



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1925755 B

(45) 授权公告日 2011.08.31

(21) 申请号 200580006210.0

(22) 申请日 2005.02.25

(30) 优先权数据

60/548,286 2004.02.27 US

60/628,737 2004.11.17 US

60/655,806 2005.02.24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.08.28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/006268 2005.02.25

(87) PCT申请的公布数据

W02005/084464 EN 2005.09.15

(73) 专利权人 BP 北美公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 约翰·M·福尔加奇

弗朗西斯·施洛斯

马修·A·库尔兹克

(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 王海川 樊卫民

(51) Int. Cl.

A23L 2/40 (2006.01)

B01F 3/04 (2006.01)

B65D 81/20 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5855942 A, 权利要求 1-35.

US 20020173572 A, 2002.11.21, 摘要; 权利要求 1-2.

US 4186215 A, 1980.01.29, 第 3-4 栏.

US 4025655 A, 1977.05.24, 第 10 栏 5-55 行; 第 13-14 栏; 附图 5, 7-9.

US 5350587 A, 1994.09.27, 权利要求 1-7; 附图 1-11.

US 5182084 A, 1993.01.26, 权利要求 1-24; 附图 1-9.

US 4110255 A, 1978.08.29, 实施例 1; 附图 5.

审查员 孔佳音

权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图 10 页

(54) 发明名称

使用二氧化碳调节剂延长塑料包装的保存寿命

(57) 摘要

本发明公开了补充碳酸饮料容器中二氧化碳气体的方法, 其中二氧化碳调节剂以约等于从所述容器损失二氧化碳的速率释放二氧化碳。还公开了用于保持碳酸饮料压力一致性的包装系统, 其包含盖子、塑料容器和二氧化碳调节剂。还公开了用于保持碳酸饮料压力一致性的包装系统的制造方法, 其包括在二氧化碳调剂剂用组件的周围再模制预成形件, 或将二氧化碳调节剂混入用于形成所述碳酸饮料容器体的塑性材料中。还公开了用于补充碳酸饮料容器中二氧化碳气体的二氧化碳调节剂组合物, 该组合物包括聚碳酸酯、有机碳酸酯或吸收并随后释放二氧化碳的材料。

1. 一种补充碳酸饮料容器中二氧化碳气体的方法,其包括:
 - i. 向所述容器中或所述容器的盖子中插入二氧化碳调节剂;和
 - ii. 将从所述二氧化碳调节剂中释放二氧化碳的速率调节至约等于二氧化碳从所述容器损失的速率,其中所述二氧化碳调节剂是吸收并随后释放二氧化碳气体的吸着剂。
2. 权利要求 1 的方法,其中在将所述二氧化碳调节剂插入至所述容器中之前,对该二氧化碳调节剂预填充二氧化碳。
3. 权利要求 1 的方法,其中以如下方式对所述二氧化碳调节剂进行填充:将所述二氧化碳调节剂的插入物置入所述容器的盖子或瓶口中,并随后用合适量的二氧化碳对所述容器过压化。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述二氧化碳调节剂选自分子筛。
5. 权利要求 1 的方法,其中所述二氧化碳调节剂选自硅胶、分子筛、粘土、活性氧化铝、沸石、配位聚合物和金属有机框架。
6. 权利要求 1 的方法,其中步骤(i)发生的插入使得所述二氧化碳调节剂不与所述碳酸饮料接触。
7. 权利要求 1 的方法,其中将所述二氧化碳调节剂直接混入所述容器或所述盖子的材料中。
8. 一种用于保持碳酸饮料的压力一致性的包装系统,其包含盖子、塑料容器和二氧化碳调节剂,其中所述二氧化碳调节剂是吸收并随后释放二氧化碳气体的吸着剂。
9. 权利要求 8 的包装系统,其中所述盖子包括用于密封所述塑料容器的任何材料。
10. 权利要求 8 的包装系统,其中所述盖子进一步包括其内的衬垫材料。
11. 权利要求 10 的包装系统,其中将所述二氧化碳调节剂混入用于制造所述塑料容器、所述盖子或所述衬垫材料的任何材料中。
12. 权利要求 8 的包装系统,其中将所述二氧化碳调节剂以适于所述塑料容器的形式插入所述塑料容器或所述盖子中。
13. 权利要求 8 的包装系统,其中通过采用 PET 在一调节剂组件周围再模制预成形件,使所述二氧化碳调节剂成为所述调节剂组件的一部分。
14. 权利要求 13 的包装系统,其中将所述预成形件制成塑料容器。
15. 权利要求 8 的包装系统,其中将所述二氧化碳调节剂以层形式加入至所述塑料容器中。
16. 权利要求 8 的包装系统,其中将所述二氧化碳调节剂以层形式加入至所述盖子中。

使用二氧化碳调节剂延长塑料包装的保存寿命

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求如下专利申请的优先权：2004 年 2 月 27 日提交的临时专利申请 60/548,286 和 2004 年 11 月 17 日提交的临时专利申请 60/628,737 以及 2005 年 2 月 24 日提交的名为“使用二氧化碳调节剂延长塑料包装的保存寿命”的临时专利申请。

[0003] 发明背景

[0004] 在需要易操作性、低重量性和不易破碎性的瓶装饮料领域中，塑料和金属容器已经正在取代玻璃。塑料包装、特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）瓶已被广泛用于包装如啤酒、软饮料、蒸馏水和一些乳制品的充碳酸气的产品。这些产品在其包装内各自均有着最优的碳酸化或二氧化碳（本文中有时被称作“CO₂”）压力，以保持其最优质量。在常规塑料包装中，难以在长时间内将 CO₂ 压力保持在该最优水平。

[0005] CO₂ 可以渗透塑料包装，从而使瓶内压力随时间而减少。最终，在一定量的碳酸气损失之后，该产品将不再适于使用，这通常表现为滋味或味道发生明显和不可接受的改变。这种情况发生的时点通常决定了包装的保存寿命。CO₂ 损失速率很大程度上取决于包装的重量和尺寸以及它存储时的温度。更轻、更薄的瓶会更快地损失碳酸气而不能保持高的内压，从而有着更短的保存寿命。当塑料瓶变小时，碳酸气损失的相对速率变得更快。更高的温度下渗透更快，这减短了保存寿命、并使得在热天气下于塑料容器中储存碳酸饮料和仍保持合理的保存寿命变得困难。更长保存寿命的、更轻的、更廉价的塑料瓶和无需冷却即更长久地储存瓶的能力有着很多经济性优点。

[0006] 对上述问题已采用了各种方法。一种延长碳酸饮料的简便方法是在填装时加入额外的二氧化碳。该方法被普遍用于碳酸软饮料和啤酒，但是由于过碳酸化对产品质量的影响和由此引起的对瓶物理性能的负面影响使其效果受阻。包装中内压的微小差异都会引起饮料的起泡质量的明显不同。溶解的 CO₂ 也会影响味道。这些精确的要求因产品而异。

[0007] 过碳酸化也会因为包装的压力极限而受阻。可行的办法是使瓶子更耐压，但是这需要在瓶结构中使用另外的材料或需要更突出更高性能的塑料。

[0008] 可通过降低 CO₂ 渗透速率而保持碳酸化。这通常包括对 PET 瓶施用第二阻挡涂层、使用比 PET 更贵、更难渗透的聚合物、制造多层的瓶结构或组合使用上述方法。这些制造方法都比通常的聚酯瓶生产中使用的方法昂贵得多，而且常常产生新的特别是再循环的问题。

[0009] 在现有技术中，已有将二氧化碳产生材料用于延长碳酸饮料的保存寿命。用二氧化碳处理的分子筛已通过所结合的二氧化碳与水的反应而被用于碳酸饮料。

[0010] 授予 Hekal 的美国专利 6,852,783 和授予 Freedman 等的美国专利申请 2004/0242746 A1 记述了一种 CO₂ 释放组合物，该组合物可以被掺入或插入碳酸饮料的包装中。这些参考文献的组合物记述了将超过 25% 重量的无机碳酸盐作为二氧化碳源混入至热塑性塑料中。填充了 25% 碳酸氢钠的 32g PET 瓶具有释放 4.5g 二氧化碳的潜力。这大约比 PET 啤酒瓶使用中需要的量高出十倍，从而可能导致包装的不安全增压。而且这些结构释放二氧化碳过快从而无法在长时间内调节压力，特别是如果所述结构是由聚对苯二

甲酸乙二醇酯制得的情况下,与由具有更低湿气渗透速率的聚乙烯制得的结构相比更是如此。已经发现,如此高的装填量并不适于应用,因为其具有向包装中释放过多的二氧化碳的可能性。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明涉及在碳酸饮料容器中补充二氧化碳气体的方法。该方法包括向饮料容器中或向容器的盖子中插入二氧化碳调节剂,并通过化学反应从所述二氧化碳调节剂中释放出二氧化碳。二氧化碳的释放速率被调节至约等于二氧化碳从所述容器损失的速率。

[0013] 本发明还涉及在碳酸饮料容器中补充二氧化碳气体的方法。该方法包括向容器中或容器的盖子中插入二氧化碳调节剂,随后将从所述二氧化碳调节剂中释放出二氧化碳的速率调节至约等于二氧化碳从所述容器损失的速率。

[0014] 本发明还涉及用于保持碳酸饮料的压力一致性的包装系统,其包含盖子、塑料容器和二氧化碳调节剂。

[0015] 本发明还涉及制造用于保持碳酸饮料的压力一致性的包装系统的方法,该方法包括在用于二氧化碳调节剂的组件周围再模制(overmolding)预成形件(prerorm)。

[0016] 本发明还涉及制造用于保持碳酸饮料的压力一致性的包装系统的方法,该方法包括将二氧化碳调节剂混入用于形成所述碳酸饮料容器体的塑性材料中。

[0017] 本发明还涉及用于在碳酸饮料容器中补充二氧化碳气体的二氧化碳调节剂组合,该组合包含单独的聚碳酸酯、单独的有机碳酸酯或者其组合。

[0018] 本发明还涉及用于在碳酸饮料容器中补充二氧化碳气体的二氧化碳调节剂组合,该组合包含吸收并随后释放二氧化碳的材料。

[0019] 此处使用的“碳酸饮料”是一种水溶液,其中就碳酸软饮料而言,溶解的二氧化碳气体量为约 2 到约 5 体积 CO_2 / 体积 H_2O ,优选约 3.3 到约 4.2 体积 CO_2 / 体积 H_2O ,就啤酒而言,溶解的二氧化碳气体量为约 2.7 到约 3.3 体积 CO_2 / 体积 H_2O 。

[0020] 此处使用的“二氧化碳调节剂”是一种组合,该组合或是通过控制性的化学反应过程缓慢释放 CO_2 ,或是通过物理过程吸收和释放 CO_2 ,其中该释放的速率大约等于包装的 CO_2 损失速率,从而使包装中的二氧化碳压力在一定时间内保持更恒定。

[0021] 合适的 CO_2 调节剂包括:聚碳酸酯、环状有机碳酸酯、有机碳酸酯,例如碳酸烷基酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、聚碳酸亚丙酯、碳酸乙烯酯、碳酸甘油酯、碳酸亚丁酯、碳酸二乙酯、焦碳酸乙酯、焦碳酸甲酯、二碳酸二烷基酯或其混合物;无机碳酸盐,如碳酸氢钠、碳酸亚铁、碳酸钙、碳酸锂和其混合物;分子筛、沸石、活性碳、硅胶和配位聚合物、金属有机框架(“MOF's”)和同网状(isorecticular)金属有机框架(“IRMOF's”)。 CO_2 调节剂的使用量取决于所需二氧化碳的释放量,所需二氧化碳的释放量取决于随容器的保存时间流逝而从容器中损失的二氧化碳量。

[0022] 可放置 CO_2 调节剂的瓶区域包括但不限于:瓶盖、瓶口/瓶颈、瓶底或混入构成瓶的塑性树脂中。

[0023] 附图简述

[0024] 图 1 描述了二氧化碳调节剂对 PET 啤酒瓶性能的影响。

[0025] 图 2 描述了二氧化碳调节剂对碳酸软饮料瓶性能的影响。

[0026] 图 3 描述了带有碟形插入物和衬垫的二氧化碳调节剂盖子。

[0027] 图 4 描述了带有碟形物和衬垫的二氧化碳调节剂组件。

[0028] 图 5 描述了带有插入插头组件的二氧化碳调节剂盖子。

[0029] 图 6 描述了二氧化碳调节剂瓶口插入组件。

[0030] 图 7 描述了有机碳酸酯被水蒸气活化的二氧化碳产量。

[0031] 图 8 描述了袋装材料对二氧化碳释放速率的影响。

[0032] 图 9 描述了由瓶内压力表现的二氧化碳损失。

[0033] 图 10 描述了 20 盎司瓶中二氧化碳的预饱和。

[0034] 发明详述

[0035] 许多组合物都可以被用作二氧化碳调节剂。这些组合物被分为两类。第一类是通过控制性的化学反应生成或释放二氧化碳的组合物。这些组合物包括：a) 诸如脂族聚酮的聚合物，其与氧反应时作为脱水副产物产生出二氧化碳，或者在水解时、尤其在酸存在下产生出释放二氧化碳的有机和无机碳酸根。催化剂、粘合剂和其它添加物可以同这些材料结合，以辅助控制二氧化碳释放进程；和 b) 有机碳酸酯如碳酸烷基酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、聚碳酸亚丙酯、碳酸乙烯酯、碳酸甘油酯、碳酸亚丁酯、碳酸二乙酯、焦碳酸乙酯、焦碳酸甲酯，环状碳酸酯丙烯酸酯如三羟甲基丙烷碳酸丙烯酸酯，和二碳酸二烷基酯，其在水解时释放出二氧化碳，可通过与诸如柠檬酸或磷酸的酸反应而加强该水解。

[0036] 第二类是吸着剂组合物，这些组合物存储二氧化碳，随后当二氧化碳从包装中损失时再将二氧化碳释放入容器中。这些组合物包括：吸着剂如硅胶；分子筛、沸石、粘土、活性氧化铝、活性碳和配位聚合物、金属有机框架或称“MOF's”和同网状金属有机框架或称“IRMOF's”，所述“MOF's”和“IRMOF's”是与沸石类似的金属氧化物和有机酸的结晶材料。这些材料可以被加工成各种孔径和各种二氧化碳存储能力。

[0037] 上述的各种二氧化碳生成剂可以被混入制成容器或盖子的聚合物中。其也可以层形式存在于多层盖子、衬垫或瓶中。或者，它们可以被模制成插入物或碟形物，所述插入物或碟形物可以被放在瓶盖顶部或放在可置入容器瓶口区域的插入物中。图 3-6 示出了这样一些设计。

[0038] 在采用湿气调节 CO_2 释放速率的系统中，该二氧化碳调节剂可用合适的聚合物封装或同其混合，聚合物的选择取决于它对湿气和 CO_2 的渗透性。通过合适地选择封装或阻挡聚合物，湿气渗透的速率可被用于控制 CO_2 的释放速率并同包装的 CO_2 损失速率相匹配，从而获得在一段时间内使 CO_2 内压保持接近恒定的包装。这段时间被称作调节期。

[0039] 在采用氧来调节 CO_2 释放速率的系统中，该二氧化碳调节剂可用合适的聚合物来封装或同其混合，聚合物的选择取决于它的氧气和 CO_2 的渗透性。同样通过合适的选择， CO_2 生成速率可以被调节至与包装的 CO_2 损失速率相匹配，并在一段时间内使 CO_2 内压保持接近恒定。

[0040] 当由 CO_2 吸附材料制得二氧化碳调节剂时，可通过在装填时过碳酸化而将延长保存寿命所需的额外 CO_2 掺入。该包装可以用精确量的所需 CO_2 来过碳酸化，该用量基于包装所期望的保存寿命的增加、调节时间和 CO_2 渗透性。该 CO_2 调节材料必须在因过多 CO_2 引起包装变形之前快速吸附这些过多的 CO_2 。该吸附应该在约六小时内、优选在约一小时内发生。该 CO_2 调节剂之后应当以比二氧化碳从包装处损失的速率更低、或优选大约和其相同的速率将吸附的二氧化碳释放。这可确保能保持均匀和稳定的 CO_2 内压。特定调节剂组合

物的性能可以通过合适干燥、浸渍和制造条件得到最优化,这些方法都是本领域技术人员所熟知的。优选将二氧化碳调节剂的体积最小化,从而包装的空间可以得到有效利用。

[0041] 或者,可将二氧化碳调节剂置入 CO_2 气体环境,使其吸附和储存足够的 CO_2 气体,从而用 CO_2 预填充二氧化碳调节剂,使得在容器的正常使用中替代从容器中损失的 CO_2 。

[0042] 可将二氧化碳调节剂以任何方法掺入至包装中。这些方法包括但不限于:或是放在小杯中或作为制得的碟形物将该调节剂放入盖子中。这些如附图 3-5 所示。这些设计有着几种部件:盖体、二氧化碳调节剂材料和承载二氧化碳调节剂并可将其与包装内含物分隔开的衬垫或杯材料。衬垫材料可被设计成辅助控制二氧化碳调节剂材料的 CO_2 损失速率,方法是直接控制 CO_2 渗透速率或控制活化剂能够接触二氧化碳调节剂的速率。水和水蒸气可以用作许多系统中的活化剂。二氧化碳调节剂的量可随包装的需要而变化。对于少量提高保存寿命的情况,可将薄的插入物置入盖内。对于需要更多二氧化碳调节剂以更大程度地提高保存寿命的情况,可以使用杯或插头-盖子设计以使得大量二氧化碳调节剂得到使用。

[0043] 可在制得二氧化碳调节剂之后,将成形片置入瓶内合适位置从而实现将二氧化碳调节剂置入瓶中。这如附图 6 所示。一种方法是在吹塑中或吹塑之后将短的管状片置入于瓶口区域成形的槽中。另一种方法可以通过如下方式在二氧化碳调节剂组件的周围再模制瓶预成形件:将组件放置在常规注塑模具的中心销上,之后使用如 PET 的聚合物在该组件周围对预成形件进行再模制。之后可采用常规设备将含有二氧化碳调节剂组件的预成形件吹成瓶。另一种想法是在吹塑中使用拉伸棒将调节剂组件置于瓶中。

[0044] 该二氧化碳调节剂也可以被混入用于形成包装体或盖体的塑料中。随后使用常规设备将该含有二氧化碳调节剂组件的预成形件吹成瓶。对于这样的系统,至包装被装填时二氧化碳调节剂才显活性是较有利的。

[0045] 也可将该二氧化碳调节剂以层的形式加入至多层制造件中,其可作为瓶的层、盖子的层或衬垫的层。可通过任何常规的多层挤出法和本领域常见的制造技术而制造该层,所述制造技术包括多层制造、多层膜挤出、涂覆和层压。最终包装成形体中的层数可以是二到十层,优选三到五层。

[0046] 可通过用膜层压、涂覆该二氧化碳调节剂组件或将该二氧化碳调节剂混入另一种材料、特别是混入塑料中,从而进一步控制二氧化碳调节剂从碳酸气的释放速率。这也可便利将二氧化碳调节剂制造成适于本发明应用的形式。一种方法包括将二氧化碳调节剂材料混入用于形成盖衬垫的聚合物中或将二氧化碳调节剂材料混入用于制造盖子本身的材料中。

[0047] 分子筛是优选的本发明二氧化碳调节剂。纯的、未压缩的分子筛具有吸收高水平 CO_2 的能力。13X 的分子筛在瓶压力下吸收约其 18% 重量的 CO_2 。因此,对于被碳酸化至 4.0 体积的 12 盎司碳酸软饮料瓶而言,需要约 0.525g 的 CO_2 气体以替代从包装损失的 CO_2 ,从而使保存寿命变为两倍。合适用作二氧化碳调节剂的分子筛包括但不限于:普遍公知为 13X、3A、4A 和 5A 筛的铝硅酸盐,八面沸石和硼硅酸盐筛。这些材料可通过离子交换法改性以改变其物理性能,并且可同填料、粘合剂和其他加工助剂相结合。

[0048] 另一组二氧化碳调节剂是配位聚合物、金属有机框架 (“MOF’s”) 和同网状金属有机框架 (“IRMOF’s”)。这些物质是由金属和有机金属试剂同有机间隔分子反应形成开

式多孔结构、从而制得的聚合物结构。任何通过这种反应制得并且能够吸附和释放二氧化碳的相关高孔隙度晶格体系都应当被包括在内。

[0049] 另一组二氧化碳调节剂包括有机和无机碳酸盐。这些材料同水反应形成二氧化碳,尤其是在酸催化剂存在时。将这些材料混入 PET 中、并用酸性饮料装填该包装从而使其活化,是本发明的一个优选实施方式。合适的无机碳酸盐包括碳酸氢钠、碳酸钙和碳酸亚铁。合适的聚碳酸酯包括环状碳酸酯共聚物,如聚(乙烯醇)环状碳酸酯和聚环状碳酸酯丙烯酸酯,或者直链脂族碳酸酯聚合物。该聚(乙烯醇)环状碳酸酯是通过聚乙醇和碳酸二乙酯的催化反应制得。聚环状碳酸酯丙烯酸酯可以将三羟甲基丙烷碳酸酯丙烯酸酯单体聚合而制得,该单体由 2-乙基-2(羟甲基)-1,3-丙二醇(三甲基丙烷)和碳酸二乙酯之间的催化反应制得。

[0050] 另一组二氧化碳调节剂是氧化形成二氧化碳的聚合物。这些聚合物的一个例子是脂族聚酮,该例子包括乙烯和/或丙烯与一氧化碳反应制得的聚合物。

[0051] 对优化本发明重要的参数之一是使 CO₂ 源中的 CO₂ 密度最大化。每单位体积 CO₂ 摩尔数的 CO₂ 源密度越高,则可将越多的 CO₂ 掺入至包装中以延长保存寿命,同时使 CO₂ 源占据的体积最小化。各种材料和其 CO₂ 密度如下表 1 所示。

[0052] 表 1

[0053] 二氧化碳源材料的浓度

[0054]

		有效密度	CO ₂ 密度	
		g/cc	g/cc	
固体, CO ₂				
温度 = -80°C		1.565	1.565	
液体, CO ₂				
温度 = 0°C, 蒸汽压 = 490 磅 / 平方英寸		0.929	0.929	
摄氏温度 = 25, 蒸汽 压 = 917 磅 / 平方英寸		0.713	0.713	
气态, CO ₂				
温度 = 0°C, 压力 = 44.07 磅 / 平方英寸		0.008	0.008	
吸着剂				
吸附 : 0.8g/g IRMOF-1@-77C		0.620	0.496	

[0055]

吸附 :0.18g/g 13X 压缩分子筛 @22C		0.766	0.139	
吸附 :0.022g/g 无定形 PET@22C, 20 巴		1.335	0.030	
化学计量配对				离子化
无机碳酸盐	酸			
碳酸氢钠, NaHCO_3	抗坏血酸, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	1.797	0.304	单个
碳酸氢钠, NaHCO_3	苯甲酸 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	1.578	0.337	单个
碳酸氢钠, NaHCO_3	柠檬酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	1.696	0.270	单个
碳酸氢钠, NaHCO_3	反丁烯二酸 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	1.833	0.403	单个
碳酸氢钠, NaHCO_3	马来酸 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	1.799	0.396	单个
碳酸氢钠, NaHCO_3	草酸 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	1.836	0.384	单个
碳酸氢钠, NaHCO_3	琥珀酸 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	1.693	0.369	单个
碳酸氢钠, NaHCO_3	对苯二酸 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	1.688	0.297	单个
超强 Alka Seltzer	柠檬酸, 非化学计量的	1.574	0.121	单个
碳酸亚铁 (二价), CFeO_3	柠檬酸, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	2.040	0.275	单个
碳酸亚铁 (二价), CFeO_3	反丁烯二酸, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	2.353	0.414	单个

[0056]

碳酸锂, Li_2CO_3	柠檬酸, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	1.667	0.276	单个
碳酸氢钾, KHCO_3	柠檬酸, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	1.712	0.258	单个
碳酸氢钠, NaHCO_3	柠檬酸, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	1.792	0.438	二个
碳酸氢钠, NaHCO_3	反丁烯二酸, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	1.928	0.597	二个
碳酸钙 (方解石), CaCO_3	柠檬酸, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	1.714	0.301	二个
碳酸钙 (方解石), CaCO_3	DL- 苹果酸	1.828	0.418	二个
碳酸钙 (方解石), CaCO_3	d1- 酒石酸, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	1.886	0.398	二个
碳酸钙 (方解石), CaCO_3	反丁烯二酸, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	1.885	0.476	二个
白云石, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{CO}_2$	柠檬酸, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	1.815	0.28	二个
白云石, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{CO}_2$	反丁烯二酸, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	2.020	0.427	二个
有机碳酸酯				水合
碳酸亚乙酯, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$		1.344	0.671	单个
碳酸亚丙酯, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$		1.204	0.519	单个

碳酸亚丁酯, $C_5H_8O_3$		1.146	0.434	单个
碳酸甘油酯, $C_4H_6O_4$		1.390	0.518	单个
碳酸亚乙烯酯, $C_3H_2O_3$		1.353	0.692	单个
焦碳酸二乙酯, $C_6H_{10}O_5$		1.122	0.304	单个
焦碳酸二乙酯, $C_4H_6O_5$		1.122	0.609	二个
焦碳酸二甲酯, $C_4H_6O_5$		1.250	0.410	单个
焦碳酸二甲酯, $C_4H_6O_5$		1.250	0.820	二个
碳酸二乙酯, $C_5H_{10}O_3$		0.976	0.364	单个

[0057] 另一个挑战是调节 CO_2 从 CO_2 源的释放,使其通常对应于从包装损失的 CO_2 速率。可通过选择 CO_2 源、控制 CO_2 释放反应的活化或通过选择合适的隔膜、涂层或膜将 CO_2 源与饮料隔开,从而使 CO_2 释放得到最优化。各种方法在下面实施例部分解释。

[0058] 另一个对优化本发明重要的参数是生成足量 CO_2 所需的二氧化碳调节剂的体积或厚度。为了计算各种反应材料的二氧化碳调节剂插入物或厚度,在假定碳酸反应物 100% 转变成 CO_2 的基础上进行了一系列计算。在二或三官能有机酸的情况下,可使一个或多个酸根反应,但是为了下面表中的计算,假定只有一个酸根反应。 $CaCO_3$ 和反丁烯二酸的组合被用来证明更致密(每体积更高 CO_2 产量)反应物配对的效果。最后,碳酸亚乙酯被作为有机碳酸酯源的实例而示出,其与水反应时分解并且不需要酸化。下面的表 2 显示了反应物对插入物厚度的影响。

[0059] 表 2

[0060] 反应物对插入物厚度的影响

[0061]

瓶	类型	反应物	计算的插入物厚度
12 盎司	CSD	1mol $NaHCO_3$ +1mol 柠檬酸	0.2889"
12 盎司	CSD	1mol $CaCO_3$ +1mol 反丁烯二酸	0.1602"

[0062]

12 盎司	啤酒	1mol NaHCO_3 +1mol 柠檬酸	0.1134"
12 盎司	啤酒	1mol CaCO_3 +1mol 反丁烯二酸	0.0628"
12 盎司	啤酒	碳酸亚乙酯	0.0423"
16 盎司	啤酒	1mol NaHCO_3 +1mol 柠檬酸	0.0758"
16 盎司	啤酒	1mol CaCO_3 +1mol 反丁烯二酸	0.0420"
16 盎司	啤酒	碳酸亚乙酯	0.0283"

[0063] 在上表中,假定均为单离子化并且插入物或碟形物的总体积也随添加非反应性粘合剂而增大。

[0064] 可将一些二氧化碳调节剂置于 CO_2 气环境中,使其吸收和储存足够的 CO_2 气体,从而用 CO_2 预填充,使得在容器正常使用中替代从容器损失的 CO_2 。优选地,该 CO_2 从二氧化碳调节剂释放的速率约等于从容器损失的 CO_2 渗透速率。

[0065] 用 CO_2 填充二氧化碳调节剂的一种方法是,将二氧化碳调节剂组合物的碟形物或插入物放入碳酸饮料瓶的盖中或瓶口中,之后用延长容器保存寿命至所期望目标而需要的 CO_2 气体量过压化该瓶。过量的 CO_2 随即被二氧化碳调节剂快速吸收,从而使得瓶子不再过度受压。之后当产品 CO_2 从包装损失时 CO_2 气压降低,这时被吸收的 CO_2 释放入碳酸饮料的顶部。另一个方法是用 CO_2 预填充二氧化碳调节剂的碟形物或插入物,并在瓶和 / 或帽加工中将预填充的碟形物放入盖中或瓶口中。

[0066] 实施例

[0067] 实施例 1

[0068] 试验各种二氧化碳调节剂,具体地是试验有机碳酸酯,以确定其是否可被单独的水蒸气和不存在有机酸的情况下活化。附图 7 中所示的结果说明,水蒸气活化了由水解引发的、源自有机碳酸酯的 CO_2 生成,不需要有机酸。

[0069] 实施例 2

[0070] 试验各种衬垫材料,以确定衬垫材料的渗透性对 CO_2 生成速率的影响。将碳酸氢钠和柠檬酸的混合物密封在悬空小袋中,该悬空小袋位于密封瓶内 25mL 水的上方。该袋子由三种具有不同湿气渗透性的不同材料制得:纸质茶叶袋、聚乳酸和聚乙烯。附图 8 中的结果证明,极低的湿气阻挡层使得 CO_2 的生成速率最快,而由聚乙烯提供的更高湿气阻挡层提供最慢的速率。因此,处于二氧化碳调节剂组合物和碳酸饮料之间的湿气阻挡层材料可用于控制 CO_2 生成速率。

[0071] 实施例 3- 吸附 CO_2 的饱和和释放

[0072] 试验各种二氧化碳生成剂、特别是吸附材料,以确定其在高压下存储和释放 CO₂ 并因此延长碳酸饮料保存寿命的能力。首先将所选的吸附材料在高压 CO₂ 环境下饱和化。然后将该吸附材料置入 20 盎司瓶中,并且用干冰将该瓶快速碳酸化和盖上瓶帽。分子筛由商业渠道得到,并且或是被直接使用或是在真空下通过加热被干燥。下面讨论的 13X 分子筛从 Aldrich Chemical Company 得到,并且或是被直接使用或是在使用前在真空下干燥。记录 CO₂ 随时间从瓶中损失的速率。结果在下面的表 3 中显示。

[0073] 表 3

[0074] CO₂ 饱和实验的总结

[0075]

样品	%保存寿命改善
对照瓶 (没有饱和添加剂)	-
w/8416 饱和膜瓶	32.6%
w/4A 分子筛瓶	104.2%
w/13x 分子筛瓶	61.4%
预饱和 @300 磅/平方英寸 CO ₂ 瓶	0.2%

[0076] 结果证明,可通过将 CO₂ 饱和制品放入瓶中而延长碳酸饮料的保存寿命,并且分子筛是特别有效的调节剂。

[0077] 实验 4 将带有填充有 CO₂ 的分子筛的瓶过压化

[0078] 为试验如下想法而进行本实验:将瓶过压化、在分子筛中储存过量的 CO₂、并将吸收的 CO₂ 释放回瓶的顶部中。对四组 12 盎司瓶进行试验,每个瓶含有 15cc 的水并用干冰碳酸化。第一组是对照瓶,只充入 4.0 体积的 CO₂。第二组瓶充入 4.75 体积的 CO₂,且约 3 克精细粉末化的 13X 分子筛也被密封在瓶中,该分子筛在真空下被干燥过且被容纳在试管中。第三组瓶充入 4.75 体积的 CO₂,且约 3 克未干燥过和容纳在试管中的精细粉末化的 13X 分子筛也被密封在瓶中。

[0079] 附图 9 中所示结果显示,对照瓶的 CO₂ 损失速率正常。然而,含有分子筛的两组瓶显示初始 CO₂ 压力快速下降,这意味着 CO₂ 被分子筛吸收了。之后瓶顶部的 CO₂ 水平上升,因为分子筛将 CO₂ 释放回瓶中。同对照瓶相比,这两组瓶显示理论上增加了 11 周的保存寿命。

[0080] 下面的实施例中,可使用常规注入-吹塑法制得 PET 瓶。该 PET 瓶由常规 PET 瓶树脂制得。碳酸软饮料 (CSD) 瓶重 26.5 克并且体积为 12 盎司。用于下列实施例的啤酒瓶重量为 37 克,体积为 500mL,具有香槟酒瓶底和 1716 瓶口,该瓶口是瓶的瓶颈和瓶嘴,且使用了常规 CSD 盖子。

[0081] 按如下试验二氧化碳调节剂对 PET 瓶内压的影响:将称重的调节剂样品置入试管中并将试管放入 PET 瓶中。以如下方式向瓶中加入十毫升水:只有水蒸气同吸着剂接触。然后按照美国专利 5,473,161 教导的方法将该瓶碳酸化。所有试验的瓶子均重复三次进行

评价。

[0082] 使用 FT-IR、按照美国专利 5, 473, 161 记述的方法在可口可乐公司的许可下测量瓶中二氧化碳的量。这直接对应于瓶中的 CO_2 内压。定时测量以追踪残留在瓶中的 CO_2 量。采用信号的转换系数将 FT-IR 结果转换成 CO_2 体积, 该术语被普遍使用在包装业中以描述碳酸饮料中碳酸化的量。一体积 CO_2 是在 20°C 下使包装增加一个大气压所需的量。转换常数的确定方法为: 将已知量的 CO_2 放入瓶中并在一小时的密封时间里测量 CO_2 浓度。在各种压力下对转换常数进行测定, 发现在试验精度内该常数是恒定的。

[0083] 由包装中 CO_2 压力降低到最小可接受值所需时间来确定保存寿命。对该保存寿命的要求随所包装的产品而异。对于碳酸软饮料而言, 需要使用约 4.0 体积的初始碳酸化水平, 且最小可接受水平是约 3.3-3.4 体积。这是 15-17.5% 的损失量。对于啤酒而言, 最小碳酸化水平通常是 2.7 体积且初始浓度是 3.0 体积。通过在密封后即刻测定包装内的 CO_2 水平, 从而确定各试验的初始碳酸化水平。在试验结束时尚未到达保存寿命的情况下, 该值通过如图 1 和 2 所示的外推法确定。大部分包装在其达到最终保存寿命之前均使用良好。

[0084] 对产品质量而言, 使大量包装在使用时其碳酸化水平保持极一致是很重要的。将 CO_2 内压保持相对恒定的时间定义成调节时间。这在附图 1 和 2 中得到了图示说明。

[0085] 对比例 5

[0086] 将带有 1716 瓶口和 CSD 盖的 PET 啤酒瓶碳酸化至 3.3 体积 CO_2 的水平。这同工业的常规初始碳酸化水平相比略微更高。在啤酒中, 当碳酸化水平达到 2.7 体积时保存寿命即终止。保存寿命和 CO_2 损失速率结果如表 4 和附图 2 所示。

[0087] 对比例 6

[0088] 将带有 CSD 盖的 12 盎司 CSD 瓶碳酸化至 4.0 体积 CO_2 的水平。对软饮料而言, 在 3.3-3.4 体积 CO_2 时保存寿命即终止。结果如表 4 所示。

[0089] 实施例 5: 13X 筛对 PET 啤酒瓶保存寿命的影响

[0090] 将一克 13X 分子筛干粉置入试管内, 该试管位于与对比例 5 相同的 PET 瓶-盖组合中。在没有吸着剂的情况下加入 CO_2 , 使达到 3.6 体积 CO_2 的碳酸化水平。结果如图 1 和表 4 所示。对碳酸化持续监视, 直至达到啤酒的最小需要量即 2.7 体积 CO_2 。将吸着剂置入包装内导致瓶中的 CO_2 测定水平迅速减少, 从而包装的保存寿命较对比例 5 被延长了 36 天。

[0091] 实施例 6: 13X 分子筛对 12 盎司 CSD 瓶保存寿命的影响

[0092] 除使用 12 盎司 CSD 瓶和 CSD 盖之外, 以与实施例 5 相同的方式进行本实验。将一克分子筛干粉置入位于相同的 PET 瓶内的试管中。在没有吸着剂的情况下加入 CO_2 , 使达到 4.35 体积 CO_2 的碳酸化水平。对碳酸化水平随时监视。结果如图 2 和表 4 所示。将吸着剂放入包装内导致游离 CO_2 迅速减少, 从而包装的保存寿命较对比例 6 被延长了 42 天。

[0093] 表 4

[0094] 吸着剂对保存寿命和 CO_2 内压损失的影响

[0095]

例子	添加体积 (CO_2 体积)	测得的初始体积 (CO_2 体积)	终点体积 (CO_2 体积)	调节期 (天)	保存寿命 (天)
对比例 5	3.30	3.34	2.7	0	80

对比例 6	4.0	3.98	3.4	0	60
实施例 5	3.60	3.38	2.7	30	116
实施例 6	4.35	3.89	3.4	34	91

[0096] 各种分子筛的对比

[0097] 采用一克分子筛按上述方式对各种市售分子筛（如下表中各字母所示）被试验。这些材料得自各制造商（在下表中用“Mfr”表示）并且被直接使用。在带有 PCO（仅塑料盖）瓶口并且二氧化碳添加量为 4.5 体积二氧化碳的十二盎司 CSD 瓶中，对一克各材料进行试验。装填后 1 小时测定初始二氧化碳压力。这些分子筛的有关数据如表 5 所示。

[0098] 表 5

[0099] 采用各种分子筛的保存寿命延长量

[0100]

获得渠道	分子筛类型	添加体积 (CO ₂ 体积)	初始压力 (CO ₂ 体积)	调节期 (天)	保存寿命 (天)
4.0 对照	—	4.0	4.0	0	62
Aldrich	13X	4.5	4.1	44	102
Mfr1	A	4.5	4.2	44	114
Mfr1	B	4.5	4.2	44	110
Mfr2	C	4.5	4.2	44	100
Mfr2	D	4.5	4.3	44	100
Mfr3	E	4.5	4.1	44	110
Mfr3	F	4.5	4.2	44	110
Mfr3	G	4.5	4.3	44	114

[0101] 干燥温度对二氧化碳保持性能的影响也得到测试。对分子筛进行干燥通常可提高其吸附能力。将分子筛在 120℃ 下干燥 15.5 小时，并按上述进行试验。结果如表 6 所示。

[0102] 表 6

[0103] 120℃ 干燥后分子筛的性能

[0104]

获得渠道	分子筛类型	添加体积 (CO ₂ 体积)	初始压力 (CO ₂ 体积)	调节期 (天)	保存寿命 (天)

4.0 对照	—	4.0	4.0	0	62
Aldrich	13X	4.5	4.2	46	105
Mfr1	A	4.5	4.2	46	105
Mfr1	B	4.5	4.2	46	110
Mfr2	C	4.5	4.2	46	112
Mfr2	D	4.5	4.3	46	99
Mfr3	E	4.5	4.2	46	114
Mfr3	F	4.5	4.1	46	105
Mfr3	G	4.5	4.3	46	110

[0105] 将分子筛在 240℃ 下干燥并如上述进行试验。结果如表 7 所示。

[0106] 表 7

[0107] 240℃ 干燥后分子筛的性能

[0108]

调节剂材料	添加体积 (CO ₂ 体积)	初始压力 (CO ₂ 体积)	调节期 (天)	保存寿命 (天)
没有调节剂	4.0	4.0	0	56
没有调节剂	4.4	4.4	0	80
13X 分子筛	4.4	4.2	14	71

[0109] 表面积对性能的影响

[0110] 使用 Spex Mill 研磨机对 13X 分子筛粉末样品进行研磨, 以减小其粒径和增加其表面积。研磨前后的 Aldrich 13X 分子筛的表面积和粒径如表 8 所示。

[0111] 表 8

[0112] 研磨前后 Aldrich 13X 分子筛的表面积和粒径

[0113]

测量	单位	初始	研磨后
体积加权平均直径	微米	5.91	8.45
表面加权平均直径	微米	3.41	3.17

比表面积	平方米 / 克	1.7618	1.8919
------	---------	--------	--------

[0114] 采用带有 PCO 瓶口和一克分子筛的十二盎司 CSD 瓶,按上述对材料性能进行试验。结果如表 9 所示。

[0115] 表 9

[0116] 分子筛表面积对碳酸化保持的影响

[0117]

调节剂材料类型	比表面积 (平方米 / 克)	添加体积 (CO ₂ 体积)	初始压力 (CO ₂ 体积)	调节期 (天)	保存寿命 (天)
没有调节剂	—	4.0	4.0	0	56
13X 分子筛	1.7618	4.5	4.3	44	140
13X 分子筛	1.8919	4.5	4.1	44	140

[0118] 片状分子筛的效果

[0119] 将分子筛压成片状,并将该小片暴露于瓶的蒸气空间或将小片浸渍于位于容器内的水中,从而进行试验。结果如表 10 所示。

[0120] 表 10

[0121] 分子筛片和粉末的对比

[0122]

调节剂类型	分子筛形式	添加体积 (CO ₂ 体积)	初始压力 (CO ₂ 体积)	调节期 (天)	保存寿命 (天)
没有调节剂	—	4.0	4.0	0	62
13X 分子筛	粉末	4.5	4.1	46	102
13X 分子筛	片状	4.5	4.1	46	104

[0123] 涂覆对分子筛片性能的改性效果

[0124] 通过压缩和在 125℃ 下干燥制得分子筛片。用 2% 的 GeneralElectric Silicon RTV615A 01P 溶液涂覆,该溶液是通过在庚烷中混合 10 份弹性体和 1 份固化剂而形成。将分子筛片浸入涂覆液体中并且在室温下于空气中干燥。涂覆和未涂覆的分子筛片被置入十二盎司 CSD 瓶的顶部并且如上述进行试验,结果如表 11 所示。

[0125] 表 11

[0126] 硅树脂涂覆对分子筛片性能的影响

[0127]

调节剂类型	分子筛形式	涂覆	添加体积 (CO ₂ 体积)	初始压力 (CO ₂ 体积)	调节期 (天)	保存寿命 (天)
-------	-------	----	---------------------------	---------------------------	---------	----------

没有调节剂	-	-	4.0	4.0	0	62
13X 分子筛	片状	未涂覆	4.5	4.0	46	102
13X 分子筛	片状	涂覆	4.5	4.1	40	-

[0128] 在盖子插入物中的分子筛效果

[0129] 将可适配入盖子中且还充当衬垫密封件的杯子进行注模,从而制得小插入物。该杯子含有 1g 分子筛材料,并可适配入十二盎司 CSD 瓶的瓶口中。由聚乙烯和聚丙烯对这些杯子进行注模,并按上述对置入杯子中的分子筛的碳酸化保持性能进行试验。数据如表 12 所示。

[0130] 表 12

[0131] 将分子筛置入盖子插入物中的效果

[0132]

调节剂类型	杯材料	添加体积 (CO ₂ 体积)	初始压力 (CO ₂ 体积)	调节期(天)	保存寿命(天)
没有调节剂	没有杯子	4.0	4.0	0	62
没有调节剂	没有杯子	4.5	4.5	0	98
没有调节剂	70-7931	4.5	4.5	0	100
没有调节剂	9551	4.5	4.4	0	92
13X 分子筛	粉末	4.5	4.2	20	76
13X 分子筛	片状	4.5	4.2	0	82

[0133] 注:70-7931 是从 BP 获得的聚丙烯

[0134] 9551 是从 Dow Chemical 获得的低密度聚乙烯

[0135] 烧碱石棉剂和分子筛的对比

[0136] 对 13X 分子筛和作为二氧化碳吸附材料的烧碱石棉剂,各采用 1g 材料按上述进行性能比较。结果如表 13 所示。

[0137] 表 13

[0138] 分子筛和烧碱石棉剂的碳酸化保持性能的对比

[0139]

调节剂类型	添加体积 (CO ₂ 体积)	初始压力 (CO ₂ 体积)	调节期(天)	保存寿命(天)
没有调节剂	4.0	4.0	0	62

烧碱石棉剂	4.5	4.5	0	44
13X 分子筛	4.5	4.5	44	108

[0140] 酸活化的调节剂系统

[0141] 调节 CO₂ 释放的一种便利方法是将包装和饮料接触。很多碳酸软饮料是强酸性的，因此使得酸性成了从掺入 PET 瓶或盖子中的二氧化碳调节剂释放出 CO₂ 的便利引发机制。饮料中常见的酸包括磷酸和柠檬酸。

[0142] 用于这种构思的合适二氧化碳调节剂包括如碳酸钙的无机碳酸盐，如表 14 所示的有机碳酸酯低聚物和聚合物，以及其组合。无机碳酸盐和有机碳酸酯低聚物是从 Aldrich Chemical Company 获得。环状碳酸酯聚合物是从 Case Western Reserve University 高分子科学和工程系的 Morton H. Litt 教授处获得。

[0143] 将 PET 与各种二氧化碳源干燥共混，并在 APV 实验室规模的双螺杆挤出机上混合以形成水淬线 (water quenched strand)。将约三克的材料置入位于 155mL 顶层空间瓶中的 pH 值为 2 的磷酸溶液中，并用螺盖 (crimp top) 硅树脂衬垫密封。用 GC 监视二氧化碳的生成。每天每克调节剂材料生成的二氧化碳 mL 数如表 14 所示。表中还示出对常规 12 盎司碳酸软饮容器而言，与 CO₂ 释放速率相匹配的调节剂近似量。

[0144] 表 14

[0145] 从 PET 混合物中释放 CO₂ 的速率

[0146]

样品	碳酸化合物重量%	分子筛重量%	PET 重量%	温度℃	CO ₂ 生成 ml/g 调节剂 / 天	满足目标的所需量 g
填充的 PET						
PET 中的 13X 分子筛粉末	0	5	95	22	0.55	7.4
PET 中的碳酸亚丁酯	5	0	95	22	0.39	10.5
带有 13X 分子筛的 PET 中的碳酸亚丁酯	5	5	91	22	0.25	16.5

[0147]

PET 中的 焦碳酸二乙酯	4	0	96	22	1.92	2.1
带有 13X 的 PET 中的焦 碳酸二 乙酯	4	5	91	22	0.39	10.5
PET 中的 碳酸 甘油酯	4	0	96	22	0.54	7.6
PET 中的 碳酸 亚丙酯	5	0	95	22	0.52	7.9
带有 13X 分子筛 的 PET 中的碳 酸亚丙 酯 w	5	5	91	22	0.37	11.1
PET 中的 碳酸 氢钠 NaHCO ₃	5	0	95	22	8.13	0.5
带有 13X 分子筛 的 PET 中的碳 酸氢钠 NaHCO ₃	5	5	91	22	8.76	0.5
PET 中的 碳酸 亚乙烯	1	0	99	22	2.35	1.8
PET 中的 碳酸 亚丁酯	5	0	95	52.2	0.69	6.0

[0148]

带有 13X 分子筛 的 PET 中的碳 酸二乙 酯	5	5	91	52.2	0.72	5.7
PET 中 的碳酸 亚乙烯	1	0	99	52.2	7.60	0.5
环状碳 酸酯聚 合物	5	0	95	23	0.13	30.9
环状碳 酸酯聚 合物	5	0	95	22	0.15	27.4

[0149] 预饱和的效果

[0150] 制备带有 PET 作粘合剂的 4A 挤出片材的小片,并将其预饱和化。将 11.3 克 4A 分子筛同 4.8 克 PET 一道使用。将这两种材料混合在一起,并在 10000 磅 / 平方英寸的压力下于约 100-120℃ 的温度中形成圆柱状压缩物。在室温和 300 磅 / 平方英寸下将小片用 CO₂ 饱和 36 小时。小片平均吸附 1.47 克的 CO₂。将小片切成两半,使其能够被放入瓶中。将瓶 (6) 密封并进行监视。附图 10 显示使用 4A 预饱和材料延长了保存寿命。试验中瓶中 CO₂ 水平出现最大值,其显示了从 4A 材料放出 CO₂ 的缓慢过程。

[0151] 通过类似的方法制得 13X 片。将 3.2 克粉末化的 13X (与 4A 一样均购自 Aldrich) 和 4.8 克 PET 成形为片状、切成两半,并在室温、300 磅 / 平方英寸下用 CO₂ 饱和 36 小时。将饱和的片材放入 PET 瓶中并且监视 CO₂ 水平。额外的 CO₂ 延长了保存寿命。小片平均吸附了 0.52 克的 CO₂。

[0152] 将 5.25 平方英寸、10 密耳厚和未拉伸的 PET 膜在室温和 300 磅 / 平方英寸下饱和化 36 小时。向每个瓶中分配 29 克膜。在室温和 300 磅 / 平方英寸下将 PET 膜用 CO₂ 饱和化 36 小时。膜平均吸附了 0.99 克的 CO₂。将膜放入 PET 瓶 (6) 中并且对内部 CO₂ 水平进行监视。如附图 10 所示,从 PET 膜中释放出的 CO₂ 延长了保存寿命。

[0153] 实施例 5 和 6 的进一步讨论

[0154] 将合适的吸着剂放入 PET 碳酸饮料瓶中可使待加入的额外 CO₂ 不会引起瓶内压的上升。这容易从实施例 5 和 6 中看出。在实施例 5 中,加入 CO₂ 产生出 3.6 体积的碳酸化水平,但密封之后只测得 3.38 体积。在实施例 6 中,加入了 4.35 体积但在密封后的一小时内只测得 3.89 体积。每种情况下,CO₂ 都被快速吸附了,从而防止了瓶子发生过碳酸化。

[0155] 吸附的 CO₂ 之后随着时间被缓慢释放入瓶中,导致包装中的 CO₂ 压力更加稳定。实施例 5 和 6 的调节期分别是三十天和三十四天。这正好是在大多数高体积碳酸饮料被包装

和出售的时间范围内。

[0156] 实施例 5 和 6 的最终保存寿命比在对比例中见到的时间要长得多。每种情况下保存寿命都被延长了超过三十天。对作为二氧化碳调节剂基础的各种不同分子筛进行了评价。如表 5 所示,发现很多材料都是有效的。

[0157] 本发明人检测了干燥温度对二氧化碳调节剂性能的影响。发现不必要将分子筛基调节剂进行干燥以得到优良性能,并且将其干燥到比常规干燥这些材料的 120℃ 更低的温度会改进其性能。在更高温度 240℃ 下干燥将导致调节期大幅减短。在使用之前避免干燥这些分子筛对于很多二氧化碳调节剂设计都是有利的。

[0158] 如表 5 所示,增加吸着剂的粒径和表面积导致二氧化碳调节剂能够吸附的 CO₂ 量大幅增加。对特定的二氧化碳调节剂而言,优化粒径和表面积是例行实验中的一个事项。

[0159] 调节剂的物理形态在开发最优化的二氧化碳调节剂中很重要。本发明人发现,压成片状的分子筛可以是与分子筛粉末同样有效的调节剂。最优化调节剂的形态和形状也是例行实验中的一个事项。

[0160] 涂覆分子筛片被预期为是特别有效的制造调节剂的方法。这种涂覆的一个重要特征在于在瓶装填过程中使得 CO₂ 快速吸附,从而便利了作为引入额外二氧化碳方法的过压化。如表 11 所示,发明人发现硅树脂涂层是有效的。

[0161] 插入杯子组件代表了一种制造二氧化碳调节剂系统的实用方法。如表 12 所示,发明人发现聚乙烯基插入杯子是有效的。其它适用于这种组件的聚烯烃包括:热塑性聚烯烃弹性体,乙烯共聚物如直链低密度聚乙烯和超低密度聚乙烯,乙烯-丙烯共聚物,丙烯共聚物和苯乙烯热塑弹性体。可形成包装表面密封的更软聚烯烃材料是优选的。确定插入杯子或其它调节剂形式的最优尺寸和材料是常规试验的一个事项。

[0162] 如表 13 所示,很多吸附二氧化碳的材料不容易形成调节剂系统。烧碱石棉剂是容易吸附大量二氧化碳的无机物,但纯烧碱石棉剂不容易形成合适的二氧化碳调节剂,因为 CO₂ 释放速率同 CO₂ 从包装损失的速率不相似。

[0163] 本领域的熟练技术人员可以意识到,有很多因素可进一步改进本发明。吸着剂具有尽可能高的吸附二氧化碳能力是有利的。吸附能力用单位重量的吸着剂可吸附的二氧化碳重量来表征。具有更高 CO₂ 吸附能力的吸着剂是优选的,因为这样就可向包装中添加更少的吸着剂以延长所需的保存寿命。

[0164] 操作条件也是重要的。众所周知的是加热分子筛会除去被捕集的物质从而使吸附能力更强。惊奇的是过干燥会破坏这些作为 CO₂ 调节剂的材料性能。

[0165] 分子筛可能需要同粘合剂材料结合,以便利将其制成适于本发明应用的部件。所需的粘合剂类型取决于分子筛的性能和最终制得部件所需的性能。该粘合剂包括:通常用于改进分子筛机械性能的无机粘合剂、可混入吸着剂的有机聚合物、可分散吸着剂的低分子量树脂和低聚物。其可以是天然的热固性或热塑性材料,并且可包括如硅树脂橡胶、聚烯烃、环氧树脂、不饱和聚酯和聚酯低聚物的材料。

[0166] 控制吸附 CO₂ 从吸着剂中释放出来的速率、防止液体水引起吸附 CO₂ 的突然释放、防止饮料的感觉组分的失去、或以可控方式允许包装组分同调节剂接触,对本发明是很重要的。这可以通过如下方式达到:将吸着剂放入水渗透性低的聚合物中,或是在饮料和吸着剂材料之间置入这种聚合物的薄膜。要求该材料能透过 CO₂ 从而容易吸附过碳酸化,其可

由半渗透膜、渗透膜或高 CO_2 渗透性的材料以及其组合而构成。合适的材料包括聚烯烃,如低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯弹性体、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,以及硅树脂橡胶。合适的膜材料包括:如 Gore-Tex 或类似结构的不透液体/可透气体材料。本发明特别优选的实施方式是将吸着剂混入合适聚合物中,并使用该材料制造瓶盖本身,将制得的吸着剂碟形物插入盖子衬垫后面的盖子中,用 CO_2 可渗透的聚合物薄膜或涂层保护管状插入物、或由吸着剂和 CO_2 可渗透的聚合物的组合对管状插入物进行模制。优选的将吸着剂放入瓶中和优化其性能的方法是进一步实验的事项。

[0167] 如表 14 所示,二氧化碳调节剂也可以通过将 CO_2 释放材料混入 PET 中而形成。对于这样的二氧化碳调节剂而言,重要的是在对包装装填之前不释放出 CO_2 从而在瓶储存中二氧化碳调节剂的性能不会丧失。各种无机和有机碳酸化合物都可以低于 20 重量%、优选小于 10 重量%的浓度混入 PET 中,从而得到等于常规 PET 包装 CO_2 损失速率的 CO_2 释放速率。这些材料通过置入同许多碳酸软饮相似的 pH 范围的水中而被激活。

[0168] 本发明的一个方面是使碳酸饮料在热环境中存储更长的时间而无需更贵的涂覆或冷存条件。在热环境中,存储温度可能非常高,而且瓶子的二氧化碳渗透性同温度成正比所以 CO_2 的损失速率也会更高。而且,瓶中的内压也会因这些温度而达到危险水平。因此,能保持稳定和一致内压和延长保存寿命的系统是特别有利的。

[0169] 本发明另一方面是减轻现有碳酸饮料瓶的重量并保持其现有的保存寿命。包装的渗透速率同包装壁的厚度成反比。使包装重量尽可能轻是经济上有利的,但这导致壁厚降低。延长常规包装保存寿命的系统可使较薄壁的包装具有同常规包装相当的保存寿命。本技术涉及的应用中,许多瓶子的包装都是轻得不能再轻的,但并不导致保存寿命的减短,也未使用更昂贵的制瓶技术。

[0170] 本发明的另一个方面是可更长时间地保持更优化和更稳定的碳酸化水平,从而产生更一致的产品味道和质量。饮料中溶解的二氧化碳量是同容器中二氧化碳的压力成正比的。溶解的二氧化碳浓度影响饮料的 pH 值和其它性能。稳定量的溶解二氧化碳将等同于更一致的饮料产品味道。

[0171] 本发明的另一方面是控制二氧化碳的释放速率,使得该速率实质上不超过包装的渗透速率。碳酸饮料瓶的过压化是一个大问题,其会导致包装破裂这个经济和安全问题。碳酸饮料瓶的任何有效 CO_2 调节系统,其释放二氧化碳的速率一定不能显著大于从包装损失 CO_2 的速率。理想地,该释放速率应该等于或稍微小于从包装渗透的速率并且不应当超过包装渗透速率的 125%。其也必须能够在理想的长时间内一致地释放 CO_2 ,这段时间最高达三个月并且最少是两周。

[0172] 本发明的另一个方面是它可以随包装的热环境而自我调节,从而在较暖环境中当碳酸损失更高时,该调节剂自然地释放出更多量二氧化碳来补充损失。

[0173] 本发明的另一个方面是提供一种包装系统,其允许过碳酸化而不升高包装中的压力,并且使得更轻的瓶子也可用于装碳酸饮料。在装填时添加过多的碳酸气是一个十分经济的、用于延长该碳酸饮料保存寿命的方法,现今仍被用于包装软饮和啤酒。但其受包装保持更高初始压力水平的能力所限制。吸附和再释放该二氧化碳的系统可提高填充时的过碳酸化量,从而可推动对更低耐压性容器的使用。

[0174] 二氧化碳调节也推动了对更低模数的容器的使用。许多塑料不适用于包装碳酸饮

料是因为其不能含有随碳酸软饮产生的高内压。典型的例子是如聚丙烯的聚烯烃。将碳酸调节剂与诸如聚丙烯的更低模数塑料组合使用,使得更低模数的容器更普遍用于包装碳酸饮料。

[0175] 如上仅以某些实施方案对本发明作了例示性说明。但应认识到,本领域技术人员对列举实施方式的各种改变、添加、改进和调整都在本发明的范围和主旨之内。

分子筛调节剂对PET啤酒瓶中压力的影响

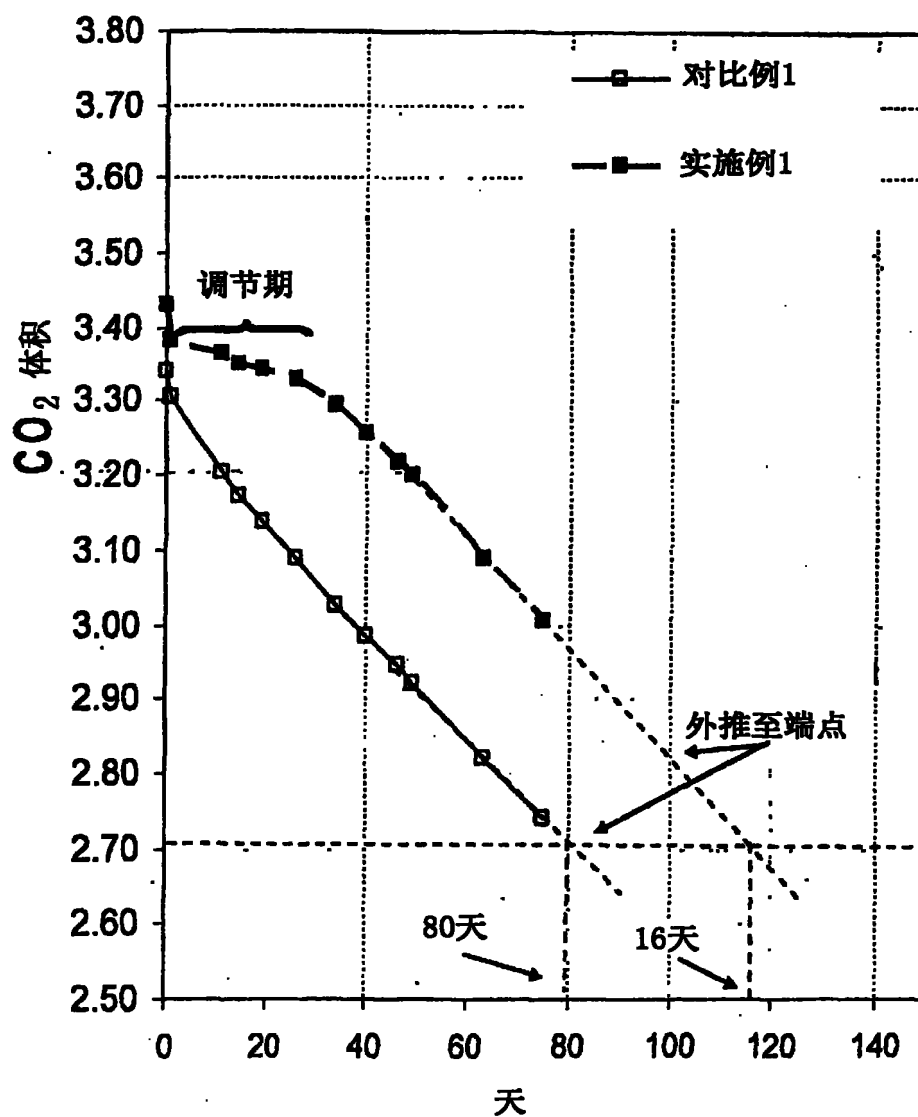


图1

分子筛调节剂对充碳酸气的PET软饮瓶中压力的影响

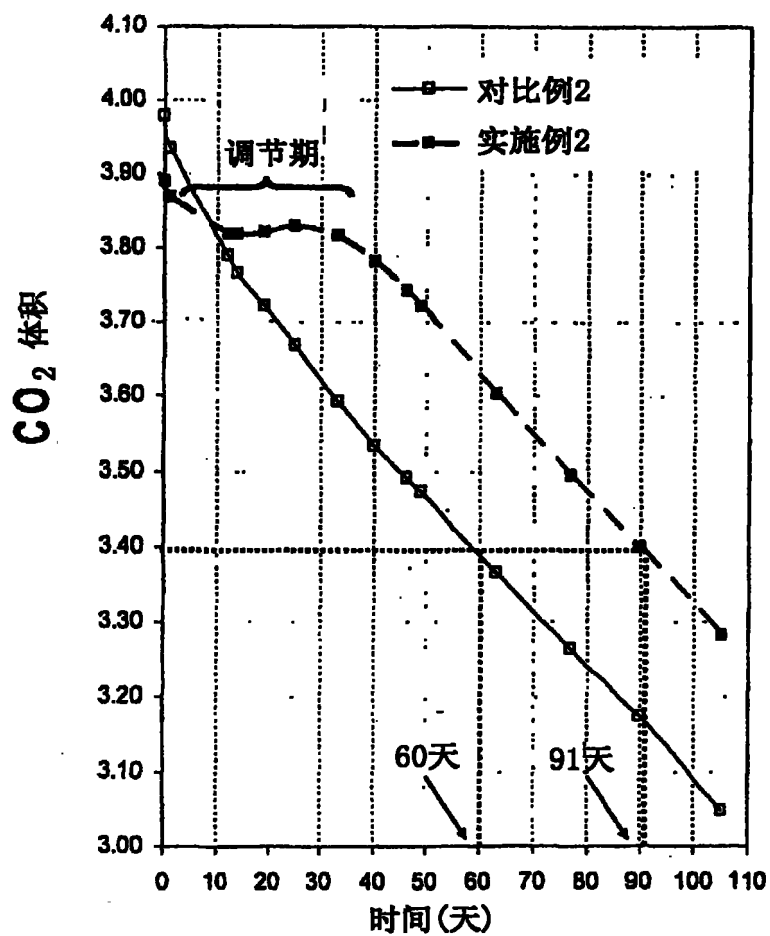


图2

带有调节剂碟形物和衬垫的调节剂盖子组件

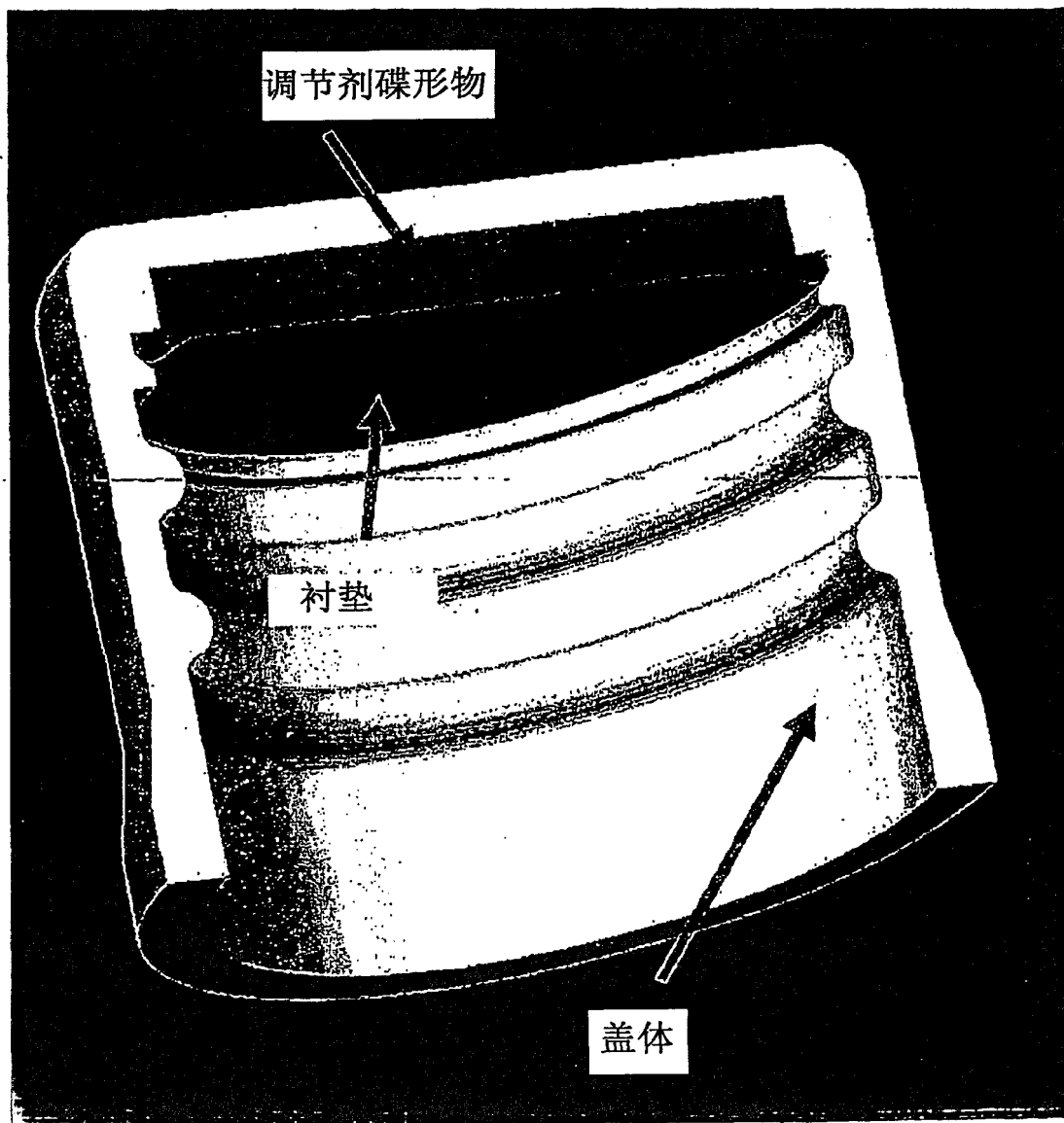


图3

带有调节剂碟形物和衬垫的调节剂盖子组件

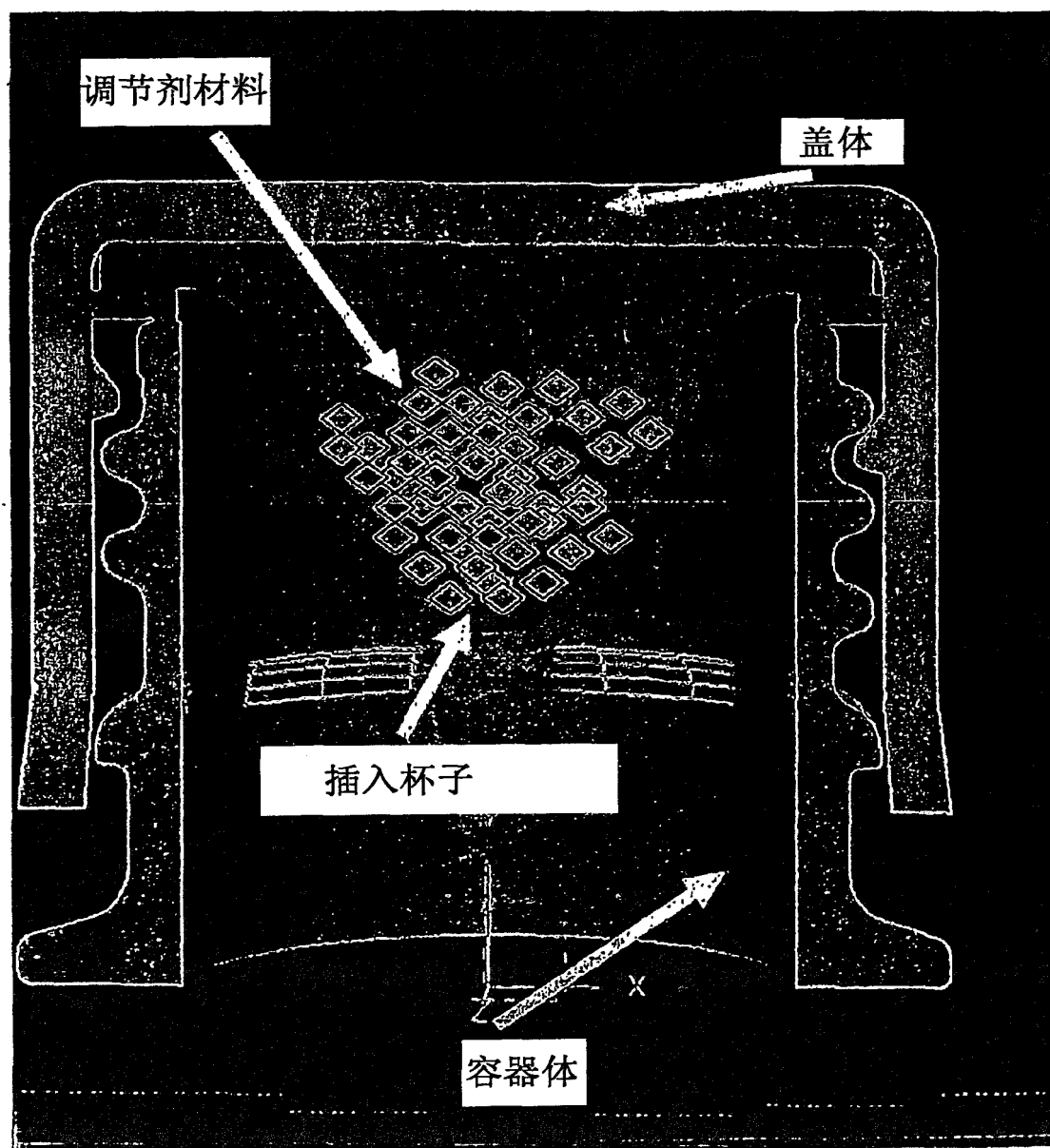


图4

带有插头-杯子组件的调节剂盖子

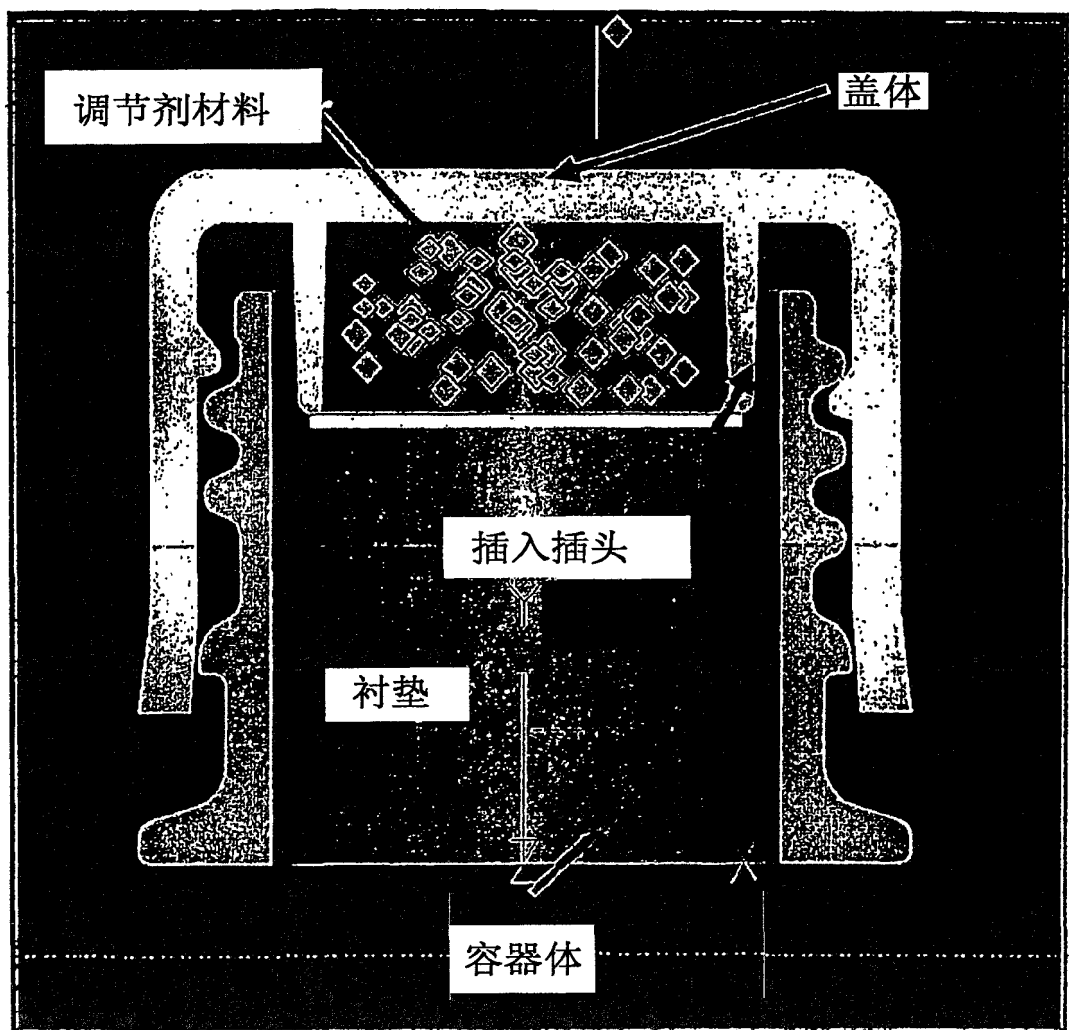


图5

调节剂插入组件

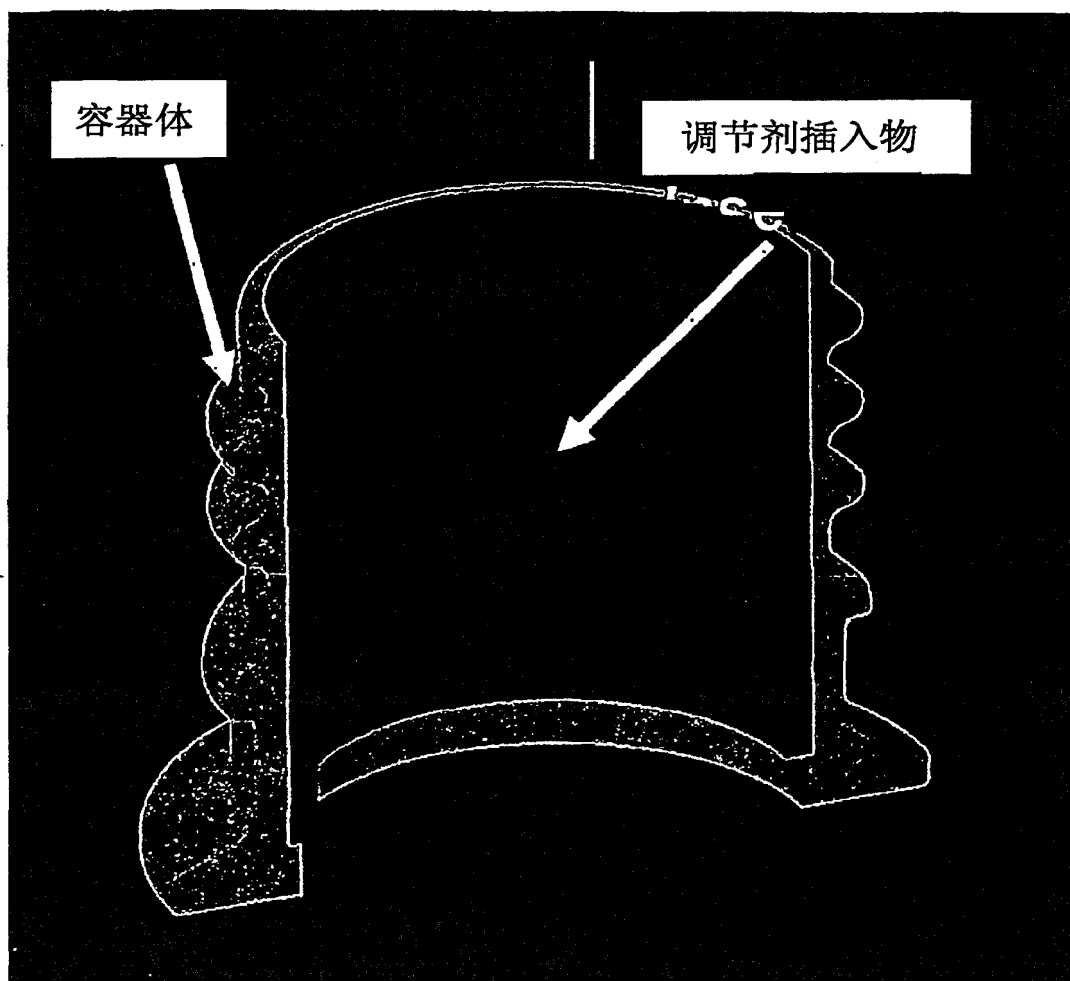


图6

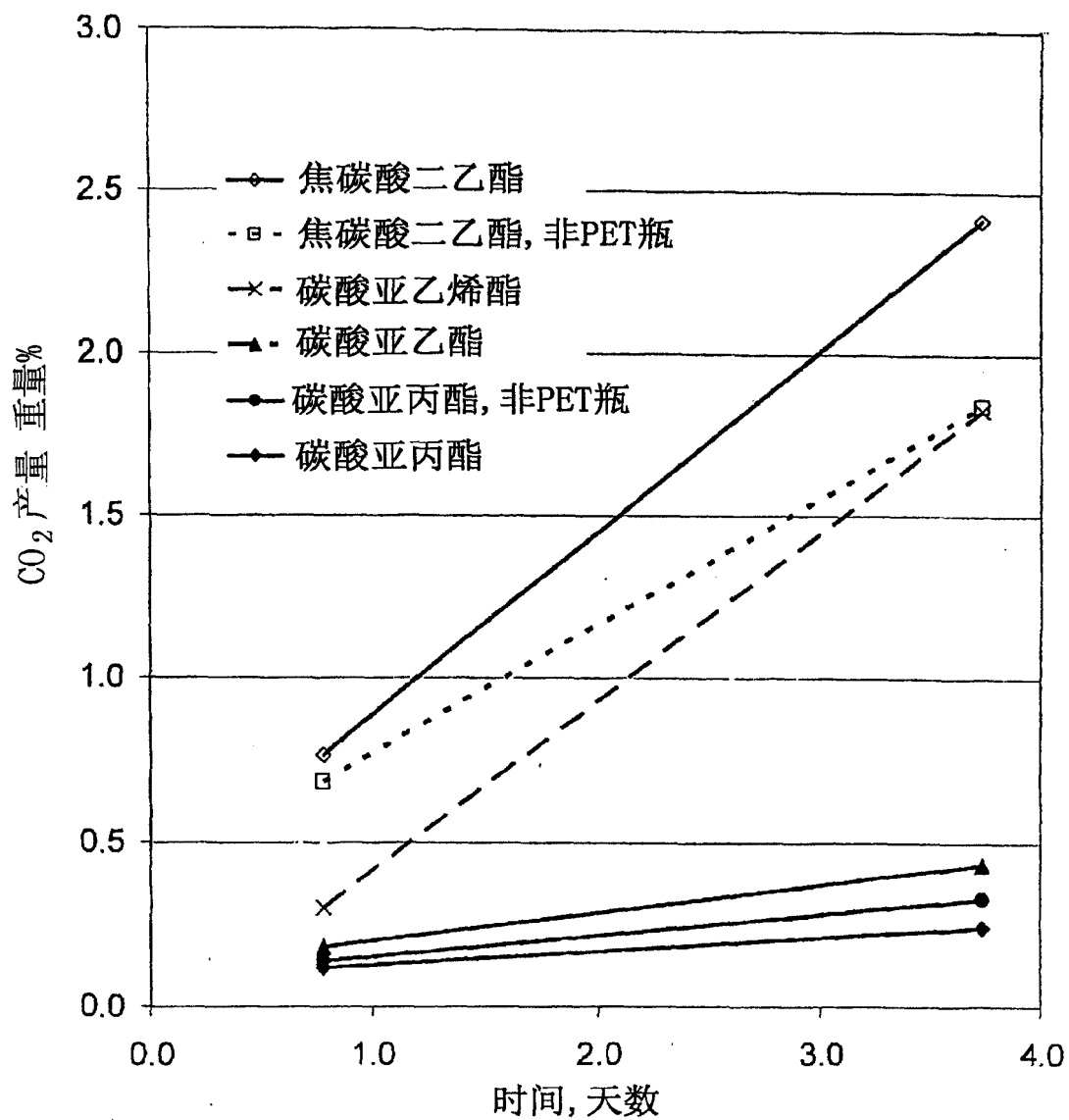
在室温下由水蒸气激活的有机碳酸酯的 CO_2 产量

图7

材料对二氧化碳释放速率的影响

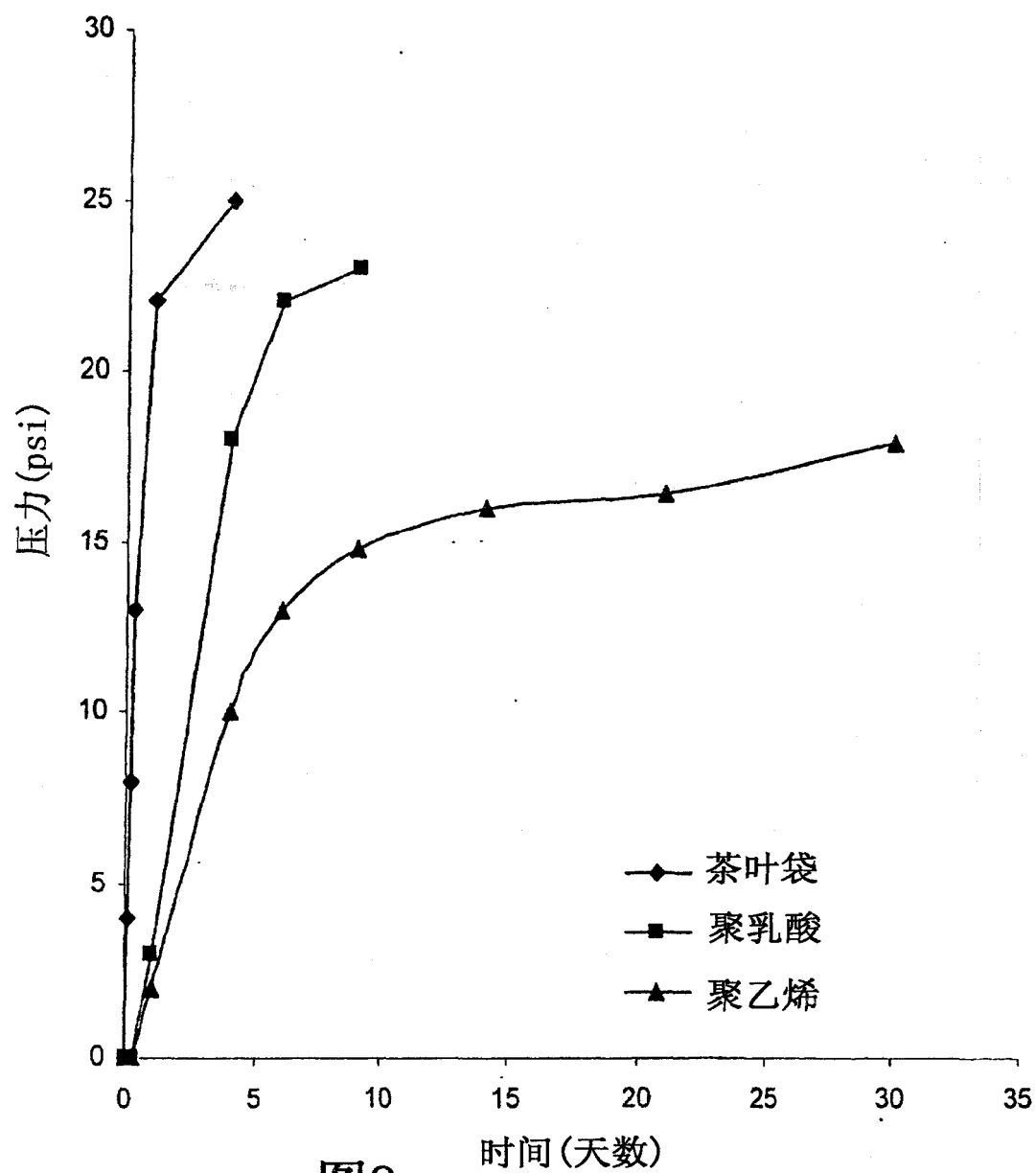


图8

碳酸氢化物填充的杯子对瓶内压力的影响

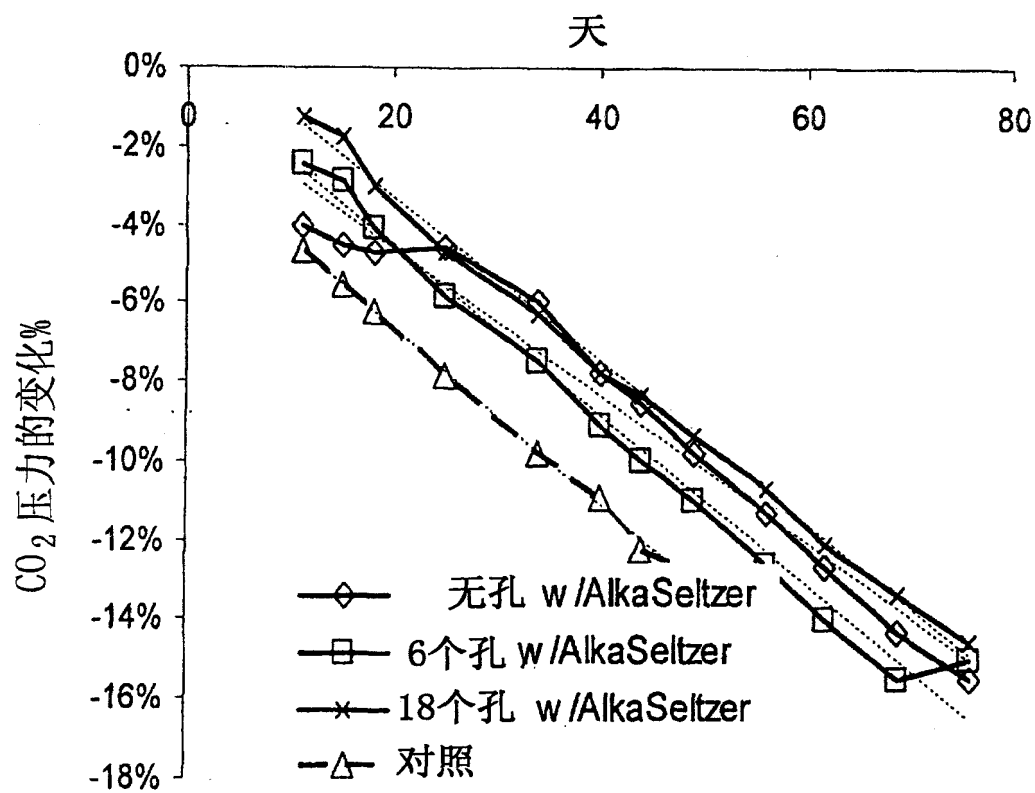


图9

