

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 3/22

C08K 3/10 C08K 3/22

C08K 3/24 C08K 3/34



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02818665.6

[43] 公开日 2004 年 12 月 22 日

[11] 公开号 CN 1556831A

[22] 申请日 2002.7.25 [21] 申请号 02818665.6

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 26 [33] US [31] 09/916,671

[32] 2002. 7. 16 [33] US [31] 10/195,519

[86] 国际申请 PCT/US2002/023825 2002.7.25

[87] 国际公布 WO2003/010226 英 2003.2.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.24

[71] 申请人 M&G 聚合物意大利有限公司

地址 意大利佛罗西诺内

[72] 发明人 D·董 E·斯森 R·莱康拜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲

权利要求书 8 页 说明书 26 页

[54] 发明名称 氧清除树脂以及具有最浅颜色的容器

[57] 摘要

一种树脂组合物提供拉伸后的良好光学特性并有效清除氧,所述树脂组合物包含成膜聚酯和有效量氧清除粒子,所述粒子具有选择性粒径分布。一种容器提供有效氧清除功能而同时具有高 L* 颜色。所述容器具有至少一个壁,其中所述壁包含聚集区,其中所述聚集区包含成膜聚合物以及包含有效量氧清除粒子的粒子群,其中氧清除粒子的数量不超过以下浓度:约(1×10⁷粒子 ÷T)/立方厘米聚合物,其中 T 为所述聚集区的厚度,以 mil 表示;并且与不含氧清除粒子的对照物比较时,所述壁的透射 Hunter L* 变化小于约 0.4/mil 容器壁。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种树脂组合物，所述树脂组合物包含以下组分：

成膜聚酯；和

- 5 有效量的含有至少一种氧清除元素的氧清除粒子；其中所述粒子具有这样的粒径分布：粒径小于约 25 μm 的粒子不超过下式定义的浓度：

$$\text{ppm} = 512.3 \times d$$

其中 ppm 为粒径小于约 25 μm 的粒子的大致浓度，以 ppm 重量表示，
10 d 为粒径小于约 25 μm 的粒子的表观密度，以 g/cm^3 表示。

2. 权利要求 1 的树脂组合物，其中所述聚酯包括线性聚酯或支化聚酯。

3. 权利要求 1 的树脂组合物，其中所述聚酯包括聚对苯二甲酸乙
二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚
15 萘二甲酸乙二醇酯的共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸
丁二醇酯的共聚物、聚对苯二甲酸丙二醇酯或聚对苯二甲酸丙二醇酯
的共聚物。

4. 权利要求 1 的树脂组合物，其中所述氧清除元素包括钙、镁、
钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、银、锌、锡、铝、铋、锆、
20 硅、铅、镉、铈或其组合。

5. 权利要求 1 的树脂组合物，其中所述氧清除元素包括铁。

6. 权利要求 1 的树脂组合物，其中所述有效量的氧清除粒子占树脂
重量的约 50 至约 2500 ppm。

7. 权利要求 1 的树脂组合物，其中所述氧清除粒子的粒径范围为
25 约 20 至约 70 μm 。

8. 权利要求 1 的树脂组合物，其中所述粒径小于约 25 μm 的粒子的
表观密度为约 0.97 至约 3.4 g/cm^3 。

9. 权利要求 1 的树脂组合物，其中粒径小于约 20 μm 的粒子的表

观密度为约 0.97 至约 3.4 g/cm³，并且其浓度不超过树脂重量的约 800 ppm。

10. 权利要求 1 的树脂组合物，其中所述氧清除粒子用一种或多种反应增强剂预处理。

5 11. 权利要求 1 的树脂组合物，其中用所述树脂生产的瓶的 Hunter 雾度值为约 10%或 10%以下，并且当与不含氧清除粒子的对照物比较时，Hunter L*变化为约 0.4%或 0.4%以下。

12. 一种树脂组合物，所述树脂组合物包含以下组分：

成膜聚酯；和

10 有效量的氧清除铁粒子，其中所述铁粒子具有这样的粒径分布：粒径小于约 25 μm 的粒子不超过树脂重量的约 1250 ppm。

13. 权利要求 12 的树脂组合物，其中所述聚酯包括线性聚酯或支化聚酯。

14. 权利要求 12 的树脂组合物，其中所述聚酯包括聚对苯二甲酸
15 乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯的共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯的共聚物、聚对苯二甲酸丙二醇酯或聚对苯二甲酸丙二醇酯的共聚物。

15 15. 权利要求 12 的树脂组合物，其中所述有效量的铁粒子占树脂重量的约 50 至约 2500 ppm。

16. 权利要求 12 的树脂组合物，其中所述铁粒子的粒径范围为约 20 至约 70 μm。

17. 权利要求 12 的树脂组合物，其中粒径小于约 20 μm 的粒子不超过树脂重量的约 800 ppm。

25 18. 权利要求 12 的树脂组合物，其中所述氧清除粒子用一种或多种反应增强剂预处理。

19. 权利要求 12 的树脂组合物，其中用所述树脂生产的瓶的 Hunter 雾度值为约 10%，并且当与不含氧清除粒子的对照物比较时，

Hunter L*变化为约 0.4%或 0.4%以下。

20. 一种树脂组合物, 所述树脂组合物包含以下组分: 成膜聚酯; 占树脂重量约 50 至约 2500ppm 的铁粒子, 其中粒径小于约 25 μm 的铁粒子浓度不超过树脂重量的约 1250 ppm。

5 21. 权利要求 20 的树脂组合物, 其中所述聚酯包括线性聚酯或支化聚酯。

22. 权利要求 20 的树脂组合物, 其中所述聚酯包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯的共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯的共聚物、聚对苯二甲酸丙二醇酯或聚对苯二甲酸丙二醇酯的共聚物。

23. 权利要求 20 的树脂组合物, 其中所述铁粒子的粒径范围为约 20 至约 70 μm 。

15 24. 权利要求 20 的树脂组合物, 其中粒径小于约 20 μm 的粒子不超过树脂重量的约 500 ppm。

25. 权利要求 20 的树脂组合物, 其中所述氧清除粒子用一种或多种反应增强剂预处理。

26. 权利要求 20 的树脂组合物, 其中用所述树脂生产的瓶当拉伸至厚度为约 11 至约 16 mil 时, 其 Hunter 雾度值为约 10%或 10%以下, 并且当与不含氧清除粒子的对照物比较时, Hunter L*变化为约 0.4%或 0.4%以下。

27. 一种用于形成低雾度的透明制品的聚酯树脂组合物, 所述树脂组合物包含占树脂重量约 50 至约 2500ppm 的铁粒子, 其中所述透明制品的 Hunter 雾度值为约 10%或 10%以下, 并且当与不含氧清除粒子的对照物比较时, Hunter L*变化为约 0.4%或 0.4%以下。

28. 权利要求 27 的树脂组合物, 其中所述聚酯包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯的共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲

酸丁二醇酯的共聚物、聚对苯二甲酸丙二醇酯或聚对苯二甲酸丙二醇酯的共聚物。

29. 权利要求 27 的树脂组合物, 其中所述铁粒子具有这样的粒径分布: 粒径小于约 25 μm 的粒子不超过下式定义的浓度:

5
$$\text{ppm} = 512.3 \times d$$

其中 ppm 为粒径小于约 25 μm 的粒子的大致浓度, 以 ppm 重量表示, d 为粒径小于约 25 μm 的粒子的表观密度, 以 g/cm^3 表示。

30. 一种制品, 所述制品用包含有效量的氧清除粒子的树脂组合物形成, Hunter 雾度值为约 10% 或 10% 以下, 并且当与不含氧清除粒子的对照物比较时, Hunter L* 变化为约 0.4% 或 0.4% 以下。

31. 权利要求 30 的制品, 其中所述制品为瓶。

32. 权利要求 30 的制品, 其中所述树脂组合物包含聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯的共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯的共聚物、聚对苯二甲酸丙二醇酯或聚对苯二甲酸丙二醇酯的共聚物。

33. 权利要求 30 的制品, 其中所述制品的 Hunter 雾度值为约 8% 或 8% 以下, 并且当与不含氧清除粒子的对照物比较时, Hunter L* 变化为约 0.4% 或 0.4% 以下。

20 34. 一种将高浓度氧清除粒子掺入到成膜聚酯树脂组合物并使其具有低雾度的方法, 该方法包括以下步骤:

提供有效量的含有至少一种氧清除元素的氧清除粒子, 其中所述粒子具有这样的粒径分布: 粒径小于约 25 μm 的粒子不超过下式定义的浓度:

25
$$\text{ppm} = 512.3 \times d$$

其中 ppm 为粒径小于约 25 μm 的粒子的大致浓度, 以 ppm 重量表示, d 为粒径小于约 25 μm 的粒子的表观密度, 以 g/cm^3 表示;

在一个或多个以下加工步骤中将所述氧清除粒子加入聚酯树脂

组合物中:

 聚酯的熔融相聚合反应;
 聚合反应后至造粒前;
 聚酯的固态聚合反应; 和
5 挤塑加工。

35. 权利要求 34 的方法, 其中所述将氧清除粒子加入聚酯树脂组合物的步骤产生氧清除树脂的母粒; 并且所述方法进一步包括将所述母粒加入其它树脂中的步骤。

10 36. 权利要求 34 的方法, 其中所述聚酯树脂包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯的共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯的共聚物、聚对苯二甲酸丙二醇酯或聚对苯二甲酸丙二醇酯的共聚物。

15 37. 权利要求 34 的方法, 其中所述氧清除粒子包括以下元素的可氧化形式: 钙、镁、钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、银、锌、锡、铝、铋、锗、硅、铅、镉、铈或其组合。

38. 权利要求 34 的方法, 其中所述氧清除元素包括铁。

39. 权利要求 35 的方法, 其中所述氧清除元素包括铁。

20 40. 权利要求 34 的方法, 其中所述有效量的氧清除粒子占树脂重量的约 50 至约 2500 ppm。

41. 权利要求 34 的方法, 其中所述粒径小于约 25 μm 的粒子的表观密度为约 0.96 至约 3.4 g/cm^3 。

42. 权利要求 34 的方法, 其中粒径小于约 20 μm 的粒子的表观密度为约 0.96 至约 3.4 g/cm^3 , 并且其浓度不超过树脂重量的约 800 ppm。

25 43. 权利要求 34 的方法, 其中所述氧清除粒子用一种或多种反应增强剂预处理。

44. 权利要求 34 的方法, 其中用所述树脂生产的瓶的 Hunter 雾度值为约 10% 或 10% 以下, 并且当与不含氧清除粒子的对照物比较时,

Hunter L*变化为约 0.4%或 0.4%以下。

45. 一种树脂组合物，所述树脂组合物包含以下组分：

成膜聚酯；和

微粒，其中所述微粒具有这样的粒径分布：粒径小于约 25 μm 的

5 粒子不超过下式定义的浓度：

$$\text{ppm} = 512.3 \times d$$

其中 ppm 为粒径小于约 25 μm 的粒子的大致浓度，以 ppm 重量表示，
d 为粒径小于约 25 μm 的粒子的表观密度，以 g/cm^3 表示。

46. 一种具有至少一个壁的容器，其中所述壁包含聚集区，其中
10 所述聚集区包含以下组分：

成膜聚合物；和

包含有效量氧清除粒子的粒子群，其中所述氧清除粒子的数量约
不超过以下浓度：

$$(1 \times 10^7 \text{ 粒子} \div T) / \text{立方厘米聚合物}$$

15 其中 T 为所述聚集区的厚度，以 mil 表示；并且当与不含氧清除粒子的
的对照物比较时，每 mil 容器壁的透射 Hunter L*变化小于约 0.4%。

47. 权利要求 46 的容器，其中所述聚合物包括聚酯。

48. 权利要求 47 的容器，其中所述聚酯包括线性聚酯。

49. 权利要求 48 的容器，其中所述聚酯包括聚对苯二甲酸乙二醇
20 酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二
甲酸乙二醇酯的共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丁二
醇酯的共聚物、聚对苯二甲酸丙二醇酯或聚对苯二甲酸丙二醇酯的共
聚物。

50. 权利要求 46 的容器，其中所述聚酯用一种或多种多官能团共
25 聚单体制备。

51. 权利要求 50 的容器，其中所述多官能团共聚单体选自均苯四
甲酸二酐和季戊四醇。

52. 权利要求 46 的容器，其中所述有效量为氧清除粒子占聚合物

重量的至少约 50ppm。

53. 权利要求 46 的容器, 其中所述氧清除粒子包含: 钙、镁、钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、银、锌、锡、铝、铋、锗、硅、铅、镉、铊或其组合。

5 54. 权利要求 47 的容器, 其中所述氧清除粒子包含: 钙、镁、钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、银、锌、锡、铝、铋、锗、硅、铅、镉、铊或其组合。

55. 权利要求 48 的容器, 其中所述氧清除粒子包含: 钙、镁、钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、银、锌、锡、铝、铋、锗、硅、10 铅、镉、铊或其组合。

56. 权利要求 49 的容器, 其中所述氧清除粒子包含: 钙、镁、钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、银、锌、锡、铝、铋、锗、硅、铅、镉、铊或其组合。

57. 权利要求 46 的容器, 其中所述氧清除粒子包含铁。

15 58. 权利要求 47 的容器, 其中所述氧清除粒子包含铁。

59. 权利要求 48 容器, 其中所述氧清除粒子包含铁。

60. 权利要求 49 的容器, 其中所述氧清除粒子包含铁。

61. 权利要求 46 的容器, 其中所述氧清除粒子包含铁, 并且其中所述氧清除粒子的用量占树脂重量的约 50 至约 12,000 ppm。

20 62. 权利要求 46 的容器, 其中所述聚合物还包含一种或多种选自以下的组份: 冲击改性剂、表面润滑剂、脱模剂、稳定剂、结晶助剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、催化剂钝化剂、着色剂、成核剂、乙醛还原剂、再热还原剂、填充剂、支化剂、发泡剂和促进剂。

63. 权利要求 46 的容器, 其中所述粒子群还包含反应增强粒子。

25 64. 权利要求 63 的容器, 其中所述反应增强粒子包括吸湿性物质、电解酸化剂、非电解酸化剂、金属卤化物、金属硫酸盐、金属硫酸氢盐或它们的混合物。

65. 权利要求 46 的容器, 其中所述氧清除粒子用至少一种反应增

强剂预处理。

66. 权利要求 46 的容器，其中所述容器为侧壁厚度为约 11 至约 25 mil，并且相对对照物侧壁，透射 Hunter L*变化小于约 0.25 单位/mil 容器壁的拉伸瓶。

5 67. 权利要求 47 的容器，其中所述容器为侧壁厚度为约 11 至约 25 mil，并且透射 Hunter L*变化小于约 0.25/mil 容器壁的拉伸瓶。

68. 权利要求 48 容器，其中所述容器为侧壁厚度为约 11 至约 25 mil，并且透射 Hunter L*变化小于约 0.25/mil 容器壁的拉伸瓶。

69. 权利要求 49 的容器，其中所述容器为侧壁厚度为约 11 至约
10 25 mil，并且透射 Hunter L*变化小于约 0.25/mil 容器壁的拉伸瓶。

70. 权利要求 46 的容器，其中所述聚集区包括容器壁(layer)的层压层。

71. 权利要求 46 的容器，其中所述聚集区包括容器壁的共挤出层。

72. 权利要求 46 的容器，其中所述聚集区的厚度等于容器壁的厚
15 度。

73. 权利要求 46 的容器，其中所述聚集区的厚度小于所述容器壁的厚度。

74. 权利要求 46 的容器，其中所述容器为托盘。

75. 权利要求 46 的容器，其中所述氧清除粒子包含一氧化碳还原
20 的海绵铁。

76. 权利要求 47 的容器，其中所述氧清除粒子包含一氧化碳还原的海绵铁。

77. 权利要求 48 容器，其中所述氧清除粒子包含一氧化碳还原的海绵铁。

25 78. 权利要求 49 的容器，其中所述氧清除粒子包含一氧化碳还原的海绵铁。

氧清除树脂以及具有最浅颜色的容器

5

发明背景

热塑性树脂如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)通常用于生产包装材料。PET 在合理条件下加工后产生具有优异阻气特性的高强度制品。如果暴露于氧气,食物、饮料和药物可能会变质或损坏。因此为了改善诸如食品、饮料和药品类产品的贮藏保质期以及味道的保留,用 PET 提供的阻透保护常常另外添加几层包装材料或加入氧清除剂。

增加阻气薄膜层被认为是被动阻透包装。例如,由于乙烯-乙烯醇(EVOH)、聚偏二氯乙烯(PVDC)和尼龙 MXD6 薄膜具有优异的阻氧特性,因此它们通常被用于此目的。然而各层使用不同物料并不优选,因为这样增加包装构造成本并且不能减少包装中已经存在的氧的含量。

PET 树脂中加入氧清除剂被认为是积极阻透包装。这种方法对氧敏感产品进行双重保护:包装不但阻止氧从外界进入接触产品,而且吸收部分在容器中存在以及来自聚合物基质的氧。在某些应用中,在包装容器并且紧邻食品放置装有氧清除剂的小袋。小袋通常限于用于固体食品,这种情况下小袋可以很容易与食品分开并且不会意外食用。生产小袋以及将其引入包装中的烦琐使得成本增加。

一种克服使用小袋所带来不便的方法是将清除剂直接加入食品包装壁中。这种加入可以是将清除剂加入整个清除壁或者是将清除剂放置在容器多层侧壁之间的某特定层。应该明确的是提及侧壁和壁时也指容器的盖和底部。目前,将清除剂加入整个容器壁的方法用于非透明托盘或包装薄膜中,在这些应用中看不到清除剂。事实上,任何清除剂都可用于此情况,因为清除剂是不可见。然而目前

为止，需要透明和无色的容器仅限于使用在置于容器壁的某单独层时保持透明的有机类清除剂。在单层结构中使用有机清除剂不但受到成本限制，而且因为有机清除剂的性质或清除反应副产物的性质而受到法规的约束。

- 5 使用有机类清除剂的后处理问题是造成成本高的原因。在大多数实施方案中，过渡金属催化剂用于活化可氧化的聚合物。这种技术的缺点是包装一生产出来就开始与氧反应。所以，必须立即填装包装瓶。更多清除剂用于补偿在制瓶后至装瓶前的清除能力损失。

10 在另一种技术中，UV 射线用于活化可氧化的聚合物。然而，UV 活化技术相对昂贵，并且引发剂通常不允许用于食品包装。特别设计用于啤酒和果汁的包装以防止 UV 穿透作用，因此 UV 活化将不能用于那些阻止 UV 的容器。

15 视觉上可接受的有机材料的另一选择是在容器侧壁中使用分散的清除粒子，例如还原性金属粉末。还原性铁粉末通常用于食品包装中清除氧。铁与氧反应形成氧化铁。很多应用也采用盐和水分吸收剂作为反应增强剂以提高铁粉末的反应效率。因为该反应通常需要水，铁清除组合物保持非活性直到填装包装后，包装内含物的水分迁移入聚合物并与清除组合物接触，开始反应。

20 以前在透明包装中使用清除粉末受到美学，特别是雾度和颜色的限制。通常需要约 500-5000 ppm 高填充的铁粉以获得足够的氧吸收能力。常识以及现有技术教导实施者尽量使用最大清除剂表面积，这样可提高清除效率和能力，而且铁的使用量最少。在实践中，这意味着使用大量微细粒子。不幸的是，在以前尝试制备用于透明包装的含高浓度细微铁粒子的树脂组合物中得到的包装光学特性很
25 差。这在以任何程度拉伸或取向树脂组合物形成最终制品(例如聚酯瓶)时尤其明显。通常，用这类树脂组合物制备的瓶是半透明的。这些瓶的雾度值通常很高，缺乏透明度并且瓶颜色很深。

因此，仍需要具有可接受的视觉外观并包含可活化的氧清除树

脂组合物的包装材料。本发明涉及用于包装和其它应用中的氧清除树脂组合物。更具体地讲，本发明涉及具有低雾度以及最浅颜色的成膜氧清除聚酯树脂组合物。本发明还涉及具有有效清除氧的功能以及低雾度的容器。本发明进一步涉及将高浓度氧清除粒子掺入成膜聚酯树脂组合物并使该组合物具有低雾度以及最浅颜色的方法。

发明概述

总的来说，本发明提供包含以下组分的树脂组合物：成膜聚酯；有效量的包含至少一种氧清除组分的氧清除粒子；其中所述粒子具有这样的粒径分布：粒径小于约 25 μm 的粒子不超过以下公式定义的浓度：

$$\text{ppm} = 512.3 \times d$$

其中 ppm 为粒径小于约 25 μm 的粒子的大致浓度，以 ppm 重量表示，d 为粒径小于约 25 μm 的粒子的表观密度，以 g/cm^3 表示。

本发明还包括含以下组分的树脂组合物：成膜聚酯；有效量的氧清除铁粒子，其中所述铁粒子具有这样的粒径分布：粒径小于约 25 μm 的粒子不超过所述树脂重量的约 1250 ppm。

本发明还包括含以下组分的树脂组合物：成膜聚酯以及占树脂重量约 50 至约 2500ppm 的铁粒子，其中粒径不超过 25 μm 的铁粒子含量不超过所述树脂重量的约 1250 ppm。

本发明还包括用于形成透明且具有低雾度的制品的聚酯树脂组合物，所述树脂组合物包含占树脂重量约 50 至约 2500ppm 的铁粒子，其中所述透明制品的 Hunter(亨特)雾度值为约 10%或 10%以下，并且与不含氧清除粒子的对照物比较时，Hunter L*变化小于约 0.4%。

本发明还包括由含有效量的氧清除粒子的树脂组合物加工而成的制品，其中所述制品的 Hunter 雾度值为约 10%或 10%以下，并且与不含氧清除粒子的对照物比较时，Hunter L*变化小于约 0.4%。

本发明还提供包含有效量氧清除粒子并且具有高 L*颜色或浅色的容器。更具体地讲,本发明包括具有至少一个壁的容器,其中所述壁包括聚集区,其中所述聚集区包含成膜聚合物和包含有效量的氧清除粒子的粒子群,其中粒子数量约不超过以下浓度:

$$5 \quad (1 \times 10^7 \text{ 粒子} \div T) / \text{cm}^3 \text{ 聚合物}$$

其中 T 为所述聚集区的厚度,单位为 mil (密耳);并且与不含氧清除粒子的对照物比较时,所述壁的透射 Hunter L*变化小于约 0.4/mil 容器壁。

10 本发明还包括一种将高浓度的氧清除粒子掺混到成膜聚酯树脂组合物并使该组合物具有低雾度的方法,该方法包括以下步骤:提供有效量的包含至少一种氧清除组分的氧清除粒子,其中所述粒子具有这样的粒径分布:粒径小于约 25 μm 的粒子不超过以下公式定义的浓度:

$$\text{ppm} = 512.3 \times d$$

15 其中 ppm 为粒径小于约 25 μm 的粒子的大致浓度,以 ppm 重量表示,d 为粒径小于约 25 μm 的粒子的表观密度,以 g/cm^3 表示;在所述聚酯的一个或多个熔融相聚合加工步骤中、在聚合后造粒前、在聚酯的固态聚合中、在挤塑过程中将所述氧清除粒子加入聚酯树脂组合物中。

20 本发明还包括包含成膜聚酯和微粒的树脂组合物,其中所述微粒具有这样的粒径分布:粒径小于约 25 μm 的粒子不超过以下公式定义的浓度:

$$\text{ppm} = 512.3 \times d$$

25 其中 ppm 为粒径小于约 25 μm 的粒子的大致浓度,以 ppm 重量表示,d 为粒径小于约 25 μm 的粒子的表观密度,以 g/cm^3 表示。

本发明通过提供含有效量铁或其它氧清除剂并且具有可接受的颜色和雾度特征的热塑性树脂组合物很好地克服了现有技术相关的问题。铁或其它氧清除剂以能够有效清除氧的量存在并且使氧敏感

物质有更长的贮藏保质期。使氧清除剂的粒径达到最佳以提供有效的清除活性，同时降低深色和雾度。

5

发明详述

本发明涉及成膜氧清除树脂组合物以及包含成膜聚合物的容器。所述壁包括含有成膜聚合物的聚集区。适用于本发明的热塑性聚合物包括任何热塑性均聚物或共聚物。热塑性聚合物的实例包括聚酰胺(例如尼龙 6、尼龙 66 和尼龙 612)、线性聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯)、支化聚酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸、聚乙烯基甲基醚、乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚(1-己烯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚(1-丁烯)、聚(3-甲基-1-丁烯)、聚(3-苯基-1-丙烯)和聚(乙烯基环己烷)。优选用于本发明的热塑性聚合物包括聚酯聚合物或共聚物。

应当理解的是成膜聚合物是一种能够制成薄膜或片材的聚合物。然而，本发明并不限于薄膜和片材。本发明容器还包括瓶壁、托盘、容器底部或盖。容器壁如吹塑瓶和热成型托盘可以认为是已经加工为容器形状的薄膜或片材，因此也包括在本发明范围内。容器的底部和盖也被认为是容器壁。

用于本发明聚合物可以通过本领域众所周知的常规聚合方法制备。聚酯聚合物和共聚物可以通过熔融相聚合制备，所述聚合作用涉及二醇与二羧酸或其相应的酯的反应。也可使用由多种二醇和二酸得到的各种共聚物。仅包含一种化学组分的重复单元的聚合物为均聚物。在同一大分子中含两种或两种以上化学性质上不同的重复单元的聚合物称为共聚物。不同的重复单元取决于在最初聚合反应中不同类型的单体数量。在聚酯的情况下，共聚物包括一种或多种

二醇与二酸或多种二酸反应，有时称为三元共聚物。

合适的二羧酸包括含有约 6 至约 40 个碳原子的二羧酸。具体的二羧酸包括但不限于对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘 2,6-二甲酸、环己烷二甲酸、环己烷二乙酸、联苯-4,4'-二甲酸、1,3-苯二氧基二乙酸、
5 1,2-苯二氧基二乙酸、1,4-苯二氧基二乙酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等。具体的酯包括但不限于邻苯二甲酸酯和萘二甲酸二酯。

上述酸或酯可以与以下化合物反应：约 2 至约 10 个碳原子的脂族二醇、约 7 至约 14 个碳原子的脂环族二醇、约 6 至约 15 个碳原子的芳族二醇或 4-10 个碳原子的乙二醇醚。合适的二醇包括但不限于
10 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、二甘醇、间苯二酚和对苯二酚。

也可以使用多官能团共聚单体，通常用量为约 0.1 至约 3%摩尔。合适的共聚单体包括但不限于偏苯三酸酐、三羟甲基丙烷、均苯四
15 酸二酐(PMDA)和季戊四醇。也可使用制备酯的多元酸或多元醇。

一种优选的聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)，由约 1:1 化学计算量的对苯二甲酸或其酯与乙二醇反应制备。另一种优选的聚酯为聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)，由约 1:1 - 1:1.6 化学计算量的萘二甲酸或其酯与乙二醇反应制备。另一种优选的聚酯为聚对苯二甲酸丁
20 二醇酯(PBT)。同样优选 PET 的共聚物、PEN 的共聚物和 PBT 的共聚物。特别有用的共聚物和三元共聚物为 PET 与间苯二甲酸或其二酯、2,6-萘二甲酸或其二酯和/或环己烷二甲醇的组合。

羧酸或酯与二醇的酯化反应或缩聚反应通常在催化剂存在下进行。合适的催化剂包括但不限于氧化锑、三乙酸锑、乙醇酸亚乙酯
25 合锑(antimony ethylene glycolate)、有机镁、氧化锡、醇钛、二月桂酸丁基锡和氧化锆。上述催化剂可与锌、锰或镁的醋酸盐或苯甲酸盐联合使用。优选包含锑的催化剂。

另一种优选的聚酯为聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)。它可通过例

如使 1,3-丙二醇与至少一种芳族二酸或其烷基酯反应制备。优选的二酸和烷基酯包括对苯二甲酸(TPA)或对苯二甲酸二甲酯(DMT)。因此, PTT 优选包含至少约 80 摩尔百分数的 TPA 或 DMT。可以共聚成为这样的聚酯的其它二醇包括例如乙二醇、二甘醇、1,4-环己烷二甲醇和 1,4-丁二醇。可以同时用于制备共聚物的芳族酸和脂族酸包括例如间苯二甲酸和癸二酸。

制备 PTT 的优选催化剂包括钛和锆化合物。合适的催化性钛化合物包括但不限于烷氧基钛及其衍生物、钛络合物盐、含羟基羧酸的钛络合物、二氧化钛-二氧化硅共沉淀物以及水合含碱二氧化钛。具体的实例包括钛酸四-(2-乙基己基)酯、钛酸四硬脂酰酯、二异丙氧基-双(乙酰基-丙酮根)合钛、二正丁氧基-双(三乙醇氨基(aminato))合钛、钛酸三丁基单乙酰基酯、钛酸三异丙基单乙酰基酯、四苯甲酸钛、碱性乙二酸钛和丙二酸钛、六氟钛酸钾以及含酒石酸、柠檬酸或乳酸的钛络合物。优选的催化性钛化合物有四丁氧基钛和四异丙氧基钛。也可使用相应的锆化合物。

本发明聚合物也可包含能赋予蓝色调的少量含磷化合物(例如磷酸盐)以及催化剂(例如钴化合物)。

上述熔融相聚合反应后可依次进行结晶步骤、固相聚合反应(SSP)步骤以获得制瓶需要的特性粘度。结晶和聚合反应可以在分批处理系统的滚筒干燥器中进行。或者, 结晶和聚合反应可以用连续固态方法完成, 于是聚合物在各容器中经过预先确定的处理后从一个容器流到另一个容器。

结晶条件优选温度为约 100℃至约 150℃。固相聚合条件优选温度为约 200℃至约 232℃, 更优选约 215℃至约 232℃。固相聚合反应可以进行足够长的时间以使特性粘度达到所需的水平, 所需的粘度水平取决于具体的应用。对于一般的制瓶应用, 优选的特性粘度为约 0.65 至约 1.0 分升/克, 特性粘度按照 ASTM D-4603-86 在 30℃、60/40 重量比的苯酚和四氯化乙烷混合物中测定。达到此粘度所需的时

间为约 8 至约 21 h。

在本发明一个实施方案中，本发明成膜聚合物可以包含回收的聚酯或由回收的聚酯获得的材料(例如聚酯单体、催化剂和低聚物)。

5 本发明容器的至少一个壁包含聚集区。有各种技术可将氧清除粒子定位于容器壁的一个区域。例如，如薄膜或壁的接触表面是与所包装产品相邻的表面，最好是使氧清除剂位于接触表面的区域。这些技术的例子包括但不限于层压法、共挤塑法、共注塑法等。能够定位所述粒子群的技术的实例在以下文献中详细阐述：美国专利 10 5,153,038、6,413,600、4,525,134、4,439,493 和 4,436,778，将各文献全部内容通过引用结合到本文。现在发现使用这些技术可以将高浓度的粒子加入到薄膜或壁中。在本文将粒子群主要定位于其中的局部区域称为聚集区。

聚集区包括含有氧清除粒子的粒子群。从包装壁内面至包装壁的外缘，穿过容器壁的横截面，从第一个氧清除粒子开始到 95%的 15 的氧清除粒子被计算为止测定聚集区的厚度。单层薄膜或容器的聚集区厚度为薄膜或容器的厚度。在不为单层的容器壁时，聚集区的厚度将稍微小于壁厚。层压壁的聚集区厚度为含有至少 95%粒子群的壁的层的厚度。其中各层在界面融合的多层薄膜或壁中，例如共挤塑形成的多层薄膜或壁，聚集区厚度为包含至少约 95%粒子群的 20 层的横截面厚度。

在两个或两个以上不同聚集区情况下，聚集区的厚度要减去位于内部和最外面聚集区域之间的一个或多个非聚集区的厚度。这将是 A/B/A 结构，其中 A 包含所述群。聚集区的厚度为 $A+B+A-B$ 。在 25 为 A/B/A/B 结构时，聚集区厚度仍为 $A+B+A-B$ 。按照相同的原理，B/A/B/A/B 的厚度为 $A+B+A-B$ 。A/B/A/B/A 具有 $3 \times A - 2 \times B$ 的群厚度。

粒子群包括氧清除粒子以及容器的以分散粒子形式存在的任何其它组分，例如本文中所述的组分。

合适的氧清除粒子包含至少一种能够与分子氧反应的物质。所选的理想物质应不会与氧反应太快以至于不能对其进行加工处理。因此，优选在接触氧时不容易爆炸或燃烧的稳定氧清除物质。从食品安全观点来看，优选低毒性物质，然而有恰当的预防措施时，这就不是限制因素。所述粒子不应该对最终产品的感官特性产生负面影响。优选氧清除粒子包含选自以下的氧清除元素：钙、镁、钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、银、锡、铝、铋、锗、硅、铅、镉、铈及其组合。更优选氧清除粒子包含选自以下的氧清除元素：钙、镁、钛、钒、锰、铁、钴、镍、铜、锌或锡。甚至更优选氧清除粒子包含铁。应当理解这些氧清除元素可以以下形式存在：混合物、化合物(例如氧化物或盐)或结合其它元素存在，条件是各氧清除元素能够与分子氧反应。包含至少一种氧清除元素的金属合金同样适合。氧清除粒子可以包含不影响实施本发明的杂质。

本领域技术人员已知某些物质能够增强氧清除反应。在本发明优选实施方案中，氧清除粒子用一种或多种促进氧清除反应的反应增强剂预处理。可以使用本领域已知的任何反应增强剂。

在本发明一个实施方案中，氧清除粒子包含铁。铁作为氧清除剂与氧反应。可以使用金属铁或合金或包含金属铁的混合物。此外，应当理解的是金属铁可以包含不影响本发明实施的杂质。

可以使用至少三种类型的金属铁粉末：电解铁、海绵铁和羰基铁。电解铁通过电解氧化铁制备，并且可从例如 OM Group, Inc 获得退火和未退火形式的电解铁。海绵铁可从例如 North American Höganäs, Inc. 获得。有至少两种类型的海绵铁：氢还原的海绵铁和一氧化碳还原的海绵铁。羰基铁粉末可从例如 Reade Advanced Materials 获得。它是用羰基分解法制备。

根据所选铁的类型，粒子的纯度、表面积和粒子形状可能有很大差异。以下所包括典型特征的非限制性的例子说明可能遇到的各种变化形式。电解铁以其高纯度和高表面积为大家所熟知，其粒子

为树枝状。羰基铁粒子基本为均匀球体，纯度可能高达约 99.5%。一氧化碳还原的海绵铁的表面积通常为约 95 平方米每千克(m^2/kg)，而氢还原的海绵铁的表面积通常为约 200 m^2/kg 。海绵铁可以包含少量的其它元素，例如碳、硫、磷、硅、镁、铝、钛、钒、锰、钙、锌、镍、钴、铬和铜。优选一氧化碳还原的海绵铁。

5 氧清除粒子以具有足够氧清除能力的有效量存在。如果氧清除粒子太少，就可能有太多的氧能够穿过容器壁而不会被清除。足够氧清除能力需要的用量取决于诸如以下的因素：应用的情况、所用聚合物类型、要求阻透保护的气体量、氧清除粒子类型、氧清除粒子的粒径和所包装的产品的水分含量。优选本发明氧清除容器包含占树脂重量至少约 50ppm 的氧清除粒子。甚至更优选本发明氧清除容器包含占树脂重量至少约 100ppm 的氧清除粒子。更优选本发明氧清除容器包含占树脂重量至少约 500ppm 的氧清除粒子。最优选本发明氧清除容器包含占树脂重量至少约 1000ppm 的氧清除粒子。

10 发现包含占树脂重量高达约 12,000ppm 的氧清除粒子(1.2%重量)的容器(例如薄膜或瓶制品)可具有可接受的颜色特性。对于颜色不是所关注问题的应用，可理解氧清除粒子或其它粒子的用量可以更高。在下文提供实现本发明所必须的粒子群的其它特征。

15 优选聚集区中氧清除粒子浓度不超过 $(1 \times 10^7 \text{ 粒子} \div T)/\text{cm}^3$ 聚合物，其中 T 为聚集区的厚度，单位为 mil。更优选聚集区粒子浓度不超过 $(0.8 \times 10^7 \text{ 粒子} \div T)/\text{cm}^3$ 聚合物，其中 T 为聚集区的厚度，单位为 mil。更优选聚集区粒子浓度不超过 $(0.6 \times 10^7 \text{ 粒子} \div T)/\text{cm}^3$ 聚合物，其中 T 为聚集区的厚度，单位为 mil。

25 整个说明书和权利要求书的叙述“不超过约 1×10^7 ”包括更少的粒子用量，这取决于优选的粒径。理想情况是大量粒子被加入到树脂，而对 L*影响却是最小。这可以通过如下方法完成：选择粒子群的粒径分布，并且控制粒子的总数量以保持其在每单位体积的树脂中含量低于某个最大值。所述最大值与聚集区树脂厚度有关。

本发明组合物可任选还包含一种或多种本领域已知的反应增强剂，以促进氧清除反应。已知的反应增强剂的例子在美国专利5,744,056和5,885,481中有阐述，通过引用将其全部内容通过引用结合到本文。合适的试剂包括吸湿性物质、电解酸化剂、非电解酸化剂、金属卤化物、金属硫酸盐、金属硫酸氢盐和各种盐。反应增强剂可以加入熔融聚合物中或在挤塑时加入。

本发明组合物可任选还包含一种或多种选自以下的组份：冲击改性剂、表面润滑剂、脱模剂(denesting agent)、稳定剂、结晶助剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、催化剂钝化剂、着色剂、成核剂、乙醛还原剂、再热还原剂、填充剂、支化剂、发泡剂、促进剂等。

应当理解的是如果上述任选组份在树脂内保持其分散性质，则它们也是本文定义的粒子群的一部分。

可将大量的粒子加入聚酯树脂组合物中，同时最大程度地减少颜色的加深，相应于 L^* 的降低。所述粒子可与热塑性聚合物在聚合反应期间或之后混合、与聚合物融体混合或与模塑粉末或粒子混合，随后形成注塑制品或者经流延加工成为薄膜或片材。因此，所述粒子可以在任何加工步骤中加入，例如在熔融相聚合反应时、熔融相聚合反应后(聚合反应后)但造粒之前、固态聚合反应时以及挤塑时加入。或者，可以制备氧清除树脂的母粒，然后将其与其它树脂混合或共混。优选所述母粒包含相对高含量的粒子，通过母粒与一定量的其它树脂混合或共混达到聚合物产物中所需的粒子浓度。

本发明容器的优点在于不但具有有效的氧清除功能而且有可接受的光学特性。聚合物的光学特性与结晶度和实际的聚合物结构有关。透明度定义为透过样品所能感知的物体的状态。透射为光的透射。透明度以未偏离的光来度量。换句话说，透明度是入射光的原有强度减去所有被吸收、散射或通过其它方式损失的光。

许多聚合物是透明的，但是对可见光透明的聚合物可能因为存在多种添加剂(例如填充剂、稳定剂、阻燃剂、水分和气体)而变得不

透明。不透明是因为在这些物质中发生光散射。通过所述物质的光散射降低所观察对象的浅色、深色以及其它有色部分之间的对比度，在透射影像中产生乳白色状或雾状。雾度是偏离透射光方向至少 2.5 度的光通量的度量。

5 聚酯粒子的颜色和亮度可以由视觉观测，也可以通过 HunterLab ColorQuest Spectrometer 定量测定。该仪器使用 1976 CIE a^* 、 b^* 和 L^* 颜色和亮度名称。 a^* 坐标定义一个颜色轴，其中正值朝向色谱的红色端，而负值朝向绿色端。 b^* 坐标定义第二个颜色轴，正值朝向色谱的黄色端，而负值朝向蓝色端。 L^* 值增大则说明物质的亮度增强。。

10 通常，制品(例如瓶或薄膜)的可接受颜色由视觉确定。然而，HunterLab ColorQuest Spectrometer 能够定量指出某种制品或树脂的 L^* 。这种定量检测在本文称为透射 Hunter L^* ，或就称为 L^* 。

 本领域已知拉伸薄膜常常比其未拉伸的相应薄膜有更低的 L^* ，或更深的颜色。因此， L^* 测量值从拉伸和未拉伸的容器壁以及容器本身获得。

 本发明容器壁可以包含未拉伸薄膜或片材。薄膜和片材的制备在本领域中是已知的，众多合适技术中的任意一种都可用于制备薄膜。

20 本发明容器也包括用料坯膨胀得到的瓶。料坯是用于在模具中膨胀形成瓶的已形成的结构。或者，容器可以包括薄膜、袋装物或其它包装材料。

 通常，聚酯瓶用吹塑加工法制备，该加工方法通过加热上述料坯至高于聚酯的玻璃化转变温度，将加热的料坯放入所需的瓶状模具中，往料坯中注入空气使其成为模具的形状，然后使模塑瓶从模具脱离转至传送带。

 在精确测量拉伸材料的 L^* 以及比较 L^* 值时，必须考虑的两个因素是待测量制品的厚度以及吹塑时间(blow window)。

 最佳的吹塑时间基于雾度确定。为了确定合适的温度以及加工

时间以获得最低的雾度值(因为仅与聚酯树脂的结晶过程有关), 作出吹塑时间图。吹塑时间图显示雾度为料坯的加热暴露时间的函数。通常通过绘制等温线以及将各料坯在相同温度以不同长短的时间加热而作出吹塑时间图。然后将加热后的料坯拉伸, 检测拉伸部分的雾度。选择若干不同的温度。通常, 一种树脂将会有有一个产生最低雾度值的最佳温度, 采用该温度进行其余的评价。在此描述的操作中, 选定一个温度, 而变化时间参数以确定最佳吹塑时间。

虽然聚酯具有优异的光学性能, 甚至在应力硬化(拉伸)发生结晶时也如此, 但是微粒添加剂会降低透明度并降低 L^* 。粒子数量及其粒径对拉伸及未拉伸的薄膜和制品的颜色都有影响。本领域熟练技术人员能够理解本文公开的热塑性树脂的密度差异很大。此外, 氧清除粒子的密度也可能不同。因此, 树脂中氧清除粒子的优选浓度以粒子数量/树脂体积表达。

应当理解的是在任何粒子群中, 各粒子并不是同一粒径, 而是包括一个粒径范围。此外, 粒子群中各粒子也可能没有一致的规则形状。粒子群或粒子群的任何部分可以通过平均粒径描述, 通过任何本领域已知的标准技术检测。这些技术包括粒子在重力影响下在液体中沉降的平衡速率检测、阻力脉冲计数器、光阻断计数器、图像分析器、激光衍射光谱以及光子相关光谱。通常用于描述粒子群粒径的统计学数值包括: (1) 几何平均粒径, 是基于对数计算的平均粒径; (2) 算术平均值, 是基于线性计算的平均粒径; (3) 中值粒径, 是分布达 50%时的粒径; (4) 模式粒径(mode size), 分布最多的粒径。此外, 样品可以通过粒径范围或者小于或等于指定的粒径描述。这些指标可以通过筛分技术或其它本领域已知的技术确定。由此, 任何特定的粒子群将具有一种粒径分布, 这种分布由粒径范围和各粒径的粒子数量来描述。粒径检测技术在以下文献中有详细阐述: Paul Webb 和 Clyde Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corp. (1997); James P.M. Syvitski, *Principles*,

Methods, and Applications of Particle Size Analysis, Cambridge University Press (1991), 两个文献的全部内容都通过引用结合到本文。

已有各种不同的参数来描述粒子群的粒径。例如，能够理解的是粒子大于容器壁的厚度会产生粗糙的表面，因此应该避免大量的此类粒子。通常，优选粒径范围为约 1 至约 70 μm ，更优选为约 10 至约 70 μm ，甚至更优选为约 15 至约 70 μm 。最优选的粒径范围为约 20 至约 70 μm 。应当理解上述优选范围仅给出一般性指导，少量粒子的可能在上述范围之外，但是不会影响树脂的本质特性，因此它们也属于本发明法范围。

如上所述，大量粒子可以加入聚合物中，通过选择粒子群的粒径分布以及控制粒子总数量低于某个最大值从而使对颜色的影响最小。所述最大值涉及聚集树脂的厚度并且已经在上文中介绍。

在某些应用中，可能需要进一步控制粒子群的粒径分布。这种需要可能取决于包括以下的因素：容器的类型、加工条件以及拉伸比。有利的是，已发现：当氧清除粒子包含铁并且铁的粒径分布为小于或等于约 25 μm 的粒子不超过树脂重量的约 1250ppm 时，使用所述含铁热塑性树脂组合物制成的瓶和其它包装材料具有可接受的颜色和雾度特性。优选小于约 20 μm 的铁粒子不超过树脂重量的约 800ppm。更优选小于约 20 μm 的铁粒子不超过树脂重量的约 500ppm。甚至更优选小于约 20 μm 的铁粒子不超过树脂重量的约 100ppm。理想的是小于约 10 μm 的铁粒子不超过树脂重量的约 800ppm。更理想的是小于约 10 μm 的铁粒子不超过树脂重量的约 500ppm。甚至更理想的是小于约 10 μm 的铁粒子不超过树脂重量的约 100ppm。优选小于或等于约 5 μm 的铁粒子不超过树脂重量的约 500ppm。更优选小于或等于约 5 μm 的铁粒子不超过树脂重量的约 100ppm。因此，应当理解的是整个说明书和权利要求书的叙述“小于约 25 μm ”已包括 20 μm 、10 μm 、5 μm 以及小于 5 μm 的更小铁

5 粒子粒径，这取决于优选的粒径。类似地，叙述“不超过约 1250ppm”已包括 800ppm、500ppm 以及 100ppm 的更小用量，这取决于优选的用量。应理解的是粒子大于用所述高铁含量热塑性树脂组合物制造的瓶或其它包装材料厚度时，可能产生粗糙表面，因此应该避免大量这样的大粒子。

更一般地讲，有利的氧清除粒子的粒径分布为粒子表观密度的函数。因为粒子内度的多孔性，金属粉末粒子的密度不一定与制造该粉末的材料的密度完全一致。表观密度是指单位体积松散粉末的重量，通常表达为克每立方厘米(g/cm^3)。确定其表观密度的粉末特性在以下文献中有论述：Peter K. Johnson, "Powder Metallurgy", *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, §§4.1, 4.2 (1995)。Johnson 报导铁粒子的典型表观密度值为约 0.97 至约 3.4 g/cm^3 。当使用包含铁或其它物质的粒子时，该粒子的有利粒径分布通过以下公式确定。

15 优选氧清除粒子具有这样的粒径分布：小于或等于约 25 μm 的粒子不超过以下公式定义的浓度：

$$\text{ppm} = 512.3 \times d$$

其中 ppm 为粒径小于约 25 μm 的粒子的大致浓度，以 ppm 重量表示，d 为粒径小于约 25 μm 的粒子的表观密度，以 g/cm^3 表示。前面公式的常数 512.3 是基于一种粒径分布计算得到的，这样小于或等于约 25 μm 的粒子的浓度不超过 1250ppm 重量，其中所述粒子的表观密度为约 2.44 g/cm^3 。

更优选氧清除粒子具有这样的粒径分布：小于或等于约 20 μm 的粒子不超过以下公式定义的浓度：

25
$$\text{ppm} = 327.9 \times d$$

其中 ppm 为粒径小于约 20 μm 的粒子的大致浓度，以 ppm 重量表示，d 为粒径小于约 20 μm 的粒子的表观密度，以 g/cm^3 表示。常数 327.9 以及以下公式中的各常数按照前面公式中的相同方法确定。

甚至更优选氧清除粒子具有这样的粒径分布：小于或等于约 20 μm 的粒子不超过以下公式定义的浓度：

$$\text{ppm} = 204.9 \times d$$

其中 ppm 为粒径小于约 20 μm 的粒子的大致浓度，以 ppm 重量表示，
5 d 为粒径小于约 20 μm 的粒子的表观密度，以 g/cm^3 表示。

更优选氧清除粒子具有这样的粒径分布：小于或等于约 20 μm 的粒子不超过以下公式定义的浓度：

$$\text{ppm} = 41.0 \times d$$

其中 ppm 为粒径小于约 20 μm 的粒子的大致浓度，以 ppm 重量表示，
10 d 为粒径小于约 20 μm 的粒子的表观密度，以 g/cm^3 表示。

理想的氧清除粒子具有这样的粒径分布：小于或等于约 10 μm 的粒子不超过以下公式定义的浓度：

$$\text{ppm} = 327.9 \times d$$

其中 ppm 为粒径小于约 10 μm 的粒子的大致浓度，以 ppm 重量表示，
15 d 为粒径小于约 10 μm 的粒子的表观密度，以 g/cm^3 表示。

更理想的氧清除粒子具有这样的粒径分布：小于或等于约 10 μm 的粒子不超过以下公式定义的浓度：

$$\text{ppm} = 204.9 \times d$$

其中 ppm 为粒径小于约 10 μm 的粒子的大致浓度，以 ppm 重量表示，
20 d 为粒径小于约 10 μm 的粒子的表观密度，以 g/cm^3 表示。

甚至更理想的氧清除粒子具有这样的粒径分布：小于或等于约 10 μm 的粒子不超过以下公式定义的浓度：

$$\text{ppm} = 41.0 \times d$$

其中 ppm 为粒径小于约 10 μm 的粒子的大致浓度，以 ppm 重量表示，
25 d 为粒径小于约 10 μm 的粒子的表观密度，以 g/cm^3 表示。

优选氧清除粒子具有这样的粒径分布：小于或等于约 5 μm 的粒子不超过以下公式定义的浓度：

$$\text{ppm} = 204.9 \times d$$

其中 ppm 为粒径小于约 5 μm 的粒子的大致浓度，以 ppm 重量表示，

d 为粒径小于约 5 μm 的粒子的表观密度, 以 g/cm^3 表示。

更优选氧清除粒子具有这样的粒径分布: 小于或等于约 5 μm 的粒子不超过以下公式定义的浓度:

$$\text{ppm} = 41.0 \times d$$

- 5 其中 ppm 为粒径小于约 5 μm 的粒子的大致浓度, 以 ppm 重量表示, d 为粒径小于约 5 μm 的粒子的表观密度, 以 g/cm^3 表示。

本发明还提供一种包含以下组分的树脂组合物: 成膜聚酯; 微粒; 其中所述微粒具有这样的粒径分布: 小于约 25 μm 的粒子不超过以下公式定义的浓度:

10
$$\text{ppm} = 512.3 \times d$$

其中 ppm 为粒径小于约 25 μm 的粒子的大致浓度, 以 ppm 重量表示, d 为粒径小于约 25 μm 的粒子的表观密度, 以 g/cm^3 表示。所述微粒可以包含或不包含氧清除元素。合适的微粒包括但不限于陶瓷微粒、塑料微粒、金属微粒、分子筛等。

- 15 通过一种包括以下步骤的方法可将大量氧清除粒子加入到容器壁并使其具有最小色差: 提供粒子群; 选择所述粒子群的粒径分布以包含合适量的具有优选粒径范围的粒子; 在一个或多个以下加工步骤将所述氧清除粒子群加入聚合物中, 形成聚合物与粒子的混合物: 聚合物的熔融相聚合反应; 聚合反应后并在造粒前; 聚合物的
20 固态聚合反应; 挤塑; 然后将所述聚合物和粒子的混合物加工为具有至少一个壁的容器。

- 如上所述, 通过不同的工艺, 可将氧清除粒子定位于容器壁的一个或多个聚集区。在本实施方案中, 聚集区包含聚合物和粒子的混合物, 并且所述方法还包括将所述混合物与另外的聚合物混合以
25 形成具有聚集区和至少一个其它区域的壁的步骤。所述另外的聚合物可以是相同或不同的聚合物, 但是不含任何清除剂。

本发明的具有高 L^* 的容器可包括具有聚合物薄膜领域通常采用的任何厚度的未拉伸薄膜或片材。

在一个优选实施方案中，薄膜的厚度至少为约 0.5 mil，并且透射 Hunter L*值至少为约 80，更优选至少约 85，甚至更优选至少约 90。虽然低于不包含氧清除粒子或其它粒子的聚酯样品的 L*值，但是上述 L*值完全在许多商业应用中可接受值的范围内。

5 L*绝对值并不与由于掺入氧清除粒子的 L*变化一样重要。L*变化是加入氧清除粒子引起的 L*变化。需要最小化加入氧清除粒子引起的 L*变化。因此，将包含氧清除粒子的容器壁或薄膜和/或片材与用相同但不含氧清除粒子的树脂制备的具有类似厚度和拉伸度的对照壁、薄膜或片材的测试结果相比较。L*变化可以定义为对照物的
10 L*值与目的样品的 L*值的差。

优选本发明壁与不含氧清除粒子的对照物比较时，透射 Hunter L*值的变化小于约 0.4/mil 壁厚。更优选本发明壁与不含氧清除粒子的对照物比较时，透射 L*值的变化小于约 0.3/mil 壁厚。甚至更优选本发明壁与不含氧清除粒子的对照物比较时，透射 L*值的变化小于约
15 0.25/mil 壁厚。

本发明容器可包括瓶，其中所有瓶的侧壁厚度为约 9 至约 35 mil，优选约 11 至约 25 mil，更优选约 14 至约 21 mil。

在一个优选实施方案中，所有瓶的侧壁厚度为约 14 至约 21 mil，并且在最佳吹塑时间的条件下，瓶的 Hunter L*值至少为约 78，更优选至少为约 80，甚至更优选至少为约 83。虽然小于不包含铁粒子或其它粒子的氧清除组合物的聚酯样品的 L*值，但是上述 L*值完全在许多商业应用中可接受值的范围。

25 确定上述粒子的最大优选粒子浓度，以使未拉伸薄膜具有小于约 1%的结晶度。通常，随着聚合物树脂结晶度增加，L*值减小。因此，能够理解在具有更高结晶度的聚合物组合物中粒子的最大优选浓度将降低。

为了说明本发明的操作性，制备了以下实施例并按照以下通用试验方法部分的描述测试。但是，实施例不应该被看作是对本发明

范围的限制。权利要求用于对本发明进行限定。

通用试验方法

制备实施例 1-26

5 PET 共聚物树脂通过美国专利 5,612,423 公开的方法制备, 将其
全部内容通过引用结合到本文。获得具有不同粒径的铁粒子样品。
购自 Pyron 的氢还原海绵铁用于实施例 1-10。从 ISP Technologies 获
得的羰基铁粉末用于实施例 11-26。因此, 用于实施例 3 的铁粒子的
10 粒径范围为约 25 至约 38 μm 。应当理解的是这样的样品可以通过例
如筛选获得。使用双螺杆挤出机计量加料器将铁粒子加入聚酯树脂,
得到含 2.5%重量铁树脂母粒(含铁树脂组合物)。将此母粒与基础
树脂共混获得所需的浓度。将基础树脂/铁混合物在 325°F(163°C)真
空干燥 18 h。将干燥树脂转移到 Nissei ASB 50T Injection Blow-
Molding 机的 Novotec 干燥料斗。将料斗加热至 325°F(163°C), 设置
15 露点为-40°F(-40°C)。

分两步加工, 制备瓶的料坯并吹塑成瓶。首先, 用 Mini-jector
或 Nissei 机器制备料坯。然后, 在 Cincinnati Milacron Reheat Blow Lab
(RHB-L)吹塑机将料坯吹塑为瓶。在 Mini-jector 制备料坯时采用以下
条件: 循环时间 45 秒, 注射时间 15 秒, 后端加热器温度 270°C, 前
20 端加热器温度 275°C, 喷嘴加热温度 275°C。注射压力为约 1000 至
约 1500 psig。Milacron RHB-L 烤箱温度为约 163°C至约 177°C。暴露
时间为约 31 至约 52 秒。

穿过变薄、拉伸部分的瓶侧壁进行透射 Hunter L*检测。因为这
些检测采用整个瓶, 所以实际厚度包括两个侧壁。使用 HunterLab
25 ColorQUEST Sphere Spectrophotometer System, 并配置 IBM PS/2
Model 50Z 计算机, IBM Proprinter II 点阵打印机, 各类样品夹具,
绿色、灰色和白色的校正板以及光阱。HunterLab Spectrocolorimeter
积分球传感器是一种颜色及外观检测仪。灯光被积分球散射, 从目

标物体穿过(透射)或反射至透镜。透镜聚集光线,将光线导向衍射光栅,将光分散为其构成波长。分散的光被反射到硅二极管阵列。二极管的信号穿过放大器到达转化器,被处理产生数据。L*数据由软件提供。为检测透射率或反射率准备的样品必须干净并且没有任何表面刮痕或磨损。样品大小必须与所述球体开口的几何尺寸一致,在检测透射率时,样品大小受限于分隔间的尺寸。测试所有样品的四个不同的位置,例如瓶侧壁或代表性的薄膜区域。

Panametrics Magna-Mike 8000 Hall Effect Thickness Gauge 用于检测瓶侧壁的厚度。小钢球置于受试材料的一侧,磁性探针在下面。球与探针的距离通过 Hall 效应传感器检测。更具体地讲,采用配置 DPU-411 热感打印机(II型)、远程脚踏开关、靶球工具包以及 Standard 801PR Probe 的 Magna-Mike8000。测量两次,然后平均。

铁粒子浓度、平均铁粒径以及在约 11 至约 13 mil 恒定样品厚度和最佳吹塑时间条件下的光学特性总结于表 1 和表 2 中。对比实施例 1、6 和 11 不包含铁粒子。表 1 报告的铁粒子粒径由供货商提供。检测得到的表 2 的铁粒子粒径是基于体积的几何平均值。

表 1 和表 2 的雾度和 L*是用整个瓶检测得到的。两个侧壁的平均厚度 22 mil 用于确定 L*/mil 的变化。

20

表 1

拉伸的聚酯薄膜组合物中的铁粒子

实施例编号	Fe 浓度 (ppm)	粒径 (μm)	最佳再热时间 (sec)	雾度(%)
1	0	-	43	1.5
2	1250	°25	49	7.56
3	1250	25-38	49	4.53
4	1250	38-45	52	4.58
5	1250	45-75	52	4.41
6	0	-	43	1.5
7	2500	°25	46	14.08
8	2500	25-38	46	9.13
9	2500	38-45	46	8.45
10	2500	45-75	40	8.56

拉伸的聚酯薄膜组合物中的铁粒子和 L*值

表 2

实施例编号	Fe 浓度 (ppm)	粒径(μm)	粒子数 ($\times 10^6$)/ cm^3 聚合物	最佳再热 时间(sec)	雾度(%)	L*	相对对照物每 mil 的 L*变化
11	0	-	0	43	1.5	90.89	N.A.
12	100	3.23	0.3729	46	5.1	89.78	0.051
13	250	3.23	0.9324	40	6.98	88.66	0.101
14	500	3.23	1.8647	46	9.12	86.17	0.215
15	800	3.23	2.9836	46	11.63	83.99	0.314
16	1000	3.23	3.7295	46	16.44	78.1	0.581
17	100	4.787	0.0750	49	4.55	89.76	0.051
18	250	4.787	0.1875	49	6.74	89.73	0.053
19	500	4.787	0.3750	46	9.04	88.27	0.119
20	800	4.787	0.5999	46	11.8	87.21	0.167
21	1000	4.787	0.7499	46	12.99	83.68	0.328
22	100	7.819	0.0483	49	5.4	90.51	0.017
23	250	7.819	0.1207	46	6.85	89.83	0.048
24	500	7.819	0.2415	43	8.49	88.79	0.096
25	800	7.819	0.3864	49	7.83	88.06	0.129
26	1000	7.819	0.4830	46	8.81	87.27	0.165

制备实施例 27-32

- 5 实施例 28 至 33 是如上制备的拉伸薄膜样品。实施例 27 为不含氧清除粒子的对照物。结果在表 3 中列出。用于实施例 28-29 的铁类型是氢还原的海绵铁，基于体积的几何平均粒径为约 11.96 μm 。
- 用于实施例 30-31 的铁类型是未退火的电解铁，基于体积的几何平均粒径为约 17.41 μm 。用于实施例 32-33 的铁为一氧化碳还原的海绵
- 10 铁，基于体积的几何平均粒径为约 18.61 μm 。虽然聚合物中铁的浓度(ppm 重量)相当，但是每立方厘米聚合物的粒子数量随着粒径的减

小而增多，而且相对对照物，每 mil 薄膜厚度的透射 Hunter L*变化也随之增大。应该注意的是对于实施例 27-33，L*检测采用整个瓶。将实施例 32 与 30 相比较，一氧化碳还原的海绵铁显示出更好的性能，在相同粒子数量情况下比其它类型的铁减少约 50%的变化。

5

表 3

粒径、粒子数量以及 L*的变化

实施例编号	PPM铁(重量)	粒子数 ($\times 10^6$)/ cm^3 聚 合物	厚度(mil)	L*	相对对照每 mil 的 L*变 化
27	0	0	22.0	90.1	NA
28	2000	0.2965	22.0	81.9	0.373
29	3000	0.4448	22.0	78.1	0.498
30	1000	0.0489	26.0	86.2	0.149
31	2000	0.0978	24.0	86.4	0.155
32	2000	0.0593	22.0	88.37	0.077
33	3000	0.0889	22.0	86.75	0.138

制备实施例 34-48

10 为了研究未拉伸树脂中不同粒径粒子的最佳浓度，用 Haake 搅拌机制备薄膜。在几个 1 加仑容器中各称量加入 2500.0 g HiPERTUF 89010 共聚聚酯树脂，在完全真空的真空烘箱中于约 100℃干燥过夜。将真空状态恢复为大气压下的氮气气氛。在氮气气氛下称量合适量的

15 的不同浓度。供货商提供的标称粒径范围为约 7 至约 9 μm 。该铁粉基于体积的几何平均粒径为约 7.819 μm 。在从烘箱取出热树脂之前立即将铁加入树脂中，密封各小瓶，将混合物在辊炼机共混约 5 min。

20 将共混后混合物加入用于生产薄膜的 Haake PolyLab 挤出系统的加料斗。树脂在挤出机中熔融，从模头挤出形成平板片。将薄的、未取向的基本无定形薄膜进料通过控制温度的 3 辊抛光机，骤冷以

最大程度减少结晶，并且获得最终抛光的表面。将冷却的薄膜绕在卷轴上。表 4 中列出了具有恒定铁浓度的典型薄膜样品的薄膜厚度 (mil)、透射 Hunter L* 以及每 mil 的 L* 变化。实施例 37 和 38 的铁浓度为约 0.9659×10^6 粒子/cm³ 聚合物，实施例 39-41 的铁浓度为约 2.8978×10^6 粒子/cm³ 聚合物。可以看出虽然 L* 随薄膜厚度增加而减小，但是每 mil 薄膜厚度的 L* 却保持基本不变。

在实施例 42-48 中，薄膜的厚度保持为约 11 mil 不变，但改变每立方厘米聚合物的粒子数量。可以看出随着粒子浓度增大，L* 变小而且相对对照物每 mil 厚度的 L* 变化也增加。

10

表 4
L* 变化与聚集区厚度(T)的关系

实施例编号	厚度 T(mils)	L*	相对对照物每 mil 的 L* 变化
34	11	95.6	NA
35	15	95.6	NA
36	21.3	95.3	NA
37	11	94.2	0.214
38	15	91.9	0.251
39	11	90.0	0.513
40	15.3	87.8	0.515
41	20	84.8	0.529

表 5

L*与粒子数量的关系

实施例编号	粒子数量 ($\times 10^6$)/ cm^3 聚 合物	厚度 T(mils)	L*	相对对照每 mil 的 L*漂移
42	0	10	95.64	NA
43	0.483	11	94.2	0.127
44	0.9659	11	93.3	0.214
45	1.4489	11	91.8	0.354
46	2.8978	11	90.0	0.513
47	4.8297	11	86.4	0.841
48	5.7956	10.7	84.8	1.017

5 如表 2 所示, 当铁粒子粒径小于或等于约 $8 \mu\text{m}$ 时, 在铁含量高
 达约 800 ppm 时所得 L*值至少为约 80%, 每 mil 的 L*变化小于约 0.4。
 此外, 当铁粒子粒径小于或等于约 $5 \mu\text{m}$ 时, 在铁含量高约 500 ppm
 时所得 L*值至少为约 80%。

10 当粒子群在聚合物中的浓度恒定(ppm 重量)时, 每立方厘米聚合
 物的粒子数量随粒径增加而减少, 如表 3 所示。随着每立方厘米聚
 合物中粒子数量的增加, L*减小并且每 mil 的 L*变化增加。随样品
 厚度的增加, 整体透射 Hunter L*减小并且每 mil 的 L*变化增加, 如
 表 4 所示。在每立方厘米聚合物的粒子数量为至少约(1×10^7 粒子 \div T)
 时, 每 mil 容器壁的 L*变化小于约 0.4%, 其中 T 为聚集区的厚度(mil),
 如表 5 所示。

15 现在应该理解的是, 本发明通过提供包含有效量氧清除粒子并
 且具有可接受的颜色和雾度特征的组合物克服了现有技术有关的难
 题。所得的树脂可以用于形成透明瓶、薄膜以及其它容器和包装材
 料。这些材料包含可有效清除氧的量的氧清除粒子, 使氧敏感物质
 有更长的贮藏包质期。此外, 这些材料具有可接受的雾度特征。

20 虽然已经根据专利法规阐述了最佳模式和优选实施方案, 但是

本发明的范围并不受此限制，而是由所附权利要求书规定。因此，本发明包括落入本发明权利要求书范围的所有改进或变化。