度1.269cm，模具直径0.0508cm，加工温度295℃。

[0027] 优选地，组分B选自脂族聚酰胺和部分芳族的聚酰胺。聚酰胺的数均分子量M_n优选为1000－45000，更优选3000－25000。

[0028] 脂族聚酰胺可以是完全脂族的聚酰胺和包括-CO(CH2)$_n$CONH(CH2)$_m$NH-基团或-(CH2)$_p$CONH-基团，其中n、m和p彼此独立地是1－10、优选4－6的整数。优选地，脂族聚酰胺包括聚(六亚甲基己二酰二胺)、聚(己内酰胺)和聚(六亚甲基己二酰二胺)-共-己内酰胺。尤其是，脂族聚酰胺是聚(六亚甲基己二酰二胺)-共-己内酰胺。

[0029] 在本发明的含义内，“部分芳族的聚酰胺”由芳族和非芳族的单体或前体的混合物聚合。优选地，部分芳族的聚酰胺选自由间苯二甲酸、对苯二甲酸、环己烷二羧酸、具有6－12个碳原子的脂族二酸与间-或对-二甲苯二胺、1,3-或1,4-环己烷(双)甲胺、具有4－12个碳原子的脂族二胺，或具有6－12个碳原子的脂族氨基酸，或者由具有6－12个碳原子的内

酰胺以所有可能的组合形成的聚酰胺，以及由其他一般已知的形成聚酰胺的二酸和二胺形成的聚酰胺。

[0030] 部分芳族的聚酰胺也可以包含少量三官能或四官能的共聚单体，例如偏苯三酸酐、均苯四酸二酐，或者本领域已知的其他形成聚酰胺的多酸和多胺。

[0031] 更优选地，部分芳族的聚酰胺选自聚(间-亚二甲苯基己二酰二胺)、聚(六亚甲基间苯二甲酰胺)、聚(六亚甲基己二酰二胺-共-间苯二甲酰胺)、聚(六亚甲基己二酰二胺-共-对苯二甲酰胺)和聚(六亚甲基间苯二甲酰胺-共-对苯二甲酰胺)。

[0032] 甚至更优选地，聚酰胺是聚(间-亚二甲苯基己二酰二胺)。

[0033] 优选地，组分C是对于氧化可氧化组分例如聚酰胺而言具有活性的过渡金属催化剂并且加快氧清除速率。该过渡金属用于活化或促进聚酰胺聚合物氧化的机理并不确定。该催化剂可以或可以不在氧化反应中消耗，或者如果被消耗，则可以仅通过转化回到催化活性状态而暂时消耗。如US5955527A中所述，一定量的催化剂可能在副反应中损失，或者催化剂可被视为产生自由基的引发剂，其通过支链反应导致氧清除与催化剂的量不成比例。

[0034] 更优选地，催化剂C为盐的形式，且过渡金属选自周期表的第一、第二或第三过渡系列。合适的金属和它们的氧化态包括但不限于锰II或III，铁II或III，钴II或III，镍II或III，铜I或II，铈II、III或IV，和钌。当引入时，金属的氧化态不必须是活性形式的氧化态。金属优选为铁、镍、锰、钴或铜；更优选锰或钴；并且甚至更优选钴。用于金属的合适的抗衡离子包括但不限于氯根、乙酸根、丙酸根、油酸根、硬脂酸根、棕榈酸根、2-乙基己酸根、新癸酸根或环烷酸根。

[0035] 金属盐也可以是离聚物，在该情形下使用聚合物抗衡离子。这类离聚物是本领域公知的。

[0036] 甚至更优选地，就食品接触材料而言，盐、过渡金属和抗衡离子符合国家规章，或者是如果就一部分包装制品而言表现出基本不从氧清除组合物迁移到包装的内容物。特别优选的盐包括油酸钴、丙酸钴、硬脂酸钴和新癸酸钴。

[0037] 优选地组分D在环境温度，即20－30℃和常压下为液体。“液体”指用旋转粘度计测量，动态粘度为在20℃下0.2－104mPas、优选1－5000mPas。

[0038] 石蜡或矿物油优选为液体C_{5-19}烃。植物油优选选自蓖麻油、大豆油、亚麻籽油和油菜籽油。

[0039] 聚亚烷基二醇包括环氧烷烃聚合物。聚亚烷基二醇可以为均聚物，或者均聚物的混合物或组合的形式，或者可以包括共聚物，例如嵌段或无规共聚物，或者这些共聚物的混合物或组合，或者可以包括均聚物和共聚物的混合物或组合。优选地，聚亚烷基二醇选自聚乙二醇、聚丙二醇和乙二醇/丙二醇共聚物，并且具有200－600g/mol的分子量。

[0040] 多元醇的酯包括二醇酯、聚亚烷基二醇酯、甘油酯、聚甘油酯、山梨聚糖酯、蔗糖酯和聚氧亚烷基多元醇酯。优选地，多元醇酯选自聚亚烷基二醇酯、甘油酯、山梨聚糖酯。

[0041] 优选地，聚亚烷基二醇酯选自聚乙二醇酯、聚丙二醇酯或者乙二醇/丙二醇共聚物的酯。更优选地，聚亚烷基二醇酯选自聚乙二醇酯，更优选选自聚乙二醇单月桂酸酯和二月桂酸酯，以及聚乙二醇部分(PEG)具有不高于600g/mol的平均分子量的聚乙二醇单油酸和二油酸酯。

[0042] 甘油酯优选为甘油的脂肪酸酯。甘油的脂肪酸酯优选选自通过甘油与一种、两种

或三种饱和或不饱和脂肪酸酯化得到的单酰基甘油、二酰基甘油和三酰基甘油。更优选地，单酰基甘油与乙酸、乳酸、琥珀酸和柠檬酸酯化。山梨聚糖酯优选为山梨醇的脂肪酸酯。山梨醇的脂肪酸酯优选选自通过山梨醇与一种、两种或三种饱和或不饱和脂肪酸酯化得到的单酰基山梨醇、二酰基山梨醇和三酰基山梨醇。更优选地，山梨醇的脂肪酸酯选自山梨聚糖单月桂酸酯、山梨聚糖单油酸酯和山梨聚糖三油酸酯。

[0043] 烷氧基化物通过环氧烷烃加成到基质例如线形或支化的伯或仲C_{12}-C_{18}醇，即天然或合成的脂肪醇、烷基酚、脂肪酸、脂肪酸乙醇酰胺、脂肪胺、脂肪酸酯和植物油上得到。烷氧基化度，即每摩尔基质所加入的环氧烷烃的摩尔比在宽范围内变化，通常为3－40，并且根据预期的应用来选择。优选地，环氧烷烃是环氧乙烷。更优选地，乙氧基化物选自乙氧基化植物油、乙氧基化的植物油酯和乙氧基化的山梨聚糖酯。甚至更优选地，乙氧基化物选自乙氧基化蓖麻油、乙氧基化山梨聚糖油酸酯和乙氧基化山梨聚糖月桂酸酯，其特征在于每一分子中氧亚乙基-(CH_2CH_2O)-基团的总数为4－20。

[0044] 任选地，组合物Z包含一种或多种另外的物质(组分E)，其选自以下：

[0045] 衍生自植物或动物和合成着色剂的天然着色剂，优选的合成着色剂为合成有机和无机的染料和颜料，

[0046] －优选的合成有机颜料是偶氮或二偶氮颜料、色淀的偶氮或二偶氮颜料或多环颜料，特别优选酞菁、二酮基吡咯并吡咯、喹吖啶酮、二萘嵌苯、二噁嗪、蒽醌、硫靛蓝、二芳基或喹酞酮颜料；

[0047] －优选的合成无机颜料是金属氧化物、混合氧化物、硫酸铝、铬酸盐、金属粉末、珠光颜料(云母)、荧光色料、氧化钛、镉铅颜料、氧化铁、炭黑、硅酸盐、钛酸镍、钴颜料或氧化铬；

[0048] －填料和纳米尺寸填料，优选二氧化硅，沸石，硅酸盐，特别优选硅酸铝、硅酸钠、硅酸钙；白垩或滑石；金属水合物；

[0049] －助剂，优选酸清除剂，加工助剂，偶联剂，润滑剂，硬脂酸盐，发泡剂，多元醇，成核剂或抗氧剂例如硬脂酸盐或氧化物如氧化镁；

[0050] －抗氧剂，优选伯或仲的抗氧剂；

[0051] －抗静电剂；

[0052] －用于聚酯/聚酰胺共混物的相容剂；

[0053] UV吸收剂，滑爽剂，防雾剂，防冷凝剂，悬浮稳定剂，防结块剂，蜡，和这些物质的混合物。

[0054] 更优选地，组分E选自用于聚酯-聚酰胺共混物的相容剂、抗氧剂和着色剂。

[0055] PET与聚(间-亚二甲苯基己二酰二胺)(MXD6)之间好的折射率匹配得到几乎与PET一样透明的共混物。然而，在双轴取向的膜中和拉伸吹塑瓶中已经观察到浊度。PET和MXD6的不相容性得到可以有效散射光的大的MXD6颗粒。聚酯/聚酰胺共混物与相容剂E的相容化将颗粒尺寸减小至亚微米水平，由此得到具有极大改进的耐冲击脱层性、粘合性、颜色和透明性的容器。

[0056] 优选的相容剂包括但不限于，聚酯离聚物，优选PET离聚物，间苯二甲酸(IPA)改性的PET，对-甲苯磺酸(pTSA)改性的PET，均苯四酸(pyrometillic)二酐(PMDA)改性的PET，和马来酸酐改性的PET。其他优选的相容剂包括丙烯酸系改性的聚烯烃类型离聚物和低分子

量双酚-A环氧树脂-E44，其可以直接加入PET/聚酰胺共混物中。另外，可以将偏苯三酸酐(TMA)加入聚酰胺，将其酯交换，与PET混合并且然后使用双官能偶联剂偶联，所述偶联剂例如但不限于二苯基甲烷-4,4-二异氰酸酯(MDI)、二苯基甲烷-4,4-二异丙基氨基甲酸酯(DU)或双噁唑啉(BOX)。当使用相容剂时，优选地聚酰胺/聚酯共混物的一种或多种性能得到改进，这些性能包括颜色、雾度和在包含共混物的层与包含聚酯的层之间的粘合性。

[0057] 优选的聚酯离聚物包括公开于US6500895B1中的那些。优选的PET离聚物包括磺化PET。优选的改性PET类型相容剂是IPA改性的PET。

[0058] 优选地，组合物Z包含：

[0059] －80至98.9重量%的组分A；

[0060] －1至10重量%的组分B；

[0061] －0.0001至0.8重量%的组分C；

[0062] －0.01至2重量%的组分D；

[0063] －0至18.9899%、优选0至18重量%的组分E；

[0064] 更优选

[0065] －90至98重量%的组分A；

[0066] －1至7重量%的组分B；

[0067] －0.001至0.5重量%的组分C；

[0068] －0.1至2重量%的组分D；

[0069] －0至8.899重量%的组分E；

[0070] 所述重量%在每一情形下基于组合物Z的总重量计；并且组分A、B、C、D和E的重量百分比总是合计为100%。

[0071] 如果组分E存在，则其的下限便利地为0.001重量%，优选0.01重量%，基于组合物Z的总重量计。

[0072] 本发明的塑料材料便利地成型例如吹塑成塑料制品。

[0073] 因此，本发明的另一个主题是包含所述塑料材料的成型塑料制品。

[0074] 本发明的再一个主题是由组合物Z组成的塑料材料制成的成型塑料制品。

[0075] 根据本发明的成型制品可以是包装材料，优选容器、薄膜或片材，其尤其用于其中需要高的氧阻隔的个人护理、化妆品、医疗、药物、家用、工业、食品和饮料产品的包装。

[0076] 适合于包含氧清除组合物Z的包装材料可以是柔性、刚性、半刚性或它们的一些组合。

[0077] 刚性包装制品通常具有100－1000微米的壁厚。典型的柔性包装通常具有5－250微米的厚度。

[0078] 优选地，其中将组合物Z用于清除氧的容器例如瓶、薄膜和片材是单层的。

[0079] 包含本发明的氧清除组合物的包装制品或薄膜可由单个层组成或者可以包含多层。

[0080] 当包装制品或薄膜包含氧清除层时，其可以进一步包含一个或多个另外的层，一个或多个另外的包含氧阻隔层或者可透过氧的层。进一步的另外的层，例如粘合层也可以用于多层包装制品或薄膜中。

[0081] 本发明的另一个主题是制备如上定义的塑料材料或制品的方法，特征在于将组分

A、B、C、D和任选地E彼此物理混合并且进行成型工艺。

[0082] 为了物理混合，可以使用塑料工业中常规的混合设备。优选地，混合设备可以是用于制备液体母料或固体母料的设备，或者可以是那些设备的组合。

[0083] 用于液体母料的混合设备可以是高速分散器(例如Cowles™类型)、介质研磨机(media mill)、三辊研磨机、次级研磨机(submill)或转子-定子型分散器。

[0084] 用于制备固体母料MB或复合物CO的混合设备可以是混合机、挤出机、捏合机、压机、磨机、压延机、共混机、注塑机、注射和拉伸吹塑机(ISBM)、挤出吹塑机(EBM)、压缩模塑机、压缩和拉伸吹塑机；更优选混合机、挤出机、注塑机、注射和拉伸吹塑机、压缩模塑机、压缩和拉伸吹塑机；甚至更优选混合机、挤出机、注射和拉伸吹塑机，和挤出吹塑机。

[0085] 用于制品的成型工艺取决于将制备的制品所希望的形状。

[0086] 容器优选通过吹塑、注塑、注射和拉伸吹塑、挤出吹塑、压缩模塑、压缩和拉伸吹塑工艺制备。

[0087] 薄膜和片材优选通过流延或吹塑薄膜挤出或者共挤出工艺制备，这取决于为了获得特定性能而所需的厚度和所需的层数，可能情况下接着是后挤出成型工艺如热成型或拉伸。在热成型工艺中，将塑料片材加热至柔韧成型温度、在模具中成型为特定形状，并且修正产生最终制品。如果使用真空，则该工艺通常称为真空成型。在后挤出拉伸工艺中，挤出的薄膜可以例如通过拉伸双轴取向。所有以上列出的工艺是本领域公知的。

[0088] 对于包含多于一种的母料或组分的组合物Z，挤出机可以装有用于将所述组分和/或母料引入主流聚合物的计量系统。该计量可以直接用一种或多种纯的组分或者用一种或多种母料进行。

[0089] 使用的计量装置的类型取决于计量的纯的组分或母料的形式。

[0090] 在固体组分的情形中，通常使用进料螺杆型计量设备并且引入点可以是与主要的聚合物颗粒的进料一起的挤出机的主进口，或者在沿着挤出机设置的未加压的注射区中。对于固体母料，计量设备可以是包括另外的挤出机的系统，所述系统将母料预熔融、将其加压并且通过计量泵计量，计量的母料量有利地不使用压力在沿着主挤出机的点进料。

[0091] 对于液体纯组分或液体母料，计量设备可以是包括一个或多个计量泵的系统，所述计量泵不需要任何压力在挤出机的主进口将液体母料与主要的聚合物颗粒进料一起引入，或者在压力下在沿着挤出机设置的点处引入。

[0092] 用于本发明的聚酯/聚酰胺共混物涉及通过已知方法制备聚酯和聚酰胺。所述聚酯和聚酰胺分开地或者组合地在干燥空气或干燥氮气的气氛中，或者在减压下干燥。

[0093] 与熔融复合相反，可以将聚酯和聚酰胺干燥共混并且热模塑或拉伸成型为塑料制品。

[0094] 作为选择，优选在聚酯制备的最后阶段将聚酰胺聚合物加入熔融相聚合用于制备聚酯。为了避免或限制有助于形成不希望的颜色或者可能导致聚酰胺分解的反应数目，可以在熔融相反应过程的终点例如在精整器(finisher)中，在后反应(finishing reaction)的末尾，或者甚至在熔融相制备结束后并且在允许熔融产品进入用于制备粒料的熔融加工设备的模具之前加入聚酰胺。

[0095] 形成组合物Z的组分的混合可以一个步骤、两个步骤或者以多个步骤进行。

[0096] 当组分A、B、C、D和任选地组分E以液体或固体浓缩物的形式或者作为纯组分直接

计量和/或排出，例如在注射和拉伸吹塑机中时，混合可以一个步骤进行。

[0097] 混合也可以两个或三个步骤进行，其中在第一步骤中将组分C、D和任选地E预分散进入彼此，并且在一个或多个连续步骤中加入组分A和B中。

[0098] 优选首先获得包含组分C和D的母料，并且然后将该母料与组分A和B合并。

[0099] 在一个优选实施方案中，所述第一母料为液体并且由组分C、D和任选地E组成。

[0100] 在另一个优选实施方案中，所述第一母料为固体并且由C、D，任选地E，和A组成。

[0101] 对于两步或三步混合工艺，最优选组分B的加入或者加入组分B中在最后的步骤中进行。

[0102] 在本发明的一个优选实施方案中，在第一步骤中将组分C和任选地E分散在组分D中以提供液体母料。在第二步骤中，计量液体母料并且通过计量泵排入聚酯A和任选地组分E的流中。在例如单或双螺杆挤出机中熔融复合后，将挤出物以线束形式排出，并且根据常用的方式例如切割作为粒料回收。在第三步骤中，计量得到的固体母料并且通过转换器/复合机排入例如注射和拉伸吹塑机中的盐以及聚酰胺粒料和聚酯粒料(这一种或两种是任选经研磨的)的胡椒状共混物(pepper mixture)的主流中，或者引入聚酯/聚酰胺浓缩物的主流中。

[0103] 在本发明的另一个实施方案中，在第一步骤中将组分C和任选地组分E分散在组分D中以提供液体母料。在第二步骤中，计量液体母料并且通过计量泵排入聚酰胺B和任选地组分E的流中。在例如单或双螺杆挤出机中熔融复合后，将挤出物以线材形式排出，并且根据常用的方式例如切割作为粒料回收。在第三步骤中，计量得到的固体母料并且通过转换器/复合机在对应于制品中最终希望的聚酰胺浓度的速率下并且不需要单独计量聚酰胺的步骤而排入例如注射和拉伸吹塑机的主聚酯流中。

[0104] 在本发明的另一个优选实施方案中，在第一步骤中将组分C、D和任选地组分E分散在组分A中以提供固体母料。在第二步骤中，计量得到的固体母料并且通过转换器/复合机排入例如注射和拉伸吹塑机中的盐以及聚酰胺粒料和聚酯粒料(这一种或两种是任选经研磨的)的胡椒状共混物的主流中，或者引入聚酯/聚酰胺浓缩物的主流中。

[0105] 在本发明的另一个实施方案中，在第一步骤中将组分C、D和任选地组分E分散在组分B中以提供固体母料。在第二步骤中，计量得到的母料并且通过转换器/复合机在对应于制品中最终希望的聚酰胺浓度的速率下并且不需要单独计量聚酰胺的步骤而排入例如注射和拉伸吹塑机的主聚酯流中。

[0106] 在本发明的另一个优选实施方案中，在第一步骤中将组分C和任选地E分散在组分D中以提供液体母料，并且在第二步骤中，计量该液体母料并且通过转换器/复合机通过计量泵排入例如注射和拉伸吹塑机中的盐以及聚酰胺粒料和聚酯粒料(这一种或两种是任选经研磨的)的胡椒状共混物的主流中，或者引入聚酯/聚酰胺浓缩物的主流中。

[0107] 混合优选连续或间歇，更优选连续进行；在固体母料MB的情形中优选通过挤出、混合、研磨或压延，更优选通过挤出进行；在液体母料MB的情形中优选通过混合或研磨进行；在复合物CO的情形中优选通过挤出或压延，更优选通过挤出进行。

[0108] 混合优选在0－330℃的温度下进行。混合时间优选为5秒至36h，优选5秒至24h。在连续混合的情形下，混合时间优选为5秒至1h。在间歇混合的情形下，混合时间优选为1秒至36h。

[0109] 在液体母料MB的情形中，混合优选在0－150℃的温度下进行，混合时间为0.5分钟至60分钟。

[0110] 在固体母料MB或复合物CO的情形中，混合优选在80－330℃的温度下进行，混合时间为5秒至1h。

[0111] 本发明的优选制品是中空容器，其便利地通过本领域已知的任何类型的吹塑工艺制备。热塑性中空容器的吹塑常规地通过挤出的热塑性聚合物料坯的吹塑(挤出吹塑-EBM)或通过热塑性聚合物预成型体的吹塑进行，所述预成型体通常由热塑性聚合物注塑(注射和拉伸吹塑-ISBM)。热的热塑性聚合物料坯或热的预成型体容纳在模腔中，在那里加压气体使得容器吹塑成模腔的形状。

[0112] ISBM工艺通常分成两种主要类型。第一种是一步工艺，其中将预成型体模塑、调节并且然后在预成型体已经冷却到其的软化温度以下之前转移到拉伸吹塑操作。ISBM工艺的第二种类型是两步工艺，其中预先制备预成型体并且储存用于随后的应用。在两步工艺中，在开始拉伸吹塑步骤前将预成型体重新加热。两步工艺具有较快循环时间的优点，因为拉伸吹塑步骤不取决于待完成的较慢的注塑操作。然而，两步工艺表现出将预成型体重新加热至拉伸吹塑温度的问题。这通常使用红外加热进行，这将辐射能提供到预成型体的外部。有时使用该技术难以均匀加热预成型体并且除非小心地进行，否则从预成型体的外部到中心可能存在很大的温度梯度。通常必须小心地选择条件以将预成型体的内部加热至合适的模塑温度，而不过度加热外部。结果是两步工艺通常具有比一步工艺小的操作窗。

[0113] 为了测量本发明的氧清除能力，氧清除速率可以通过测量直到制品从密封的容器中已经消耗一定量的氧气而耗费的时间来计算。例如，可以将包含清除组分的薄膜放入某一含氧气氛，例如通常包含20.6体积%氧的空气的气密性密封容器中。然后在一定时间内，取出容器内的气氛样品以确定留下的氧的百分比。

[0114] 在活性氧阻隔应用中，当平均容器厚度约为250微米时，优选氧阻隔性和任何氧清除活性的组合产生在25℃下少于约0.1立方厘米/升包装/天的总的氧透过速率。还优选氧清除能力使得该透过速率在至少两天内不被超过。

[0115] 可接受的氧清除的另一定义得自于测试实际的包装。在实际应用中，清除速率要求将主要取决于包装的内部气氛、包装的内容物和储存包装的温度。在实际应用中，已经发现氧清除制品或包装的清除速率将足以保持在约4星期内少于1ppm的内部氧水平增量。

[0116] 包含本发明的制品的氧清除能力可以通过测定直到制品变得不能有效作为清除剂而消耗的氧的量来测量。

[0117] 在实际应用中，制品的氧清除能力的要求将主要取决于每种应用的三种参数：

[0118] －包装中最初存在的氧的量，

[0119] －在没有清除性能的情况下进入包装的氧的速率，和

[0120] －预期的包装的储存寿命。

[0121] 为了本发明的目的，可以基于以下经验式比较各个组合物的氧清除性能

[0122] $X \cdot t_{max} = Y$

[0123] 其中对于给定的氧清除组合物和/或对于给定的制品，

[0124] X被定义为在100天的观察时间内测量的最大氧含量，

[0125] t_{max}被定义为从制品形成和其填装直到氧含量X达到其的最大值所耗费的时间，和

[0126] Y给出了某一氧清除组合物的氧清除效率和诱导程度特征的指示。

[0127] 当比较包含不同的氧清除组合物并且具有不同的氧清除能力的制品时，Y值越高，相应的组合物和制品的氧清除性能越低。

[0128] 组合物Z允许使用基于过渡金属的聚酯-聚酰胺共混物作为具有显著改进的氧清除性能和减少的诱导时间的氧清除体系。

[0129] 与不包含有机化合物D的类似组合物相比，使用通过将有机化合物D加入基于过渡金属的聚酯/聚酰胺组合物而得到的氧清除组合物的优点由对于各种体系所进行的氧吸收测量表现出来。令人惊奇地，在惰性有机化合物D存在的情形下，由于贯穿产品的储存寿命期间保持了较低的残余氧浓度，因此观察到诱导期的显著减少或完全消除以及更有效的清除活性。甚至更令人惊奇地，在制备制品时将预先分散在液体有机化合物D中的过渡金属盐加入到聚酯和聚酰胺的主流中，这提供了具有优良的氧阻隔性能和可忽略的诱导时间的组合物。

[0130] 此外，为了在最终的聚酯制品中获得必要或者相当的氧清除活性，这些意想不到的性能允许使用与不含有机化合物D的基于过渡金属的聚酯/聚酰胺共混物中所需的量相比更少量的聚酰胺。

[0131] 测试方法

[0132] 通过以下方法测定产品性能，除非另有说明：

[0133] 密度值根据ASTM D792测量(g/cm^3)。

[0134] 熔体流动速率(MFR)值根据ASTM D1238测量(在指定温度和重量下g/10min)。

[0135] 氧清除活性的测量方法：

[0136] 对于典型的碳酸化饮料储存寿命试验，向500ml瓶中(i)在氮气循环手套箱内装入脱氧水直到10ml的顶部空间，其中瓶中水的氧含量稳定在适当低于50ppb的水平，(ii)用CO_2碳酸化至2.8体积的碳酸化水平(即每cm^{3}的水中溶解的气体的量为2.8cm^3)并且然后封盖。然后使用非入侵性的氧测量传感器和Fibox®传输器进行瓶的自由顶部空间中氧水平的测量。对于相同组合物的至少两个样品瓶，在定期的时间间隔下并且在100天的时间范围内平行收集数据。对于每一样品瓶，在一定时间下进入的氧作为在该时间测量的氧含量与在时间0处测量的氧水平之间的差值计算。然后除以对于每一组合物测量的样品瓶的数目而将氧进入量平均，并且相对于时间绘制。

实施例

[0137] 在以下实施例中提及的重量%基于混合物、组合物或制品的总重量计；份为重量份；

[0138] “ex”表示实施例；“cpex”表示比较例；MB表示母料；除非另外说明。

[0139] 使用的物质

[0140] 组分A1：

[0141] 具有1.35－1.45g/cm^{3}密度和0.74－0.78dl/g特性粘度(ASTMD3236-88)的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

[0142] 组分A2：

[0143] 具有1.28－1.32g/cm^{3}密度和0.90－1.00dl/g特性粘度(ASTMD3236-88)的聚对苯

二甲酸丁二醇酯(PBT)。

[0144] 组分B1：

[0145] 具有1.20－1.30g/cm^{3}密度和2g/10min的MFR(在275℃/0.325kg下测量)的聚(间-亚二甲苯基己二酰二胺)(MXD6)。

[0146] 组分C1：

[0147] 硬脂酸钴(9.5%钴浓度)

[0148] 组分C2：

[0149] 新癸酸钴(20.5%钴浓度)

[0150] 组分D1：

[0151] 具有在20℃下0.98－1.02g/cm^{3}密度和最大220mg KOH/g羟值(DIN53240)的山梨聚糖单油酸酯。

[0152] 组分D2：

[0153] 具有在15℃下0.85－0.88g/cm^{3}密度和在40℃下66－74mm^2/s粘度(ASTM D445)的白矿物油。

[0154] 组分E1：

[0155] 具有24－29mg KOH/g酸值(ASTM D664)和在200℃下7000－9500mPascal·s(ASTM D4287)的ICI锥板熔体粘度的间苯二甲酸改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0156] 母料MB1至MB8

[0157] 在Leistritz® ZSE18HP挤出机上在230℃温度下将组分一起均化得到固体母料MB1、MB2、MB7和MB8。在Cowles混合机中不特意加热而通过搅拌组分15min得到液体母料MB3至MB6。表1给出详细内容。

[0158] 表1

[0159]

母料*	所用组分[份]						
	A2	B1	C1	C2	D1	D2	E1
MB1(S)		87	1.5		3		8.5
MB2(S)		87	1.5			3	8.5
MB3(L)			10		90		
MB4(L)				5		95	
MB5(L)				20	80		
MB6(L)				8	92		
MB7(S)	84		6		10		
MB8(S)		90	1.5				8.5

[0160] *(S)是粒料形式的母料;(L)是液体形式的母料。

[0161] ex1至ex7和cpex1至cpex3：

[0162] 将组分A1在160℃下干燥7小时并且然后将其他组分均化并且以根据表2的比例混合。使用得到的复合物CO1至CO10以通过两步ISBM工艺制备500ml瓶。首先在注塑机

Arburg®420C1000-150上制备23克预成型体，并且然后在拉伸吹塑步骤前在Sidel®SBO-1上冷却至室温。

[0163] 作为操作模式的例子，通过使用Arburg®420C1000-150注塑，通过将在160℃下预先干燥6小时的组分A1插入机器的主加料斗并且在进入注射单元桶之前通过计量单元将其他组分(MB1至MB8和/或B1)加入组分A1的主流，得到预成型体。可以将桶温度保持在270－295℃的温度；循环时间可以为14－16秒。

[0164] 根据市场上发现的标准预成型体选择预成型体的重量，并且可以设置在例如23g/每个预成型体。可以在例如8℃下通过使用水冷却模具。一旦从模具中取出，可以收集预成型体以通过使用Sidel®SBO-1吹塑成型单元连续吹制。

[0165] 例如装有用于500ml(额定容量)瓶的模具的单元包括加热区，其中在随着预成型体和最终瓶的设计而变化的温度下加热预成型体；预成型体的最终温度保持在105－110℃之间；然后将预成型体插入瓶模具中并且通过注射干燥空气或氮气吹塑制，且压力分布达到35－40巴最大，吹制工艺需要2－3秒时间。

[0166] 平均产量为900瓶/小时。

[0167] 然后从吹制单元收集吹制的瓶用于必要的测试。

[0168] 然后通过下面的上述方法测量相应的氧清除活性。结果的示意图示于图1中；相应的数值数据在表3中报导。

[0169] CO10由根据现有技术制备并且因此不含有机化合物D的、基于过渡金属的聚酯/聚酰胺组合物组成。CO4通过将根据表3的各个组分混合但不使用聚酰胺而制备。

[0170]

表 2

ex-cpex	复合物	所用组分[份]								
		A1	B1	MB1	MB2	MB3	MB4	MB5	MB6	MB7	MB8
cpex1	C01	100									
ex1	C02	95		5							
ex2	C03	95			5						
cpex2	C04	99.5				0.5					
ex3	C05	94.5	5			0.5					
ex4	C06	94.5	5				0.5				
ex5	C07	95	4.8					0.2			
ex6	C08	96.7	3						0.3		
ex7	C09	95	4							1	
cpex3	C010	95									5

[0171]

表 3

时间[天]	复合物[ppm 的氧]									
	C01	C02	C03	C04	C05	C06	C07	C08	C09	C010
0	0.08	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7	0.37	0.14	0.21	0.36	0.00	0.24	-0.04	0.03	0.00	0.10
13	0.74	0.27	0.34	0.62	0.01	0.18	-0.03	0.03	-0.01	0.19
19	1.05	0.33	0.50	0.91	0.02	0.19	-0.03	0.02	-0.01	0.29
26	1.38	0.45	0.49	1.30	0.01	0.11	-0.04	0.01	-0.01	0.56
35	1.96	0.38	0.76	1.60	0.00	0.09	-0.04	0.00	-0.01	0.63
40	2.37	0.34	0.76	2.30	0.01	0.09	-0.04	-0.01	0.01	0.65
47		0.24	0.59		0.00	0.06	-0.04	0.00	0.02	0.68
68		0.14	0.36		0.00	0.05	-0.03	0.00	0.04	0.86
75		0.12	0.33		0.00	0.05	0.01	0.01	0.05	0.42
82		0.08	0.21		0.00	0.04	-0.05	0.01	0.07	0.33
89		0.07	0.19		0.00	0.03	-0.04	0.01	0.08	0.28
95		0.05	0.15		0.00	0.03	-0.04	0.01	0.10	0.21
100		0.13	0.14		0.01	0.04	-0.04	0.01	0.11	0.15

[0172] 根据测量的数据和本文定义的经验式

[0173] $X \cdot t_{max} = Y$

[0174] 组合物C01至C010清楚地表明不同的氧清除性能，并且对于本发明的组合物C02、C05、C06、C07、C08和C09记录了较低的Y值。低的Y值表明好的氧清除性能和减少的诱导时间。表4给出了每一组合物的细节。

[0175] 表4

[0176]

复合物	X[ppm的氧]	t_{max}[天]	Y
C01(comp.)	>3(外推得)	>100	>300
C02	0.45	26	11.7
C03	0.76	35	26.6
C04(comp.)	>3(外推得)	>100	>300
C05	0.02	19	0.4
C06	0.24	7	1.7
C07	0.01	7	0.1
C08	0.03	13	0.3
C09	0.01	7	0.1
C010(comp.)	0.86	68	58.5

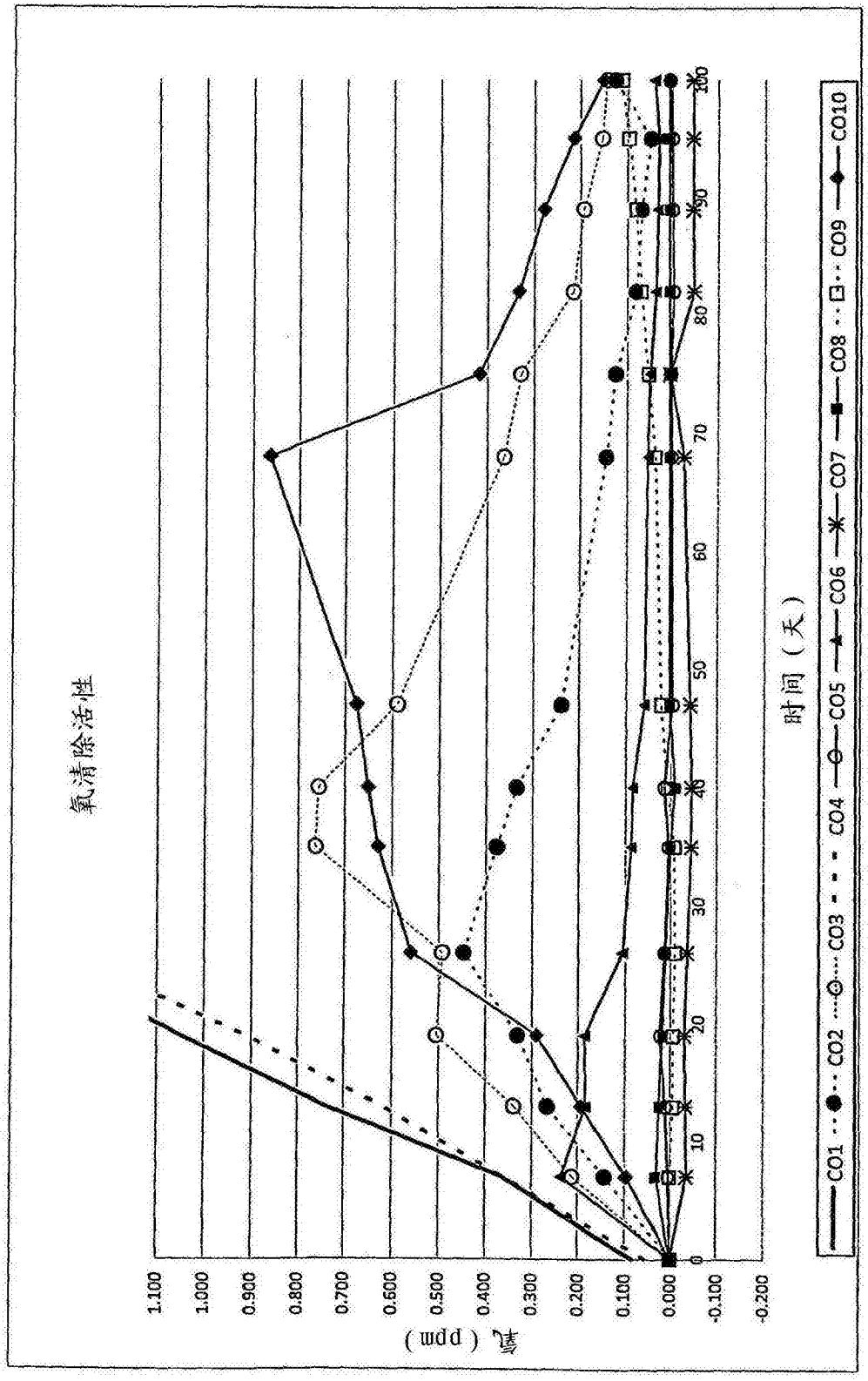

氧清除活性
氧（ppm）
1.100
1.000
0.900
0.800
0.700
0.600
0.500
0.400
0.300
0.200
0.100
0.000
-0.100
-0.200
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
时间（天）
CO1
CO2
CO3
CO4
CO5
CO6
CO7
CO8
CO9
CO10

图1