

公告本

申請日期	85. 12. 16.
案 號	85115533
類 別	B32B 3/2, B65B 55/10, 15/16

A4
C4

486427

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	具低移動之除氧組合物
	英 文	OXYGEN SCAVENGING COMPOSITIONS WITH LOW MIGRATION
二、發明 創作人	姓 名	1. 辛希亞 路易斯 艾伯勒 2. 湯瑪斯 安德魯 布林卡
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1. 美國瑪利蘭州紐瑪奇市史瓦爾路6235號 2. 美國瑪利蘭州哥倫比亞市威福拉普11604號
	代 表 人 姓 名	布萊恩·阿·史考特

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申請專利，申請日期 1995.12.15. 案號 08/573,338 ， ☐有 ☒無主張優先權
08/573,335 無主張優先權
08/573,086 無主張優先權
1996.12.3. P91521 (08/1753,990) 有主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係共同審理之申請案序號第08/573,335號(1995年12月15日提出申請)、U.S.序號第08/573,086號(1995年12月15日提出申請)及序號第08/573,338號(1995年12月15日提出申請)等之部份接續申請案。將每一個上述申請案的發明併入本文以供參考與本發明不一致之範圍。

發明背景

本發明係關於除氧組合物、含該除氧組合物之聚合組合物及進一步係關於包括這些聚合組合物之中間成形結構，例如，膜、塗層、立體固體、纖維、織物等，並關於分別併入或應用這些組合物或結構之成形產物，例如，容器，具有併入為一部份或附加於容器結構之本發明組合物。

除氧組合物包括載體，其包括(a)非聚合除氧劑及(b)非水溶性除氧催化劑，其對有機物之親和性比水高。更特定言之，催化劑係由非水溶性過渡金屬化合物組成的。本發明的除氧組合物提供自容器表面有效的氧吸收作用，對容納在其中的包裝物之色彩、味道及氣味有負面影響。

為了增加保存性，標準的方式是將食品及其它物質包裝在通常含有隔離層之層合包裝物，即該層對氧氣具有低透氣性。紙張狀物質可是薄的，甚至可將經包裝之物質包裹在其中，或可以有足夠的厚度形成具備蓋子或其它各別外圍之容器本體。聚合的紙張狀物質可以構成大部份或全部容器曝露之內表面積。

已知包括在紙張狀物質中的除氧劑。除氧劑會與陷入包裝中或透入包裝中的氧反應。例如，在美國專利申請案第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (2)

4,536,409號及第4,702,966號中的說明與在這些文獻中討論的先前技藝。例如，美國專利申請案第4,536,409號說明以這類紙張狀物質形成的圓筒狀容器及提供金屬蓋。

當容器係由玻璃或金屬實體構成及配備密封的金屬封口時，則理論上不可能使氧經由實體或封口透過，因為構成實體及封口之物質具有不透氣性。根據實際的物體，金屬罐可確實防止氧氣進入。但是，經由位於容器本體與其蓋子之間的襯墊或類似物之擴散可能造成部份的氧氣進入。經由長久的確認，在利用這些熟知型態的容器貯存氧敏感性物質時，則經貯存之物質的貯存壽命非常有限。包裝物之品質傾向於過期腐敗，部份原因典型是經溶解之氧氣自填裝包裝物時即存在於包裝中；而部份原因是在貯存期間造成氧氣進入。

當容器是罐頭形狀時，則在許多實例中的罐頭端或其它封口包括企圖分別推或拉之推或拉組份，以便於允許取出容器中的流體或其它物質，不必除去容器的整個封口。常以封口嵌板中不連續線或虛設線界定這些拉或推組份。在這些不連續線或虛設線上可能引起的問題包括氧氣會透過容器的風險及在虛設線上或不連續線上正常的保護性漆層破裂之處有金屬腐蝕的風險。

可能非常希望能夠明顯地改進貯存壽命，同時持續利用熟知的物質供形成容器本體、容器封口及可適用介於本體與封口之間的襯墊。

已提出各種為此目的的除氧劑型態。例如，熟知包裝在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (3)

香袋中應用於脫水食品之鐵粉。參考三菱氣體化學公司以"抗老性-在食品保存作用中的新紀元"為標題之文獻(日期不詳)。但是,這些物質需要加入水溶性鹽類,以增加除氧速度,並且鹽及鐵在濕氣的存在下傾向於移動成液體,產生臭味。同樣地,頒予斐瑞爾(Farrell)等人的美國專利申請案第4,536,409號建議以亞硫酸鉀為清除劑會具有類似的結果。頒予思必爾(Speer)等人的美國專利申請案第5,211,875號揭示在包裝膜中使用不飽和烴為除氧劑。

在本技藝中已知抗壞血酸鹽化合物(抗壞血酸,其鹽類,光學異構物及其衍生物)與亞硫酸鹽等可以分子氧氧化,並因此可以當成除氧劑配方之組份,例如,當成封口化合物之組份。例如,頒予候菲爾德(Hofeldt)等人的美國專利申請案第5,075,362號揭示在容器封口利用壞血酸鹽為除氧劑。

頒予葛瑞夫(Graf)的美國專利申請案第5,284,871號係關於利用以還原劑與經溶解之銅物體溶液製成的除氧劑組合物互溶在食品、化妝品及藥品中。在該實例中係使用抗壞血酸銅(II)。以該文獻指導大部份的還原劑需要以過渡金屬在適合的速度下催化氧氣的吸收作用(第3段,第32-38行)。然而,該文獻指出在食品中需要相對大量的 Cu^{2+} (~5 ppm)以達到有效的清除性,但是,其指出在食品中少量的 Cu^{2+} 及氧氣將造成食品腐敗。為了避免腐敗,則有必要減少上空 O_2 或以惰性氣體部份沖洗容器(第5段,第32-39行)。

一篇由E.葛瑞夫在農業食品化學雜誌第42冊的1616-1619頁(1994年)中發表的"抗壞血酸銅(II):一種新穎的食品保存

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (4)

系統"報導證實以葡糖酸銅為理想的原料。

在科學文獻中(參考"含除氧化合物之聚合物組合物", Teumac, F. N.等人在1991年5月1日提出申請及在1991年11月4日公佈的WO 91/17044)也熟知利用催化劑可以明顯地增加抗壞血酸鹽化合物之氧化速度。適用於抗壞血酸及其衍生物的典型的氧化催化劑是水溶性過渡金屬鹽類。當這些催化劑與抗壞血酸鹽化合物在聚合介質中結合時,例如,PVC封口配方,則其具有催化抗壞血酸鹽化合物氧化作用的效力,並增加抗壞血酸鹽之除氧速度。

在每一個以上揭示利用抗壞血酸鹽系統或亞硫酸鹽之文獻中,除氧系統係利用活性清除劑,並且如果必要,催化劑將具有高度水溶性。已將其視為試劑的一項重要的特性,提供有效的除氧系統,其係根據溶解在水中的試劑及氧氣(來自食品成份及/或陷入上空間之大氣濕氣)全部會在均勻的水相中互相作用之理論。因此,試劑及催化劑的高度水溶性已被視為必要的,以增加該相互作用及提供適合於商業應用的有效力系統。

但是,已發現水溶性物質(尤指催化劑)傾向於自聚合基質移動,容納其中的物質會對具有這些物質的容器內之內容物(尤指食品產物)造成不希望的效果。因此,在使用這些高度水溶性物質時,將會減少或消除內容物因為氧化作用之降解作用,但是內容物(尤指如果具有水為組份時)傾向於褪色、無味或變臭。

非常希望提供適合於包裝應用的有效力除氧系統,其具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (5)

有良好的氧氣吸收能力及不會浸出對包裝物的色彩、味道或氣味有相反影響之系統。

更希望提供改良性容器，將本發明的除氧組合物併入為容器外表面的一部份，以提供有效的除氧性，不會對包裝物的色彩、味道或氣味有相反的影響。

本發明的概述

本發明係專注於能夠提供良好的氧氣吸收能力之除氧組合物，但不會對包裝在具有該組合物為其一部份的容器內之物質的色彩、味道或氣味有相反的影響。本發明的除氧組合物是由具有抗壞血酸鹽化合物之聚合基質與分布在基質中之實質上不溶於水之過渡金屬有機化合物所組成的。

在本發明的一個觀點中，其係提供由至少一種非聚合除氧物及至少一種有利於催化氧氣與除氧物反應的實質上非水溶性之過渡金屬化合物所組成之除氧組合物。在本發明較佳的具體實施例中，除氧組合物是由至少一種非水溶性之除氧物及至少一種非水溶性之過渡金屬化合物組成的。

在本發明的另一個觀點中，其係提供由具有上述除氧組合物併入其中的聚合基質組成的聚合組合物。

在本發明進一步的觀點中，其係提供包含或衍生自上述聚合組合物之成形結構。

圖形的簡要說明

圖1是封口的除氧能力與速度對時間的總括圖表，以巴氏殺菌開始。

詳細說明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (6)

本發明係專注於一種由載體組成的除氧組合物，該載體具有以特定的除氧化合物與分布在該載體中之實質上非水溶性之過渡金屬化合物之結合物，如以下詳細的說明。

載體可以是聚合基質(較佳)，其中有實質上均勻分布的除氧化合物及過渡金屬化合物，或是具有除氧化合物及過渡金屬化合物沉積在其上或其中的膜或墊子(織造或未織造)，或是包括除氧化合物及過渡金屬化合物之濕氣可透過之小囊或香袋，或是具有除氧化合物及分布於其中之過渡金屬化合物之多孔性陶瓷基質。

本發明更提供一種改進的容器，供包裝物質，如食品及飲料等之類，其容易感受到氧化降解作用。以本發明改進的容器具有以本發明的除氧組合物為容器表面的一部份，並能夠維持產品的品質及加強包裝物之貯存壽命，不會對包裝物的色彩、味道或氣味有相反的影響。

先前已認為有必要使除氧系統的組份全部具有高水溶性，以便於提供在均勻的水相中的除氧劑、其催化劑及(在水中吸收的)氧氣之間互相作用，並藉以提供希望有效的氧氣吸收作用。目前已意外發現以利用實質上不溶於水的過渡金屬化合物為催化劑組份之本發明的除氧組合物可提供高氧氣吸收作用。在本發明較佳的具體實施例中，本發明的除氧組合物利用實質上非水溶性之除氧化合物為除氧劑及不溶於水的過渡金屬化合物為催化劑組份。已意外發現本發明的清除劑組合物會提供高氧氣吸收作用，不會對具有該組合物為其成份之容器內之物品的色彩、味道或氣味有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

相反的影響。

在本發明的一個具體實施例中，本發明組合物之載體包含聚合基質物，即該聚合物將形成具有分布在其中的除氧劑及本發明的過渡金屬化合物之固化沉積物之基質。聚合基質物將選自天然的組合物(分散劑、乳膠、塑性溶膠、乾互溶物、溶液或熔化物)，並以熟知的方式利用其為容器的一部份。

聚合基質物可選自至少一個可形成固體或半固體基質之聚合物。聚合基質物可衍生自各種可取自各種整體物理組態之聚合物，如分散劑、乳膠、塑性溶膠、乾互溶物、溶液、或熔化物(例如，熱塑性可熔融聚合物)。經選擇與除氧劑及催化劑摻合之聚合物的特殊物理組態將依據最後形成或併入的本發明組合物之最終結構有關。聚合基質物係衍生自可具有熱塑性或熱固性之聚合物型態。

以本發明為目的之聚合物基質提供的主要作用是當成適用於除氧組合物之載體(一種在正常的包裝溫度條件下具有安定性及不會使活化物之除氧能力去活化之物質)；當成膠囊劑，以防止清除劑成為密封容器的一部份之前會與濕氣實際接觸；並提供多孔性路徑，供濕氣與氧氣進入及與清除劑接觸，以引起除氧劑的活化作用。聚合物的範圍通常可以非常廣泛。但是，也可以選擇以聚合物基質執行另外的作用，將根據在最後成為或併入的結構所提供的物理組態而定。因此，最終所選擇的特殊聚合物或聚合物混合物將由最後運用其除氧效果之應用而定。

五、發明說明 (8)

因此，可以衍生聚合基質之適當的聚合物包括乙烯基聚合物、聚醚、聚酯、聚醯胺、酚-甲醛濃縮聚合物、聚矽氧烷、環氧化物、離子聚合物、聚胺基甲酸酯及天然形成的聚合物，如纖維質素類、丹寧類、多糖類及澱粉等。

在美國專利申請案第4,360,120號、美國專利申請案第4,368,828號及歐洲專利申請案第0182674號中說明適合當成乳膠組合物之聚合基質組份使用的物質(例如，適用於罐頭端)。當組合物是有機溶液或水狀分散液時，則在美國專利申請案第4,360,120號、美國專利申請案第4,368,828號及德國專利申請案第2,084,601號中說明適用於聚合物。適合在熱塑性組合物中使用的物質包括在美國專利申請案第4,619,848號、美國專利申請案第4,529,740號、美國專利申請案第5,014,447號、美國專利申請案第4,698,469號、德國專利申請案第1,112,023號、德國專利申請案第1,112,024號及歐洲專利申請案第129309號中提出之物質。將上述每一個文獻之技術併入本文以供參考。

特定言之，聚合物通常可以選自聚烯烴，例如，聚乙烯、聚丙烯、乙烯/丙烯共聚物、酸性改良之乙烯/丙烯共聚物、聚丁二烯、丁基橡膠、苯乙烯/丁二烯橡膠、羧基化苯乙烯/丁二烯、聚異戊二烯、苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸酯及乙烯/(甲基)丙烯酸酯共聚物(例如，乙烯/丙烯酸丁酯或乙烯/甲基丙烯酸丁酯)、乙烯/乙醇共聚物、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

氯乙烯均聚物及共聚物、苯乙烯/丙烯酸系聚合物、聚醯胺、醋酸乙烯酯聚合物及一或數個上述之摻入合。已發現適合於形成本發明組合物之聚乙烯包括高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、線性低密度聚乙烯(LLDPE)、超低密度聚乙烯(ULDPE)等及以乙烯與一或數個其它的低碳烯鏈(例如，辛烯)形成的共聚物等。

在本具體實施例中，根據本發明特別佳的組合物是以聚乙烯或聚乙烯共聚物(如舉例的乙烯/醋酸乙烯酯等)或聚乙烯摻入合(如舉例的HDPE與丁基橡膠之摻入合)、聚乙烯及乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、與聚乙烯及乙烯/丁二酸/苯乙烯嵌段聚合等形成的熱塑性組合物。如果有使用，則聚乙烯是以低密度聚乙烯較佳，並且可以是支化或線性之非常低或超低密度聚乙烯。如果有使用，則乙烯/醋酸乙烯酯共聚物是以具有3至5為範圍之熔融指數較佳，以5至10較佳，並且通常包括5至40%之醋酸乙烯酯，以5至30%較佳。

再者，可利用塑性溶膠或聚合物之乾互溶物與有機溶劑或增塑劑結合以形成聚合物基質。當組合物是塑性溶膠時，則適用的物質包括氯乙烯均聚物及共聚物。取代製備這些組合物為真正的塑性溶膠，可將其當成聚合物與增塑劑之乾互溶物供應。存在於乙烯基樹脂中的增塑劑比例可以是任何熟知的比例，以每100份重量的乙烯基樹脂計具有從30至150份重量之增塑劑為代表。

本發明組合物之聚合物基質可選自那些用以在至少一部份包裝外表面(例如，硬質容器，如罐頭、罐頭蓋或箱等之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (10)

類)上形成塗層之物質。聚合物基質可選自常被視為環氧化物、酚系、硝基纖維基及聚胺基甲酸酯等之聚合物分類。

本組合物之聚合基質更包括熟知的增塑劑，包括鄰苯二酸鹽、己二酸鹽、乙二醇、檸檬酸鹽及環氧化油等之類。實例包括舉例的鄰苯二酸二辛酯、鄰苯二酸二異辛酯或鄰苯二酸二異癸酯，彼等可輕易取得。其它適合的增塑劑是鄰苯二酸丁苄酯、檸檬酸乙醯基三丁酯、磷酸乙基二苯酯及鄰苯二酸二異丁酯。一個特別適合與氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物樹脂使用的增塑劑結合物是鄰苯二酸二異癸酯與鄰苯二酸二異辛酯以重量比約7-8 :-1之混合物。

本發明組合物之聚合基質可以包括填料、潤滑輔助劑、加工輔助劑、顏料、安定劑、抗氧化劑、膠黏樹脂、成泡劑及其它以熟知量之加成物，根據組合物的本性及其最後用途而定。如果組合物是熱塑性組合物，則這些加成物的總量通常低於以組合物總重量為基礎的10%，以低於3%最佳，但是當組合物是塑性溶膠、分散物、有機溶液或乳膠時，則以聚合物為基礎之加成物的總量可以比較高。例如，可併入大量的填料。當併入抗氧化劑時，則其應該以能夠安定聚合組合物對抗降解的量存在，因為在作用期間會形成自由基。但是，抗氧化劑量應夠低至足以允許組合物的除氧組份與分子氧會有效反應。特殊的量應根據所使用的抗氧化劑而定，並可以少許的實驗決定。

可將利用聚合物基質為其載體之本發明組合物調配成任何熟知的形狀，如熔化物、塑性溶膠、有機溶液、乾摻入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

合、乳膠或分散物。除了除氧劑及催化劑之外，組合物主要的成份正常係以那些熟知就本計劃目的而存在的成份為代表。為了避免在組合物中的清除劑過早開始反應，則應該是以非水狀總組合物較佳。可選擇將清除劑包覆或以一些其它方式避免其與形成本發明組合物所使用的水接觸。

以下說明的第二、第三及第四個具體實施例之載體特別適合與非水溶性之除氧劑及非水溶性之過渡金屬化合物使用，如以下的說明。

在本發明組合物載體的第二個具體實施例中，載體具有膜或纖維狀墊子(織造或未織造)的形狀，以其攜帶存在的除氧劑及下文說明的催化劑。載體可以能夠形成膜之聚合物構成的，並在其表面上沉積存在的除氧劑。可以本發明的除氧劑塗覆在膜表面上，即在聚合物中形成除氧劑粉末懸浮液或分散液，並以熟知的方式(如噴霧或刮塗應用或其它等)將懸浮液或分散液直接沉積在載體膜的表面上。載體膜特殊的性質將根據其被使用的用途及使除氧劑黏附在所形成的載體表面上與實質上維持其在使用期間的完整性之能力而定。

可選擇載體具有纖維狀墊子(織造或未織造)的形狀。可將除氧劑及催化劑容納在墊子結構的空隙內。可以任何適合的物質或合成纖維構形成墊子之纖維，如棉、玻璃、耐龍、聚乙烯、及乙烯與一或數種乙烯化不飽和單體之共聚物、聚丙烯及丙烯與一或數種乙烯化不飽和單體之共聚物等。載體墊子特殊的性質將根據其被使用的用途及以墊

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

子維持除氧劑物質在使用期間會在墊子的空隙內之能力而定。可以任何方式將清除劑沉積在墊子結構中，如將墊子漬在清除劑的分散液或懸浮液中及接著除去墊子的液體。

在第三個具體實施例中，可將以下文說明的本發明除氧劑及催化劑保留在載體中，該載體具有小囊或香袋之形狀，其具有適合的尺寸供插入其中具有氧敏感性物質之容器中。小囊或香袋應該具有足夠的小孔，以允許濕氣及氧氣在室溫條件下穿過形成物質之小囊或香袋。本發明的除氧劑物質以具有微粒形狀較佳，其具有足夠的微粒尺寸，以允許香料結構(例如，孔尺寸直徑、孔結構)將除氧劑保留在其中。可以天然或合成的物質以熟知的包裝技術形成小囊或香袋，如紙、棉布及聚合物膜等。

第四個具體實施例是利用具有多孔性無機物之載體，如未燒過的陶瓷，其具有下文說明的除氧劑分布其中。可將無機陶瓷形成任何希望的形狀(例如，球狀及立方體等)及適合於插入具有氧敏感性物質之容器中的尺寸。有用的陶瓷包括黏土，如與水鋁石、三水鋁礦及鋁土礦一起的那些具有高嶺土、蒙脫石或illite之黏土。黏土進一步包括二氧化矽，如石英、鱗石英、cristabalite及矽藻土等。

本發明的一個基本特性是本發明組合物包括一種除氧劑，即可以與氣態氧反應之還原劑。以在濕氣存在下的反應中會與氣態氧反應的還原劑是較佳的除氧劑。總組合物應該是非水狀(即無水溶液、塑性溶劑或熱塑性熔化物)或包括具有膠囊形狀之清除劑，以便於在容器中起活化作用之

五、發明說明 (13)

前，先引發在組合物中清除劑的反應。可選擇在使用水形成或處理本發明組合物時，可將本發明組合物包覆或以一些其它方式避免在使用時會與水接觸。

已發現適合提供本發明有效的除氧組合物之除氧劑是抗壞血酸鹽或異抗壞血酸鹽(成為自由酸、鹽類及衍生物)、鹼金屬、鹼土金屬或亞硫酸銨鹽類或其混合物。最佳的除氧劑是非水溶之抗壞血酸鹽類。

利用抗壞血酸鹽或異抗壞血酸鹽化合物或其混合物形成本發明的除氧組合物較佳。將成為離子金屬鹽，如鹼金屬或鹼土金屬鹽，或成為有機酸鹽(酯化在抗壞血酸的第5或6位置上之羥基)或其它衍生之抗壞血酸鹽[例如，以第5或第6羥基與有機化合物反應以提供未經取代或經取代之(羧基、羧基、羥基、醚)支鏈基(等)]之抗壞血酸鹽或異抗壞血酸鹽引入組合物中較佳。可以其它已知的還原劑當成例如第二個抗壞血酸鹽或異抗壞血酸鹽、丹寧酸及亞硫酸鹽等以補足除氧劑抗壞血酸鹽或異抗壞血酸鹽組份。以抗壞血酸鹽及/或異抗壞血酸鹽是唯一的除氧劑或至少是除氧劑混合物主要的清除劑較佳。"抗壞血酸鹽"術語在本文及附加之申請專利範圍中係指以自由酸、其鹽類、其酯衍生物及其它能提供抗壞血酸鹽與氧氣在還原氧化條件下反應之衍生物等表示之抗壞血酸或異抗壞血酸。

可利用鹼金屬、鹼土金屬、過渡金屬或銨陽離子之亞硫酸鹽或該鹽類的混合物形成除氧組合物。可利用亞硫酸鹽為唯一的除氧劑或至少一個抗壞血酸鹽結合使用較佳。在

五、發明說明 (14)

使用混合物時，使抗壞血酸鹽是本發明組合物主要的清除劑較佳。

在較佳的具體實施例中，除氧劑可選自不溶於水的抗壞血酸鹽化合物、非水溶性之亞硫酸鹽及其混合物。非水溶性之亞硫酸鹽是舉例的鹼土金屬與過渡金屬亞硫酸鹽。下文將說明非水溶性之抗壞血酸鹽。除氧劑可以具有任何程度的非水溶性。水溶性越低，則試劑越理想。例如，在25℃下，試劑可以在每100毫升的水中具有小於10公克之水溶性，以小於4公克較佳，以小於1公克更佳，並以小於0.1公克最佳。

本發明組合物最佳的除氧劑係選自有限制或不具水溶性之抗壞血酸鹽化合物。將成鹼土金屬鹽，或成為脂肪酸或其它有機酸酯(酯化在抗壞血酸的或第5，或第6，或同時兩個位置上之羥基)之抗壞血酸鹽及異抗壞血酸鹽引入組合物中。可以其它已知的還原劑當成例如第二個抗壞血酸鹽或異抗壞血酸鹽、丹寧酸及亞硫酸鹽等以補足除氧劑抗壞血酸鹽組份。

本發明的抗壞血酸鹽以實質上非水溶性之鹽類(如舉例的鹼土金屬鹽，如抗壞血酸鈣)形式引入上述的聚合基質中較佳。抗壞血酸鹽也可以是C₆-C₂₂脂肪酸酯或二酯之形式，其可以是完全飽和或在具有較佳的C₁₀-C₂₂脂肪酸酯之羥鏈中包括不飽和性。抗壞血酸鹽酯可以是舉例的抗壞血酸基月桂酸酯、抗壞血酸基肉豆蔻酸酯、抗壞血酸基棕櫚酸酯及抗壞血酸基硬脂酸酯等。以飽和酸酯較佳，並以抗壞血

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

酸基肉豆蔻酸酯最佳。

本發明組合物的第三個組份是有限制或不具水溶性之氧化催化劑。根據在上文的背景段落中的說明，先前已使用過催化系統。但是，那些催化劑具有高度的水溶性，以提供均勻的水系統供發生氧化作用。

已意外發現利用實質上非水溶性之有機或無機過渡金屬化合物可提供有效的除氧組合物：即其具有高度的疏水性，並在載體是聚合物基質時，其對組合物之有機聚合物基質具有高親和性。非水溶性之無機過渡金屬化合物可以具有鹽或化合物的形式，其中過渡金屬係以離子或共價鍵與其它元素或基團結合。

非水溶性之有機過渡金屬化合物可以具有螯合劑、複合劑或有機羧酸鹽的形狀。在25°C下，催化劑在每100毫升的水中應該具有小於4公克之非水溶性，以小於2公克較佳，更以小於1公克更佳，並以小於0.1公克最佳。非常希望具有實質上完全的非水溶性。

過渡金屬化合物是具有在最高氧化狀態下的過渡金屬之化合物較佳。在本文及附加的申請專利範圍使用的"化合物"術語是指該物質具有較高活性價狀態之過渡金屬較佳及將該物質限定成具有鹽、複合物或其它形狀之抗衡部份，以提供安定物質。過渡金屬是在週期表中自鈦至鋅之系列金屬(即Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及Zn)。以那些銅化合物較佳，並以具有銅化合物之鐵最佳。雖然這些催化劑具有低的傾向自載體移動至被視為發生氧化作用之水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (16)

相中，尤指容納該催化劑之聚合基質，已意外發現本發明的除氧組合物提供比利用水溶性催化劑之典型的系統更可比較或具有更佳的性能。

其它提供適用於催化劑之過渡金屬化合物包括負載過渡金屬離子之沸石。已知其中金屬是在零氧化狀態下之負載金屬之沸石可以具有主要的除氧劑作用(參考共同審核的專利申請案之備審案件第8347號，同一天提出申請的)及至少部份相同的金屬在其它的氧化狀態下不會清除氧氣。但是，已發現可以使用具有較高價狀態之負載金屬離子之沸石催化另一個主要的除氧劑之除氧活性(參考以下實例1及6之樣品4、69及70)。

較佳的過渡金屬化合物是具有 C_2 - C_{20} 等碳鏈長之單-及二-羧酸金屬鹽類。碳鏈可以是脂肪族或芳族、經取代或未經取代的，並可能包括不飽和性及可能是脂肪酸。這些鹽類在室溫下的水中具有低至沒有任何溶解性。脂肪族單羧酸之實例包括醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕櫚酸、硬脂酸及十九酸等；脂肪二羧酸之實例包括丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸及癸二酸等；具有不飽和性酸之實例包括氫化山梨酸、山梨酸、丁酸、戊烯二酸、氫化黏康酸及辛烯二酸等；及芳族酸之實例包括苯甲酸等之類。酸可以是直鏈或支化鏈之烴基(典型係具有1至5碳原子或芳族之脂肪族)取代。酸可以具有其它如本技藝中的那些熟練者熟知的取代基，其不影響包含在生成包裝容器中涵蓋之物質。在使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

用"脂肪酸"術語時，其係為方便而使用，並不是企圖表示其必須衍生自天然來源，因為其可以合成製造。該術語是指高碳單酸，以具有位於末端之羧酸較佳。贊本文使用的"煙基"術語包括實質上的煙基及純煙基。這些當成實質上煙基之基團說明是指其不包括任何會明顯影響與以下說明的彼等用途有關的基團特徵或特性之非煙基取代物或非碳原子。

因此，本發明的除氧組合物需要以非水溶性過渡金屬化合物結合選自抗壞血酸鹽化合物、亞硫酸鹽或其混合物之除氧劑。根據以上的說明，催化劑是以有機過渡金屬化合物較佳。進一步根據以上的說明，除氧劑以選自實質上非水溶性之抗壞血酸鹽化合物或亞硫酸鹽較佳。因此，較佳的除氧劑與催化劑的結合是使除氧劑及催化劑同時非水溶性，並以非水溶性抗壞血酸鹽及有機過渡金屬化合物構成最佳的組合物。以銅是較佳的過渡金屬，並以具有銅的鐵最佳。根據以上的說明，試劑及催化劑是在載體中，以聚合基質較佳。

已意外發現本發明的除氧組合物提供比利用水溶性催化劑之典型的系統更可比較或具有更佳的性能，雖然這些催化劑具有低的傾向自容納其之聚合基質移動至被視為發生氧化作用之水相中。

除氧劑可以範圍廣泛的量存在，依據使用本發明組合物的特殊應用而定。正常應該以組合物的聚合基質為基礎至少約0.1重量%的量存在。根據以下的實例說明，當除氧劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

在本發明的組合物中時，則以從0.1至90重量%的量可提供有效的除氧性，以從1至60重量%較佳，並以2-60重量%最佳。

清除劑的量係根據應用型態而定。在將清除劑併入襯墊中時，則量正常係以聚合基質物之重量為基礎至少0.1重量%，通常是至少1%，並以2%較佳。通常沒有必要有超過20%以上的量，並常以4%-10%為適當的最大量。以可替換的方式表示，每一個容器典型係以0.001至2公克為範圍之清除劑量，常以0.02至0.1公克為範圍。

當組合物具有膜、塗層、墊子、小囊或香料的形狀時，則存在的除氧劑量應該會有效地清除在為適當的內容物提供之容器所涵蓋之貯存期間的氧氣。每一個正常尺寸之容器正常係具有範圍從0.01至2公克之除氧劑量。

在應用於封口中間嵌板之塑性溶膠、天然漆或熱熔化物之實例中，基質不會另外當成襯墊，清除劑塗層量可以更高。例如，可以使用20重量%至60%之塗層，或在一些實例中高至90%。

上述的催化劑在本發明組合物的存在量應該使抗壞血酸鹽對過渡金屬具有從約3000:1至20:1之莫耳比，以具有從2000:1至20:1較佳，並以從1000:1至100:1最佳。在特定的應用中，該比例可能是較高或較低，以便於提供有效的除氧性。

藉由本發明，以降低氧降解作用的程度有可能顯著地延長在密封容器中氧氣敏感性物質之產品品質或貯存壽命。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

將清除劑維持完全插入本發明的組合物中，直到其被容納在密封的容器中。根據以上的說明，整個組合物以不含水較佳，並且聚合基質也以不含水較佳。因此，聚合基質實質上會避免清除劑在正常的大氣條件下免於濕氣。將組合物曝露在正常存在於密封容器內之高濕度下會造成濕氣足以穿透成為容器一部份的組合物中，引發滿意的清除程度，並造成改進包裝物之貯存壽命。但是，以加熱在密閉容器中之組合物可進一步加速清除反應，造成增加濕氣的穿透。因此，清除劑是一種維持其完完插入載體中之物質較佳，直到在濕氣的存在下加熱加速清除反應為止。

例如，在以水為主之填充物填入利用本發明之組合物及將其密封之後，則以巴氏殺菌作用(以 50° 至 100°C 為代表)或消毒殺菌作用(以 100° 至 150°C 為代表)加速本發明組合物之清除反應。出現該連鎖反應是由於組合物之故，在加熱時，允許濕氣穿透至組合物中，並陷入組合物中，藉以攜帶清除劑與足夠的水接觸，允許其與氧氣反應。在填入該氧氣時或實質上自周圍大氣進入容器之該氧氣，其可以經由組合物或自陷入容器內之氧氣穿透。

可要求在組合物中加入一種物質，例如，界面活性劑，如十二烷基苯磺酸鈉，其可以增加組合物對水的穿透性，並且適當的界面活性劑量(如該實例)係介於0.1至1.0重量%。

可將本發明組合物當成包裝容器的一部份使用，以提供包裝在其中的物質之安定性，不會損及物質的味道、香味或氣味。應該將本發明的組合物曝露在任何形狀(如在全部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (20)

或部份容器本體或封口裝置(例如，封蓋、罐頭端)之內表面上之塗層)生成之密封容器的內部環境中。

本發明可以當成在容器封口上之中央嵌板使用。這樣的封口可以是一種套蓋、罐頭端、封蓋柄或膜。本發明也包括具有以這樣的組合物在封口上形成的固態附著物容器封口，並位於密封的封口周圍或在封口的虛設線上。固態附著物可以是沉積在封口周圍及以組合物形成的襯墊。或除了這樣的襯墊之附著物之外，可取代將組合物沉積在封口的內表面上，在該位置上有圍繞在推或拉組件之不連續或虛設的線，供打開以封口密封之容器。根據習知，封口只佔據密閉容器一小部份曝露的表面積，常小於25%的表面積。因此，相對於容器的區域，固態附著物的區域可能非常小。雖然如此，本發明可提供經高度改進之貯存安定性。

本發明也包括以這些封口密封經填充式容器。該密封容器包含容器本體、裝在其上的封口及容納在容器本體之內的填充物。容器本體以玻璃或金屬較佳。封口以金屬較佳。

填充物可以是任何飲料、食品或其它貯存在容器內之物質，但是在填充物是其貯存壽命或產品品質正常會因為在貯存期間的氧氣進入或污染而受到限制之物質時，則本發明特別具有價值。容器本體可能是罐頭，通常是金屬的，其中此例之封口是罐頭端。通常整個封口是金屬或聚合物，但是封口的嵌板可以包括或是金屬，或是聚合物之可移動組件。

取代罐頭本體，容器本體可能是瓶子或甕，其中此例之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

五、發明說明 (21)

封口是封套。瓶子或甕以玻璃較佳，但也可以是非常低透氧性之聚合物。封套可以是聚合物，如聚丙烯，其可包括隔離層。通常封套係以金屬構成的，並可能包括金屬或聚合物之推或拉組件。封套可以是帽頂封套(如撬開或扭斷的帽頂、扭轉的封套、有手把的封套、壓轉/扭斷的封套或壓轉/撬開的封套、螺旋轉的封套、滾動的金屬封套、連續的螺紋狀封套或任何其它熟知的金屬封套或聚合封套形狀，適合於密閉瓶子或甕。

通常在容器本體與封口之間提供襯墊。可利用該襯墊(使用聚合物基質載體)具備本發明的組合物，或當成襯墊組合物中的互溶物，或當成貼在襯墊上或周圍單獨的組件，但是有可能在封口的任何地方或容器中的任何地方利用本發明的組合物。在該情況下，構成襯墊的組合物可以是任何未經改變熟知的組合物，適合於形成襯墊。

當封口是封套時，則本發明清除劑組合物可以構成整個襯墊或整個襯墊的一部份。這是以直徑小的封套為代表，如那些直徑小於50毫米之封套。關於大直徑封套，則襯墊是似環狀襯墊，並可以形成襯墊之組合物以熟知的方式沉積襯墊。例如，利用成為環狀的液體形狀形成在封套上之似環狀襯墊，並接著根據需要，以乾燥、加熱硬化或以冷卻設定熱塑性之方式將其轉化成固體形狀。可將除氧劑組合物互溶至襯墊物中、沉積在襯墊物上或貼在未以襯墊覆蓋之封套區域(中央嵌板)。就此目的而言，形成襯墊的組合物可以是分散液、乳膠、塑性溶膠、適合的熱塑性組合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

五、發明說明 (22)

物或有機溶液。接著將附帶襯墊之封套壓在填充容器本體之開口端周圍適當的密封面，並以熟知的方式封閉。

如果以熱塑性聚合物基質構成組合物時，則可將其當成低黏度熔化物使用，同時使封套旋轉，以便於使組合物成為環狀，或者可將其當成接著模塑成期望的形狀(時常是具有變厚的似環狀部份之圓盤)之熔化物使用。襯墊可以進一步是預成形的環狀或圓盤狀，將其保留在封套內(例如，以機械或黏合劑方式)。

如果封口是罐頭端，則典型不會在襯墊組合物中使用除氧劑，因為在典型的罐頭接合條件下，在包裝中的襯墊不會曝露在氧氣中。而且，接合對氧氣的進入沒有特別的價值。典型係將成為塑性溶膠或漆層之除氧劑貼在中央嵌板或罐頭中其它的内表面上。

以貼附聚合物基質構成的本發明流體或熔融組合物及其固化在封口上形成在容器封口上之襯墊或塗層特別理想。貼附及固化通常是熟知的方法。容器及罐頭端應該兩者均是金屬或容器本體應該是玻璃及金屬或塑料封口特別理想，因為利用供形成襯墊所定義之組合物然後會出現得到特別好的結果。特定言之，當容器本體是玻璃瓶及封口是金屬封套時，則可獲得極佳的結果。

取代或除了利用以本發明組合物為主之流體或可溶化之聚合物基質供形成襯墊之外，有可能將組合物沉積在封口内表面的任何位置上。可將其貼附成封口嵌板的整個内表面塗層或可將其貼附在只有部份的内表面上。特定言之，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (23)

當嵌板包括一或數個以不連續線或虛設線在嵌板中定義之推或拉組份時，則主要以貼附組合物覆蓋不連續線或虛設線。

例如，一種經常是罐頭端之封口型態，其包括至少一種及時常是兩種推組份，其係經由金屬嵌板的部份實線限定，以至於手指壓力可將嵌板的圓形區域推入容器內，以允許容器的內容物通過。因此，可能有小的推組份允許壓力的釋出及較大的推組份允許液體自容器傾倒。例如，在德國專利申請案第3,639,426號中說明的這種系統。可將本發明沉積成覆蓋虛設線之環輪(或圓盤)。虛設線可能只是在金屬嵌板中虛弱的線，並可能是圍繞推組份之總切口，例如，在德國專利申請案第3,639,426號中的說明，在其中的情況中，推組份通常具有比在以切線限定的嵌板中之開口稍大之區域，並且本發明的組合物接著可形成在推組份與封口嵌板之其餘部份之間的接合。

在所有的實例中，在金屬嵌板內形成推或拉組份之處有一個嚴重的風險，即推或拉組份的形成可能會傷害通常出現在金屬嵌板內表面上之聚合漆層。這可使曝露的金屬腐蝕。根據本發明的說明，將本發明的組合物貼附在容器上可同時抑制金屬容器的腐蝕及改進容器內容物之貯存安定性，以水承載之內容物，如啤酒。

除了使用金屬、玻璃及塑料容器之外，可將組合物應用在卡紙板或疊層容器中，如果汁盒。這種容器是具有內襯之卡紙板箱子或管子。可將本發明組合物排放在沿著在包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (24)

裝封口處或在包裝中任何其它方便的位置之虛設線的卡紙板包裝內襯中或與其層合。

當聚合物基質是熱塑性樹脂時，則進一步可將利用聚合基質載體之組合物化合及擠壓成期望的形狀。例如，可將本發明的組合物形成膜本身或當成膜組合物之組份，可利用其製備可撓性包裝，如袋子，或者可將膜疊層在接著可構成罐頭及封口之金屬原料上。而且，可將組合物容納在可撓性包裝中，如多層膜或疊層或當成熱塑性袋子或蓋子原料上之飾帶、嵌片、標籤或塗層。當本發明的組合物是多層膜的一部份時，則本發明組合物形成的層應該是曝露在生成之可撓性包裝內表面之表面層或應該是以具有多孔性之表面層覆蓋之內層，以允許負荷濕氣之 O_2 穿透至本發明組合物之接觸層中。因此，根據本文及附加之申請專利範圍中使用的"曝置於內大氣"術語係指或直接，或間接將本發明組合物曝置於有內容物之密封容器之內大氣中。

也可以利用本發明組合物與用於藥品及食品之tamper-evident的薄膜結合或成為其一部份。

提供以下以例證為自的之實例，並不表示以其限制在本文附加之申請專利範圍。所有的份量及百分比均以重量表示，除非有其它的指示。

根據以下製備本發明之物質。將PVC塑性溶膠(Darex® CR 3692M)與抗壞血酸鈉粉末及過渡金屬化合物互溶。當塑性溶膠與添加劑均勻混合時，則將膜鑄造成鋁模，並加以加熱熔合形成固態橡膠狀膜組合物。

五、發明說明 (25)

爲了測試製得的膜之除氧能力，將熔合樣品稱重，並放入具有 pH 5.4 之磷酸鹽緩衝液及以真空密封之塑料袋中 (Cryovac® 隔離膜 FS 6055B)。接著將含有樣品的袋子裝配以黏合劑支撐之隔板，以允許將氣體引入袋中及抽取氣體樣品。以 100 毫升的室內氣體 (~20.6% 的氧氣) 注入袋中，將樣品在控制溫度對流的烘箱中以 60-65°C 之巴氏殺菌 45 分鐘。接著將樣品儲存在黑暗中，避免光氧化作用。抽取約 3 毫升的樣品，並接著將其注入 MOCON 型 750 上空間氧氣分析儀以規律的間隔測量上空間氧氣濃度。正常係製備三份樣品，並平均生成之數據。以一段時間改變的氧氣濃度計算清除速度及清除容量，並使其符合 200 毫克的標準樣品尺寸之規格 (此係對應於典型的帽頂襯)。

實例 1

將約 0.35 公克的抗壞血酸鈉 (1.76 毫莫耳) 及 0.045 毫莫耳的催化劑與足夠的 PVC 塑性溶膠 (Darex® CR 3692M，取自 W. R. Grace & Co. -Conn.) 混合，以形成約 10 公克的塑性溶膠/抗壞血酸鈉/催化劑互溶物。在鋁箔上鑄造塑性溶膠膜，並在熱平板烘箱中以 150°C 使膜以 45 秒熔合。將熔合的 PVC 塑性溶膠樣品自鋁箔上除去，將其稱重，並放入具有 10 毫升的磷酸鹽緩衝液 (pH 5.4) 及以真空密封之塑料袋中 (Cryovac 隔離膜 FS 6055B)。接著將含有樣品的袋子裝配以黏合劑支撐之隔板，以允許將氣體引入袋中及抽取氣體樣品。以 100 毫升的室內氣體 (~20.6% 的氧氣) 注入袋中，將樣品在控制溫度對流的烘箱中以 60-65°C 之巴氏殺菌 45 分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (26)

鐘。接著將樣品儲存在黑暗中，以避免光氧化作用。抽取約3毫升的樣品，並接著將其注入MOCON®型751上空間氧氣分析儀以規律的間隔測量上空間氧氣濃度。正常係製備三份樣品，並平均生成之數據。以一段時間改變的氧氣濃度計算清除速度及清除容量，並使其符合200毫克的標準樣品尺寸之規格(此係對應於典型的帽頂襯)。將結果陳列在表1中。

表1

樣品 編號	配方	在巴氏殺菌期間的速度 (毫克O ₂ /200毫克/天)	1天的容量 (毫克O ₂ /200毫克)	2週的容量 (毫克O ₂ /200毫克)
1*	3.5% Na Asc	0.57	0.22±0.03	1.3±0.03
2*	3.5% Na Asc/ 1.0% USY沸石(無Cu ²⁺)	0.53	0.21±0.02	1.3±0.02
3*	3.5% Na Asc/ 0.11% CuSO ₄ · 5H ₂ O	1.6	0.48±0.01	1.4±0.02
4*	3.5% Na Asc/0.1%以Cu ²⁺ 交換之沸石(3%Cu ²⁺)	1.2	0.38±0.07	1.5±0.05

* 比較樣品

以在巴氏殺菌期間的清除速度及在1天的容量測量除氧配方如何快速的可清除包含在食品包裝中殘留的氧氣，並以在2週的容量測量物質"有用的"總容量。清除速度典型係在巴氏殺菌期間出現高峰，並接著在一段時間後迅速下降(

五、發明說明 (27)

參考以下的圖1)。

實例1顯示在熔合的PVC塑性溶膠中未催化之抗壞血酸鈉之清除性能。以不含鍵結金屬離子之沸石調配之實例2顯示其清除性能幾乎與在實例1中觀察的結果一樣。實例3顯示以併入熟知的水溶性 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 催化之抗壞血酸鈉/PVC塑性溶膠配方之清除性能。加強在巴氏殺菌期間之清除速度及略為增加2週之清除容量。實例4顯示以含有"鍵結" Cu^{2+} 離子之無機沸石物質也可以催化抗壞血酸鈉，以提供有效的除氧化組合物，其具有可與經 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 催化之實例3的抗壞血酸鈉配方比較之性能。

實例2

將約0.525公克的抗壞血酸鈉(2.65毫莫耳)及0.066毫莫耳的催化劑依照說明與15公克的PVC塑性溶膠混合。以此提供具有40:1的抗壞血酸鈉對金屬催化劑之莫耳比例。樣品尺寸約0.5公克。測試多種催化劑，將結果展示在表2中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

表 2

過渡金屬鹽類對抗壞血酸鈉(40 : 1 莫耳比例)

樣品 編號	催化劑	催化劑 溶解度 冷水 (g/100ccH ₂ O)	巴氏殺菌 期間的速度 (毫克O ₂ / 200毫克/天)	容量 1天 (毫克O ₂ / 200毫克)	容量 7天 (毫克O ₂ / 200毫克)	容量 14天 (毫克O ₂ / 200毫克)
5*	無	---	0.60	0.23±.11	0.76±.07	0.89±.05
6*	CuCl ₂	71	1.87	0.44±.04	0.86±.04	1.02±.06
7	CuCl	0.0062	1.25	0.35±.07	0.82±.06	0.97±.04
8	Cu ₂ O	不溶解	1.44	0.27±.08	1.01±.04	1.14±.03
9	CuO	不溶解	0.40	0.40±.04	1.00±.05	1.19±.07
10	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	不溶解	1.18	0.49±.04	1.10±.02	1.21±.13

化學及物理的CRC手冊，1985年第66版

* 比較樣品

可根據在表2中的觀察，與未經催化之抗壞血酸鈉比較(樣品編號5)，非水溶性銅鹽會增加抗壞血酸鈉之清除速度及清除能力。具有低水溶性或不具水溶性的這些過渡金屬鹽類(樣品編號7-10)顯示好的催化劑活性及具有與比較樣品6之水溶性銅金屬鹽之整體性能一樣好或更好。

實例3

將約0.525公克的抗壞血酸鈉(2.65毫莫耳)及0.1325毫莫耳的催化劑依照說明與15公克的PVC塑性溶膠混合。以此提供具有20 : 1的抗壞血酸鈉對金屬催化劑之莫耳比例。根據實例1製備及測試膜。但是，樣品尺寸會增加成2個總重量約1公克之圓盤樣品。這樣會得到較大的面積，以其引起較大效率之清除速度。測試多種催化劑，並將結果展示在

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (29)

表 3 中。

表 3

過渡金屬鹽對抗壞血酸鈉 20 : 1 的莫耳比

樣品 編號	催化劑	催化劑 溶解度 冷水 (g/100ccH ₂ O)	巴氏殺菌 期間的速度 (毫克O ₂ /200毫克/天)	容量 (毫克O ₂ /200毫克)		
				1天	7天	14天
16*	無	-	1.10	0.36±.06	0.96±.09	1.00±.12
17*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	32	2.96	0.62±.13	1.17±.06	1.21±.04
18*	Cu(NO ₃) ₂	244	1.75	0.52±.02	1.11±.04	1.11±.04
19	Cu(OH) ₂	不溶解	2.81	0.63±.08	1.19±.07	1.32±.02
20	CuCO ₃ · CU(OH) ₂	不溶解	2.50	0.54±.05	1.13±.04	1.27±.01
21*	NiSO ₄	66	0.99	0.39±.01	0.88±.02	0.96±.07
22	Ni(OH) ₂	0.013	1.42	0.42±.05	1.01±.08	1.12±.01
23	NiO	不溶解	0.99	0.25±.01	0.76±.07	0.94±.01
24	NiCO ₃ · Ni(OH) ₂	不溶解	0.99	0.28±.03	0.93±.09	1.05±.09
25*	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	134	0.87	0.45±.11	0.86±.08	0.97±.02
26*	CoSO ₄	36	0.91	0.41±.03	0.82±.04	0.98±.08
27	CoCO ₃	不溶解	1.50	0.38±.04	1.00±.03	1.11±.07
28	Co(II, III)O	不溶解	0.21	0.27±.11	0.71±.10	0.86±.16
29	Co(OH) ₂	.0003	0.92	0.37±.07	0.81±.07	1.01±.02
30	Co ₃ (PO ₄) ₂	不溶解	0.97	0.21±.03	0.69±.17	0.93±.01
31	CoO	不溶解	1.15	0.23±.09	0.61±.11	0.84±.01

* 比較樣品

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (30)

可根據在表3中的觀察，與未經催化之抗壞血酸鈉比較(樣品編號16)，非溶解性過渡金屬實質上係提供一樣或增加抗壞血酸鈉之氧化速度及實質上係提供與含有溶解性金屬鹽相對物之樣品一樣有效的除氧能力。銅鹽通常會提供最好的性能。

實例4

將約2.65毫莫耳的抗壞血酸鈉及0.1325毫莫耳的催化劑依照說明與15公克的PVC塑性溶膠(Darex® CR3692M)混合，以形成塑性溶膠/抗壞血酸鈉/催化劑互溶物。以此提供具有20:1的抗壞血酸鈉對金屬催化劑之莫耳比例。在鋁模上(2吋的直徑×20密耳的圓盤厚度)鑄造塑性溶膠膜，並在熱平板烘箱中以200°C使膜以2分鐘熔合。將熔合的PVC塑性溶膠樣品自模上除去，將其稱重(樣品約1.6公克)，並根據在實例1中說明的方法測試樣品。將結果陳列在以下的表4中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

表 4

經催化之抗壞血酸鈉

20 : 1 的抗壞血酸鈉對金屬之莫耳比例

樣品 編號	催化劑	催化劑溶解度 (公克/100毫升 H ₂ O)	巴氏殺菌 期間的速度 (毫克O ₂ /200毫克/天)	總容量 (毫克O ₂ /200毫克)		
				1天	7天	14天
38*	無	-	0.92±.10	0.25±.02	0.90±.05	1.03±.04
39*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	32	2.28	0.45±.05	1.05±.03	1.11±.01
40	銅粉 Cu ₂ O表面	不溶解	1.08	0.45±.06	1.05±.03	1.05±.05
41	鐵粉 Fe ₂ O ₃ 表面	不溶解	0.89	0.23±.02	0.90±.07	1.01±.02
42	CuSnO ₄	-	1.53	-	0.88±.05	1.13±.04
43	CuTiO ₃	-	1.96	-	0.93±.02	1.16±.03
44	CuMoO ₄	-	2.33	-	1.00±.04	1.15±.01
45	Cu ₃ (PO ₄) ₂ · 3H ₂ O	不溶解	0.95	0.35±.11	1.07±.01	1.08±.01
46	Cu ₂ (OH)PO ₄	-	0.72	0.33±.01	0.91±.14	1.10±.01
47	Cu ₂ SO ₃ · H ₂ O	不溶解	1.00	0.44±.02	1.09±.03	1.15±.05
48	FePO ₄ · 2H ₂ O	<.1	0.95±.13	0.22±.02	0.85±.07	1.02±.05
49	FeSO ₃ · 3H ₂ O	<.1	1.10±.12	0.20±.03	0.92±.05	1.03±.09
50	Fe ₂ O ₃ · xH ₂ O	不溶解	0.94±.14	0.21±.05	0.84±.10	1.01±.03

* 比較樣品

再次可根據數據的觀察，含有組合物功能之非水溶性過
渡金屬鹽與比較樣品38(未經催化)或與以水溶性鹽催化之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (32)

樣品(樣品39)一樣好或更好。

實例5：以銅催化之樣品的稀釋研究

根據在實例4中詳細的說明製備及測試樣品，除了根據表5的報告更改銅催化劑之濃度之外。製備兩個沒有任何催化劑之樣品及許多以不同濃度的熟知的水溶性硫酸銅為催化劑之樣品，供比較為目的。結果顯示甚至非常低的銅催化劑具有顯著的清除能力上的效果(對於控制品)，特別是1天容量的提昇。對抗壞血酸鹽系統及含有該系統之組合物而言，非常適合當成催化劑的非水溶性碳酸銅(鹼性)功能具有與利用水溶性催化劑的那些一樣有效。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

五、發明說明 (33)

表 5
以銅催化之樣品

樣品 編號	催化劑	莫耳比例	巴氏殺菌 期間的速度 (毫克O ₂ /200毫克/天)	總容量 (毫克O ₂ /200毫克)		
				1天	7天	14天
54*	無	-	1.36±.12	0.20±.02	0.77±.02	0.92±.03
55*	無	-	1.46±.08	0.23±.04	0.84±.07	0.95±.04
56	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	50 : 1	1.51±.14	0.47±.03	1.01±.09	1.09±.02
57	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	250 : 1	1.60±.05	0.44±.04	0.99±.06	1.07±.06
58	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	500 : 1	1.46±.31	0.31±.06	1.01±.06	1.16±.05
59	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	750 : 1	1.55±.14	0.37±.02	0.83±.17	0.98±.11
60	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	1000 : 1	1.44±.03	0.35±.07	0.93±.02	1.03±.06
61	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	1500 : 1	1.41±.01	0.27±.01	0.96±.04	1.00±.10
62*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	100 : 1	2.53±.12	0.55±.02	1.05±.02	1.07±.04
63*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	500 : 1	2.08±.26	0.48±.02	1.02±.01	1.10±.02
64*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	1000 : 1	1.66±.09	0.43±.03	0.99±.03	1.06±.04
65*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	1500 : 1	1.29±.02	0.29±.04	0.92±.06	1.04±.03
66*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	3000 : 1	1.32±.16	0.39±.05	0.96±.05	1.04±.05

* 比較樣品

實例 6：負載銅之沸石

將抗壞血酸鈉 (0.525公克，2.65毫莫耳) 及具有以 Cu²⁺ 離子鍵結之沸石在 15 公克的 PVC 塑性溶膠 (Darex® CR 3692M) 中混合，得到塑性溶膠/抗壞血酸鈉/催化劑互溶物，其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (34)

抗壞血酸鈉對金屬催化劑之莫耳比例是100：1的。在鋁模中(2吋的直徑×20密耳的圓盤厚度)鑄造塑性溶膠膜，並在熱平板烘箱中以200℃使膜以2分鐘熔合。將熔合的PVC塑性溶膠樣品自模上除去，將其稱重(樣品約1.6公克)，並根據在實例1中說明的方法測試樣品。將數據陳列在以下的表6中。與水溶性硫酸銅樣品(樣品67)比較，結果顯示非水溶性負載銅之沸石(樣品69與70)顯示有價值的速度及容量。

表 6 ---

負載Cu²⁺之沸石相對以CuSO₄為抗壞血酸鈉催化劑

樣品 編號	催化劑	莫耳比例/金屬	巴氏殺菌速度 (毫克O ₂ /200毫克/天)	容量 (毫克O ₂ /200毫克)		
				1天	7天	14天
67*	無	-	1.59±0.056	0.23±0.008	0.85±0.05	1.04±0.06
68*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	1 : 100	3.74±0.17	0.50±0.05	1.06±0.03	1.21±0.02
69	CuZSM-5 (1.2%Cu)	1 : 100	2.37±0.03	0.43±0.02	1.01±0.05	1.07±0.09
70	CuZSM-5 (4.0%Cu)	1 : 100	2.76±0.23	0.53±0.02	1.03±0.01	1.10±0.03

* 比較樣品

實例 7-11

因為銅過渡金屬鹽提供最好的催化效果，故在以下評估在實例1-6中說明的部份樣品之銅離子移動。以誘導性偶合血漿分析以決定在上空間除氧試驗期間自PVC塑性溶膠配方移動之銅量，以評估pH 5.4的磷酸鹽緩衝溶液。

五、發明說明 (35)

表 7

銅離子移動 (實例 1 之樣品)

樣品 編號	催化劑	Cu離子濃度 (ppm/200毫克組合物/100毫升) ¹	溶解度 (公克/100毫升H ₂ O)
1*	(無)	0.0010	---
2*	Na ⁺ USY ² (不含銅)	0	---
4	Cu ²⁺ USY ³ (3% Cu ²⁺)	0.1105	不溶解

- 1) 以在 100 毫升磷酸鹽緩衝液中 200 毫克樣品尺寸標準化之移動
- 2) Davison 化學，W. R. Grace 部門：USY 級沸石
- 3) 以 Cu²⁺ 離子交換之 Na USY 沸石
- 4) * 比較實例

表 8

自抗壞血酸鈉 / 含樣品之銅催化劑之 Cu 移動

40 : 1 的莫耳比

(實例 2 之樣品)

樣品 編號	催化劑	離子濃度 (ppm)	樣品重量 (公克)	Cu 濃度 (ppm/200 毫克/100 毫升)
5*	(無)	0.089	0.4469	0.0040
6*	CuCl ₂	4.9	0.4258	0.2302
8*	Cu ₂ O	2.20	0.4270	0.1030
9	CuO	0.359	0.2983	0.0241
10	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	1.79	0.3381	0.1059

* 比較樣品

五、發明說明 (36)

高溶解性催化劑，如 CuCl_2 (樣品 6) 提供最大的銅離子移動量。較低的溶解性催化劑 (樣品 8、9 及 10) 顯示實質上降低的移動量 (降低 2-7 倍)。

表 9

自抗壞血酸鈉 / 含樣品之銅催化劑之 Cu 移動
20 : 1 的莫耳比
(實例 3 之樣品)

樣品 編號	催化劑	離子濃度 (ppm)	樣品重量 (公克)	Cu 濃度 (ppm/200 毫克/100 毫升)
16*	(無)	0.047	0.9281	0.0010
17*	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	70.0	1.0911	1.2831
18*	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	82.0	1.0893	1.5056
19	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	9.30	1.1311	0.1644
20	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_4$	25.6	0.982	0.5214

* 比較樣品

高溶解性催化劑，如 CuSO_4 (樣品 17) 及 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (樣品 18) 具有比低溶解度催化劑，如 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (樣品 19) 及 CuCO_3 (樣品 20) 具有實質上較高的移動量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (37)

表 10

自抗壞血酸鈉/含樣品之銅催化劑之Cu移動
20 : 1 的莫耳比
(實例 4 之樣品)

樣品 編號	催化劑	離子濃度 (ppm)	樣品重量 (公克)	Cu濃度 (ppm/200毫克/100毫升)
38*	(無)	0.056	1.6539	0.0007
39*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	57.0	1.5733	0.7246
40	銅粉	10.0	1.6522	0.1211
42	CuSnO ₄	4.59	1.7124	0.0536
43	CuTiO ₃	10.2	1.6314	0.1250
44	CuMoO ₄	4.60	1.6155	0.0569
45	Cu ₃ (PO ₄) ₂ · 3H ₂ O	8	1.7734	0.0902
46	Cu ₂ (OH)PO ₄	9.3	1.5814	0.1176
47	CuSO ₃ · H ₂ O	23.8	1.6457	0.2892

* 比較樣品

高溶解性催化劑，如硫酸銅(樣品41)再度具有最高的移動量。那些溶解度較低的物質具有顯著較低的銅移動(樣品40、42-47)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (38)

表 11
負載銅之沸石的銅移動
(實例 6 之樣品)

樣品 編號	除氧劑/催化劑	移動 (微克/公克)	樣品重量 (公克)	Cu濃度 (ppm/200毫克/100毫升)
67*	Na Asc	0.00	1.6089	0.00
68*	Na Asc/CuSO ₄	9.00	1.5426	0.12
69(A)	Na Asc/Cu/ZSM-5 (1.2% Cu)	2.29	1.5773	0.029
69(B)	Na Asc/Cu/ZSM-5 (1.2% Cu)	2.60	1.6077	0.032
70(A)	Na Asc/Cu/ZSM-5 (4.0% Cu)	4.11	1.6153	0.051
70(B)	Na Asc/Cu/ZSM-5 (4.0% Cu)	3.37	1.5408	0.044

A 及 B 是重覆同樣的物質

* 比較樣品

由數據顯示負載銅之沸石(非水溶性)具有實質上較低的銅量移動至包裝溶液中，並因此不會損及包裝物之色彩、味道或氣味品質。

實例 12

將約 0.525 公克的抗壞血酸鈉(2.65 毫莫耳)及 0.1325 毫莫耳的催化劑依照說明與 15 公克的 PVC 塑性溶膠(Darex® CR 3692M，取自 W. R. Grace & Co., Conn.)混合，以形成塑性溶膠/抗壞血酸鈉/催化劑互溶物。以此提供具有 20:1 的抗壞血酸鈉對過渡金屬催化劑之莫耳比例。在鋁模上(2 吋的直徑 × 20 密耳的圓盤厚度)鑄造塑性溶膠膜，並在熱平板烘箱中以 200°C 使膜以 2 分鐘熔合。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (39)

將熔合的PVC塑性溶膠樣品自模上除去，將其稱重(稱得的樣品重量約1.6公克)，並放入具有10毫升的磷酸鹽緩衝液(pH 5.4)及以真空密封之塑料袋中(以取自W. R. Grace & Co.-Conn.的FS 6055B膜製得的)。接著將含有樣品的袋子裝配以黏合劑支撐之隔板，以允許將氣體引入袋中及抽取氣體樣品。以100毫升的室內氣體(~20.6%的氧氣)注入袋中，並將樣品在控制溫度對流的烘箱中(模擬典型適用於飲料，例如，啤酒之巴氏殺菌條件)以60-65°C加熱45分鐘。接著將樣品儲存在黑暗中，以避免光氧化作用。抽取約3毫升的樣品，並接著將其注入MOCON®型750上空間氧氣分析儀以規律的間隔測量上空間氧氣濃度。正常係製備三份樣品，並平均生成之數據。以一段時間改變的氧氣濃度計算清除速度及清除容量，並使其符合200毫克的標準樣品尺寸之規格(此係對應於在啤酒瓶上使用的典型的帽頂襯墊尺寸)。將結果陳列在表12中。

以在巴氏殺菌期間的清除速度及在1天的容量測量除氧配方如何快速可清除包含在食品包裝中殘留的氧氣，並以在2週的容量測量"有用的"物質總容量。清除速度典型係在巴氏殺菌期間出現高峰，並接著在一段時間後迅速下降。

五、發明說明 (40)

表 12

20 : 1 的抗壞血酸鈉 / 催化劑比例

樣品 編號	催化劑	巴氏殺菌期間的速度 (毫克O ₂ /200毫克/天)	1天容量 (毫克O ₂ /200毫克)	7天容量 (毫克O ₂ /200毫克)	14天容量 (毫克O ₂ /200毫克)
71*	無	0.92	0.27±.02	0.90±.01	1.03±.01
72*	CuSO ₄	1.76	0.55±.02	0.95±.16	1.10±.19
73*	CuSO ₄	2.28	0.45±.05	1.05±.03	1.11±.01
74*	CuEDTA	4.23±.56	0.50±.01	1.11±.04	1.19±.06
75	檸檬酸銅	2.18	0.39±.02	1.04±0.6	1.13±.05
76	Cu(II)2-乙基己醯酯	1.65	0.54±.04	1.16±.02	1.24±.02
77	棕櫚酸銅	3.64	0.45±.04	1.01±.01	1.04±.02
78	亞油酸銅	1.90	0.46±.03	0.99±.03	0.99±.02
79	草酸銅	1.25	0.46±.02	1.09±.06	1.20±.05
80	酒石酸銅	0.95	0.42±.04	1.20±.11	1.13±.12
81	乙基乙醯酯酸銅	2.98±.69	0.45±.04	1.17±.35	1.40±.47
82	乙烯基醯酯酸銅	3.02±.13	0.44±.05	1.14±.02	1.27±.05
83	甘氨酸銅	2.03±.10	0.44±.03	1.05±.05	1.14±.05
84	2,4-戊二酸銅	2.33±.24	0.44±.08	1.03±.06	1.15±.06
85	靛花青銅	1.90±.03	0.39±.03	0.93±.01	1.01±.09
86*	Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O	2.08	0.42±.03	1.10±.09	1.28±.07
87*	FeEDTA	1.77±.17	0.32±.04	1.12±.05	1.30±.01
88	酒石酸鐵	0.95±.10	0.24±.03	0.98±.06	1.12±.02
89	草酸鐵(III)	1.30±.16	0.25±.05	1.02±.03	1.19±.08
90	乙烯基醯酯酸鐵	1.19±.08	0.31±.06	0.89±.09	1.09±.08
91	苯甲酸鐵	1.23±.06	0.29±.07	1.08±.01	1.28±.09
92	醋酸鐵·鹼性	0.95±.01	0.22±.05	0.98±.03	1.14±.05
93	硬脂酸鐵	0.85±.12	0.31±.05	1.12±.07	1.28±.02
94	戊酸鐵	1.12±.12	0.32±.01	1.13±.03	1.23±.02
95	酒石酸鐵	0.99±.12	0.30±.04	0.99±.10	1.20±.02
96	2,4-戊二酸鐵(III)	0.90±.11	0.24±.03	0.97±.05	1.13±.04
97	二茂鐵	1.03±.04	0.27±.04	0.81±.08	1.02±.04
98	醋酸錫(IV)	1.16±.09	0.28±.04	0.81±.06	1.00±.02
99	2,4-戊二酸錫	0.71±.11	0.22±.01	0.80±.01	0.91±.02
100	Co(Salen) ₂	2.04±.11	0.40±.03	0.88±.14	1.07±.05

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (41)

樣品 編號	催化劑	巴氏殺菌期間的速度 (毫克O ₂ /200毫克/天)	1天容量 (毫克O ₂ /200毫克)	7天容量 (毫克O ₂ /200毫克)	14天容量 (毫克O ₂ /200毫克)
101*	醋酸鈷(II)	1.96±.42	0.27±.07	0.86±.06	0.94±.06
102	Co·乙基己酸酯	0.92±.03	0.25±.02	0.85±.08	1.03±.01

* 比較樣品

註腳：

1. 1莫耳的檸檬酸銅=4莫耳的銅。使用2.65毫莫耳的抗壞血酸鈉及0.033毫莫耳的檸檬酸鈉=0.1325毫莫耳的Cu²⁺=20：1的抗壞血酸鹽對Cu²⁺催化劑比例。

* 比較樣品

由數據顯示在使用本發明組合物中之催化劑量時之非水溶性過渡金屬化合物會增加清除速度及/或容量，與含有未經催化之抗壞血酸鈉的組合物比較(表12，實例71)。含有碳酸銅鹽類之樣品顯示出明顯增加的清除速度及容量，並等於或超過由水溶性硫酸銅催化劑(表12，實例72及73)達到的速度。

實例13

將約0.525公克的抗壞血酸鈉(2.65毫莫耳)及0.2650毫莫耳的催化劑與15公克的PVC塑性溶膠(Darex® CR3692M)混合，以形成塑性溶膠/抗壞血酸鈉/催化劑互溶物。以此提供具有10：1的抗壞血酸鈉對金屬催化劑之比例。以實例12的詳細說明製備及測試塑性溶膠膜。將數據陳列在表13中。

五、發明說明 (42)

表 13

10 : 1 的抗壞血酸鈉 / 金屬催化劑

樣品 編號	催化劑	巴氏殺菌期間的速度 (毫克O ₂ /200毫克/天)	總容量(毫克O ₂ /200毫克)		
			1天	7天	14天
103*	無	1.11±.02	0.27±.03	0.80±.04	0.97±.05
104*	無	1.08±.23	0.24±.04	0.77±.08	0.98±.05
105*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	3.18±.27	0.53±.09	1.02±.01	1.13±.01
106	Cu 2-乙基己酸酯	3.06±.23	0.45±.06	1.07±.08	1.32±.01
107	Cu 2-乙基己酸酯	3.58±.34	0.58±.05	1.11±.03	1.16±.01
108	2,4-戊二酸銅(II)	3.17±.28	0.55±.04	1.08±.06	1.17±.05
109	葡糖酸銅	3.51±.10	0.51±.03	1.09±.02	1.19±.09
110	硬脂酸銅	3.65±.26	0.46±.04	1.04±.16	1.21±.08
111	酒石酸銅	2.74±.08	0.41±.01	1.02±.04	1.21±.03
112	棕櫚酸銅	2.81±.09	0.49±.02	1.14±.04	1.14±.07
113	亞油酸銅	2.34±.20	0.40±.06	0.81±.08	0.86±.03
114	甘氨酸銅	2.89±.28	0.59±.02	1.10±.01	1.13±.04
115	乙基乙醯醋酸銅	2.95±.33	0.56±.08	1.11±.02	1.13±.05
116	戊酸鐵	1.52±.07	0.30±.03	1.24±.15	1.35±.15
117	2,4-戊二酸鐵(III)	2.28±.17	0.35±.03	0.96±.05	1.24±.04
118	硬脂酸鐵	1.74±.09	0.29±.04	0.87±.27	1.24±.11
119	酒石酸鐵	1.92±.08	0.33±.04	1.14±.01	1.38±.04
120	硬脂酸鋅	1.24±.21	0.29±.04	0.88±.05	1.01±.06
121	2,4-戊二酸鋅	1.09±.04	0.26±.02	0.81±.03	0.99±.02

* 比較樣品

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (43)

再次由數據顯示併入許多金屬羧酸鹽類(特別是那些銅的鹽類)會明顯催化抗壞血酸鈉清除系統之速度及容量，並提供有效的清除組合物。

實例 14

將約0.525公克的抗壞血酸鈉(2.65毫莫耳)及0.0265毫莫耳的催化劑與15公克的PVC塑性溶膠(Darex® CR3692M)混合，以形成塑性溶膠/抗壞血酸鈉/催化劑互溶物。以此得到100：1的抗壞血酸鈉對金屬催化劑之比例。以實例12的詳細說明製備及測試塑性溶膠膜。將數據陳列在表14中。

表 14

100：1的抗壞血酸鈉對催化劑之莫耳比

樣品	催化劑	巴氏殺菌 速度 (毫克O ₂ /200毫克/天)	總容量 (毫克O ₂ /200毫克)		
			1天	7天	14天
122*	無	1.41±.24	0.25±.02	0.83±.07	1.00±.02
123*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	3.74±.17	0.50±.05	1.06±.03	1.21±.02
124	甘氨酸銅	3.70±.25	0.60±.06	1.05±.03	1.15±.10

* 比較樣品

以上的數據顯示，非溶解性有機過渡金屬催化劑會提供有效的組合物，即使以非常低的量存在時亦然。

實例 15

在展現如何稀釋有機銅過渡金屬的努力中可能是及仍使其在抗壞血酸鈉除氧系統上得到催化效果，將約0.525公克

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (44)

的抗壞血酸鈉(2.65毫莫耳)及銅催化劑(根據表15的詳細說明改變量)與15公克的PVC塑性溶膠(Darex® CR3692M)混合，以形成塑性溶膠/抗壞血酸鈉/催化劑互溶物。以實例12的詳細說明製備及測試塑性溶膠膜。將數據陳列在表15中。

表 15
銅催化劑的稀釋研究

樣品 編號	催化劑	莫耳比例	巴氏殺菌期間的速度 (毫克O ₂ /200毫克/天)	總容量(毫克O ₂ /200毫克)		
				1天	7天	14天
125*	無	-	1.36±.12	0.20±.02	0.77±.02	0.92±.03
126*	無	-	1.46±.08	0.23±.04	0.84±.07	0.95±.04
127*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	100 : 1	3.71±.39	0.55±.02	1.10±.02	1.20±.05
128*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	1000 : 1	1.66±.09	0.43±.03	0.99±.03	1.06±.04
129*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	1500 : 1	1.29±.02	0.29±.04	0.92±.06	1.04±.03
130*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	3000 : 1	1.32±.16	0.39±.05	0.96±.05	1.04±.05
131	Cu-2-乙基己酸酯	100 : 1	2.62±.22	0.53±.11	1.01±.05	1.11±.01
132	Cu-2-乙基己酸酯	500 : 1	1.87±.17	0.56±.02	0.96±.01	1.01±.06
133	Cu-2-乙基己酸酯	1000 : 1	1.64±.11	0.46±.015	0.92±.06	0.97±.06
134	Cu-2-乙基己酸酯	1500 : 1	1.39±.23	0.47±.04	0.85±.12	0.92±.08
135	Cu(II)葡萄糖酸酯	100 : 1	2.69±.27	0.53±.06	1.03±.04	1.12±.07
136	Cu(II)葡萄糖酸酯	500 : 1	1.76±.13	0.41±.03	0.95±.02	1.11±.03
137	Cu(II)葡萄糖酸酯	1000 : 1	1.86±.12	0.34±.01	0.88±.03	1.05±.05
138	Cu(II)葡萄糖酸酯	1500 : 1	1.65±.20	0.26±.02	0.91±.03	1.08±.04

* 比較樣品

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (45)

數據顯示即使非水溶性有機銅化合物的量非常低，但是仍可以容量觀察到催化效果。

實例 16

根據除氧系統期望的最終用途而定，可能有利於能夠調整系統的除氧能力。在本實例中，以製備各種比例的經催化及未經催化之樣品展示適用的清除特性之範圍。

將 15 公克的 PVC 塑性溶膠 (Darex® CR3692M) 加至各種重量百分比的抗壞血酸鈉及不同量的催化劑中，如在表 16 中的詳細說明。以實例 12 的詳細說明製備及測試塑性溶膠膜。將數據陳列在表 16 中。

表 16

經增加之清除劑

樣品	系統	比例	巴氏殺菌期間的速度 (毫克O ₂ /200毫克/天)	總容量(毫克O ₂ /200毫克)		
				1天	7天	14天
139*	3.5% NaAsc	-	1.08±.23	0.24±.04	0.77±.08	0.98±.05
140	3.5% NaAsc/Cu 2-乙基己酸酯	100 : 1	2.22±.32	0.46±.07	1.06±.02	1.15±.03
141	3.5% NaAsc/Cu 2-乙基己酸酯	10 : 1	3.06±.23	0.45±.06	1.07±.08	1.32±.01
142	8% NaAsc/Cu 2-乙基己酸酯	100 : 1	4.46±.44	1.21±.20	2.37±.09	2.72±.09
143*	16% NaAsc	-	1.47±.22	0.36±.02	1.05±.02	1.70±.01
144	16% NaAsc/Cu 2-乙基己酸酯	20 : 1	15.3±1.3	2.62±.10	3.47±.05	3.47±.05

* 比較樣品

表 16 的數據說明以加入的清除劑及催化劑量可以控制以

五、發明說明 (46)

封口化合物清除的氧氣量。例如，增加併入封口之抗壞血酸鈉量會增加清除氧氣的速度及總容量。加入銅催化劑會增加清除的氧氣量及甚至進一步的清除速度。

實例 17

將3.5重量%的抗壞血酸鈉及銅催化劑(20：1的抗壞血酸鹽對金屬的莫耳比例)化合成 Daraform® 6491(取自 W. R. Grace & Co. 容器部門)，其主要是聚乙烯聚合物。使膜在鋁模中(2吋的直徑×20密耳的圓盤厚度)以熱塑模，以實例 12 的詳細說明處理及測試膜。將數據陳列在表 17 中。

表 17

Daraform® 6491 樣品

樣品	催化劑	巴氏殺菌期間的速度 (毫克O ₂ /200毫克/天)	總容量(毫克O ₂ /200毫克)		
			1天	7天	14天
145*	無	0.06±.01	0.024±.009	0.088±.008	0.16±.02
146*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	1.04±.21	0.13±.008	0.35±.02	0.49±.04
147	Cu乙基己酸酯	1.05±.23	0.17±.01	0.42±.04	0.55±.06
148	硬脂酸銅	0.85±.11	0.15±.01	0.42±.06	0.53±.12
149	Cu-2-乙基己酸酯	1.04±.32	0.16±.05	0.35±.007	0.52±.04

* 比較樣品

可由數據觀察出在 Daraform® 6491 聚合物基質中的抗壞血酸鈉之整體清除速度及容量實質上比在更親水性 PVC 聚合物基質中觀察之速度及容量更低。加入銅催化劑對在該

五、發明說明 (47)

聚合物基質中的抗壞血酸鈉之清除速度及容量具有明顯的影響。非水溶性碳酸銅(表17, 樣品147至149)功能恰好與比較的水溶性硫酸銅催化劑(樣品146)一樣好。

實例 18

將抗壞血酸鈉及催化劑與15公克的PVC塑性溶膠(Darex® CR3692M)混合, 以形成塑性溶膠/抗壞血酸鈉/催化劑互溶物。抗壞血酸鈉以或3.5重量%, 或8重量%負載量加入, 並以加入催化劑得到20:1的抗壞血酸鈉對過渡金屬催化劑之莫耳比例。根據實例12製備及測試每一個塑性溶膠膜, 除了使用100毫升的10%氧氣填充袋子之外。將所得數據陳列在以下的表18中。

表 18

10% O₂ 包裝

樣品	系統	巴氏殺菌期間的速度	總容量(毫克O ₂ /200毫克)		
		(毫克O ₂ /200毫克/天)	1天	7天	14天
150*	3.5% NaAsc/無	0.62±.10	0.13±.02	0.47±.04	0.63±.09
151	3.5% NaAsc/Cu 2-乙基己酸酯	1.29±.17	0.32±.01	0.90±.01	1.00±.10
152	3.5% NaAsc/Cu 乙基己酸酯	0.92±.22	0.39±.01	0.82±.03	0.83±.07
153*	3.5% NaAsc/CuSO ₄ · 5H ₂ O	1.61±.15	0.46±.01	0.88±.04	0.98±.08
154*	8% NaAsc/無	0.87±.10	0.21±.02	0.58±.11	0.73±.12
155	8% NaAsc/Cu 2-乙基己酸酯	2.23±.33	0.86±.07	1.56±.09	1.63±.10
156	8% NaAsc/Cu 乙基己酸酯	2.22±.46	0.61±.08	1.55±.06	1.64±.07
157*	8% NaAsc/CuSO ₄ · 5H ₂ O	2.63±.44	0.96±.20	1.57±.03	1.69±.02

* 比較樣品

五、發明說明 (48)

實例 19

將抗壞血酸鈉及催化劑與 15 公克的 PVC 塑性溶膠 (Darex® CR3692M) 混合，以形成塑性溶膠/抗壞血酸鈉/催化劑互溶物。抗壞血酸鈉以或 3.5 重量%，或 8 重量% 負載量加入，並以加入催化劑得到 20 : 1 的抗壞血酸鈉對過渡金屬催化劑之莫耳比例。根據實例 12 製備及測試每一個塑性溶膠膜，除了使用 100 毫升的 5 % 氧氣填充袋子之外。將所得數據陳列在以下的表 19 中。

表 19
5% O₂ 包裝

樣品	系統	巴氏殺菌期間的速度 (毫克O ₂ /200毫克/天)	總容量(毫克O ₂ /200毫克)		
			1天	7天	14天
158*	3.5% NaAsc/無	0.15±.20	0.07±.02	0.14±.02	0.25±.06
159	3.5% NaAsc/Cu(II)葡萄糖酯(100 : 1)	0.90±.04	0.24±.02	0.58±.06	
160	3.5% NaAsc/Cu 2-乙基己酸酯	0.97±.16	0.24±.02	0.62±.07	0.68±.09
161	3.5% NaAsc/Cu 乙基醋酐酸酯	0.75±.05	0.21±.04	0.51±.08	0.62±.03
162*	3.5% NaAsc/CuSO ₄ · 5H ₂ O	1.05±.10	0.33±.02	0.62±.01	0.67±.18
163*	8% NaAsc/無	0.26±.15	0.11±.02	0.37±.08	0.43±.11
164	8% NaAsc/Cu 2-乙基己酸酯	1.40±.66	0.42±.05	0.77±.02	0.79±.03
165	8% NaAsc/Cu 乙基醋酐酸酯	1.07±.29	0.32±.08	0.77±.02	0.78±.01
166*	8% NaAsc/CuSO ₄ · 5H ₂ O	1.82±.10	0.52±.04	0.83±.08	0.83±.08

* 比較樣品

實例 20

五、發明說明 (49)

將約0.525公克(2.65毫莫耳)的抗壞血酸鈉及0.1325毫莫耳的催化劑與15公克的PVC塑性溶膠(Darex® CR3692M)混合，以形成塑性溶膠/抗壞血酸鈉/催化劑互溶物。以其得到20：1的抗壞血酸鈉對過渡金屬催化劑之莫耳比例。根據實例12製備及測試每一個塑性溶膠膜，除了使用100毫升的1.0%氧氣填充袋子之外。

表 20

1.0% O₂ 包裝

樣品	催化劑	巴氏殺菌速度	總容量(毫克O ₂ /200毫克)		
		(毫克O ₂ /200毫克/天)	1天	7天	14天
167*	3.5% NaAsc/無	0.07±.05	0.015±.0008	0.052±.01	0.07±.02
168	3.5% NaAsc/Cu 2-乙基己酸酯	0.18±.04	0.07±.01	0.16±.005	0.17±.01

* 比較樣品

可根據在表18至20中的數據觀察，將起始的氧濃度分別由20%減少至10%，5%或1%也會減少巴氏殺菌速度及抗壞血酸鈉系統之容量。但是，在每一個實例中，加入非水溶性有機銅催化劑會奇異地改進系統的清除作用。非水溶性羧酸銅鹽類功能及水溶性硫酸鹽類不會提供容納在包裝內之食品產物的污染源。

實例21移動研究

以實例12-20說明的許多樣品評估以下的銅離子移動。以導電性偶合電漿儀定出在上空間除氧速度試驗期間自PVC塑性溶膠移動的銅量。將結果陳列在以下的表21中。

五、發明說明 (50)

以下的樣品是樣品12至20。

表 2.1 銅 移 動

實例12-20 的樣品	催化劑	原料銅(ppm)	樣品重量(公克)	Cu濃度 (ppm/200毫克/100毫升)
20 : 1的抗壞血酸鹽對催化劑之莫耳比例-樣品12的數據				
71*	無	0.055	1.6539	0.0007
72*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	53	1.6266	0.6517
73*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	57	1.5733	0.7246
74	檸檬酸銅	13.9	1.5416	0.1803
75	Cu(II) 2-乙基己酸酯	38	1.617	0.4700
76	棕櫚酸銅	14.4	1.6738	0.1721
77	亞油酸銅	47	1.6464	0.5709
78	草酸銅	26.9	1.6698	0.3222
79	酒石酸銅	20.9	1.6724	0.2499
80	乙基乙醯醋酸銅	44.6	1.6871	0.5287
81	乙烯基醯酮酸銅	43.5	1.5872	0.5481
82	甘氨酸銅	0.056	1.7486	0.0006
85	鞣花青銅	0.20	1.7034	0.0024
10 : 1的抗壞血酸鹽對催化劑之莫耳比例-樣品13的數據				
103*	無	0.055	1.6230	.0007
105*	CuSO ₄ · 5H ₂ O	120	1.5288	1.5699
106	Cu 2-乙基己酸酯	76	1.4248	1.0668
108	Cu(II) 2,4-戊二酸酯	65	1.6083	.8083
109	葡萄糖酸銅	97	1.4720	1.3179

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (51)

110	硬脂酸銅	103	1.5023	1.3712
111	酒石酸銅	60	1.5746	0.7621
112	棕櫚酸銅	62	1.4470	0.8569
113	亞油酸銅	85	1.6133	1.0537
114	甘氨酸銅	66	1.6719	0.7895
115	乙基乙醯酯酸銅	87	1.5970	1.0895
樣品16的數據				
140	35% NaAsc/Cu 2-乙基己酸酯100 : 1	2.71	1.6287	0.0333
141	3.5% NaAsc/Cu 2-乙基己酸酯10 : 1	84	1.6103	1.0433
142	8% NaAsc/Cu 2-乙基己酸酯100 : 1	18	1.4135	0.2547
143*	16% NaAsc	0.06	1.6933	-0007
144	16% NaAsc/Cu 2-乙基己酸酯20 : 1	148	1.6397	1.8052

註腳：

1- 經標準化移動成200毫克樣品尺寸與100毫升的磷酸鹽緩衝液接觸

* 比較樣品

未加入銅催化劑之樣品提供如預期非常低的銅離子移動量。與具有類似的毫莫耳Cu催化劑之其它樣品比較，高溶解性CuSO₄·5H₂O催化劑樣品提供最高的銅離子移動量。本實例例證使用非水溶性催化劑可以控制離子移動至包裝中的量，並仍提供有效的清除活性。

實例22

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (52)

根據在表22a中的說明製備各種含8%抗壞血酸鈉之除氧劑組合物。這些組合物包含水溶性催化劑($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)或根據本發明說明的非移動性催化劑(例如, Cu-2-乙基己酸酯), 兩者的濃度是140 ppm(依銅而定)。將每一個在表22中陳列的化合物係以當成150毫克的環狀圈應用在63毫米的手把封蓋上(除了以瓷漆為主的配方之外, 係將其使用成在封蓋中央嵌板中之環狀塗層, 其具有150毫克之乾重量, 並除了以LDPE/EVA配方之外, 係將其使用成在滾動式防盜封口(ROPP)中之襯墊。)利用噴射流軟化蓋子的密封襯墊, 使封蓋密閉在以水填充的玻璃甕上(除了應用在以水填充的玻璃瓶之LDPE/EVA配方之外, 其不使用水流)。接著將包裝在40°C下維持約18小時。然後將包裝中的溶液濃縮, 並以原子吸收光譜儀分析, 定出過濾至包裝中的銅量。結果展示在表22b中。

表22b顯示, 於每一情形中, 水溶性 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 呈現較如Cu 2-乙基己酸酯之相對水不溶性銅鹽為高之移出各式基質聚合物(如經填充與未經填充之PVC、有機瓷漆、PE/EVA摻合物)之傾向。幾乎於每一情形中, 含 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配方之球狀移動均較含水不溶性Cu 2-乙基己酸酯催化劑之對應配方為高。此外, 該水不溶性銅鹽催化劑係呈現與較具移動性之水溶性銅鹽效益上相同之催化性能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (53)

表 2 2 a

樣品編號	清除劑	催化劑	樹脂	其他組份
169	8%抗壞血酸鈉	Cu 2-乙基己酸酯	PVC	16%滑石， 33% DOP
170*	8%抗壞血酸鈉	CuSO ₄ · 5H ₂ O	PVC	16%滑石， 33% DOP
171	8%抗壞血酸鈉	Cu 2-乙基己酸酯	PVC	40% DOP
172*	8%抗壞血酸鈉	CuSO ₄ · 5H ₂ O	PVC	40% DOP
173	8%抗壞血酸鈉	Cu 2-乙基己酸酯	環氧酚系瓷漆	---
174*	8%抗壞血酸鈉	CuSO ₄ · 5H ₂ O	環氧酚系瓷漆	---
175	8%抗壞血酸鈉	Cu 2-乙基己酸酯	PVC	16%滑石， 33% DOP
176*	8%抗壞血酸鈉	CuSO ₄ · 5H ₂ O	PVC	16%滑石， 33% DOP
177	8%抗壞血酸鈉	Cu 2-乙基己酸酯	50% LDPE， 50% EVA	---
178*	8%抗壞血酸鈉	CuSO ₄ · 5H ₂ O	50% LDPE， 50% EVA	---

¹DOP=二辛基酞酸鹽

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明 (54)

表 2 2 b

樣品編號	Cu移動 (毫克Cu/公克 化合物)	球狀移動 (ppm/250毫升 包裝)
169	102	37.5
170*	172	41.2
171	27	10.1
172*	135	12.7
173	6	2.6
174*	19	3.7
175	12	27.1
176*	79	29.0
177	1.7	3.1
178*	2.4	2.4

* 比較樣品

實例 23 - 抗壞血酸鈣

將約0.565公克的抗壞血酸鈣(2.65毫莫耳的"抗壞血酸鹽"及1.325毫莫耳的Ca(抗壞血酸鹽))及0.1325毫莫耳的催化劑與15公克的PVC塑性溶膠(Darex® CR3692M)混合，以形成具有20：1的抗壞血酸鹽對金屬之莫耳比例的塑性溶膠/抗壞血酸鈣/催化劑互溶物。在鋁模中鑄造塑性溶膠膜，並在熱平板烘箱中以200℃使膜以2分鐘熔合。將熔合的PVC塑性溶膠樣品自模上除去，將其稱重(稱得的樣品重量約1.6公克)，並放入具有10毫升的磷酸鹽緩衝液(pH 5.4)及

五、發明說明 (55)

以真空密封之塑料袋中(Cryovac®隔離膜FS 6055B)。接著將含有樣品的袋子裝配以黏合劑支撐之隔板，以允許將氣體引入袋中及抽取氣體樣品。以100毫升的室內氣體(~20.6%的氧氣)注入袋中，並將樣品在控制溫度對流的烘箱中以60-65°C之巴氏殺菌加熱45分鐘。接著將樣品儲存在黑暗中，以避免光氧化作用。抽取約3毫升的樣品，並接著將其注入MOCON®型751上空間氧氣分析儀以規律的間隔測量上空間氧氣濃度。正常係製備三份樣品，並平均生成之數據。以一段時間改變的氧氣濃度計算清除速度及清除容量，並使其符合200毫克的標準樣品尺寸之規格(此係對應於典型的帽頂襯墊尺寸)。將結果陳列在表23中，樣品179-181。

在巴氏殺菌期間的清除速度及在1天的容量是測量除氧配方如何快速可清除包含在食品包裝中殘留的氧氣，並以在2週的容量測量物質"有用的"總容量。清除速度典型係在巴氏殺菌期間出現高峰，並接著在一段時間後迅速下降。在表23中，樣品179顯示未經催化之抗壞血酸鈣在熔合的PVC塑性溶膠中之清除性能；樣品180顯示以併入水溶性 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 催化之抗壞血酸鈣/PVC塑性溶膠配方之清除性能；樣品181顯示以併入非水溶性檸檬酸銅催化之抗壞血酸鈣/PVC塑性溶膠配方之清除性能，其速度及容量等於那些水溶性催化劑樣品180之速度及容量。樣品181例證本發明較佳的具體實施例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (56)

表 23

模製樣品

樣品 編號	組合物	巴氏殺菌期間的速度 (毫克O ₂ /200毫克/天)	1天的容量 (毫克O ₂ / 200毫克)	2週的容量 (毫克O ₂ / 200毫克)
179*	Ca Asc	0.388	0.14±.02	0.69±.08
180*	Ca Asc/CuSO ₄	1.344	0.32±.03	0.80±.05
181	Ca Asc/Cu ⁺⁺ 檸檬酸鹽	1.149	0.29±.02	0.76±.03

* 比較樣品

實例 24 - 抗壞血酸基棕櫚酸鹽

將約 1.10 公克的抗壞血酸基棕櫚酸鹽 (2.65 毫莫耳) 及 0.1325 毫莫耳的催化劑與 15 公克的 PVC 塑性溶膠，並根據實例 23 製備及測試樣品。將結果陳列在以下的表 24 中，樣品 182-184。

根據實例 23 的討論，加入非水溶性催化劑，檸檬酸銅 (表 24 的樣品 184) 的除氧容量比抗壞血酸基棕櫚酸鹽 (樣品 182) 大三倍以上，其具有與利用水溶性催化劑，硫酸銅 (樣品 183) 一樣的系統，並提供有效的利用非水溶性抗壞血酸鹽系統。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (57)

表 2 4

模 製 樣 品

樣品 編號	組合物	巴氏殺菌期間 的速度 (毫克O ₂ / 200毫克/天)	1天的容量 (毫克O ₂ / 200毫克)	2週的容量 (毫克O ₂ / 200毫克)
182*	Asc棕櫚酸鹽	0.429	0.06±.04	0.08±.03
183*	Asc棕櫚酸鹽/CuSO ₄	0.769	0.18±.01	0.41±.02
184	Asc棕櫚酸鹽/Cu ⁺⁺ 檸檬酸	0.7143	0.17±.03	0.41±.01

* 比較樣品

實 例 2 5

根據表25的詳細說明以改變樣品中的抗壞血酸鈣及催化劑量。將抗壞血酸鈣催化劑與15公克的PVC塑性溶膠(取自W. R. Grace & Co.之Darex® CR3692M)混合。在鋁箔上鑄造塑性溶膠膜，並在熱平板上以150°C使膜以45秒熔合。將熔合的PVC塑性溶膠樣品自鋁箔上除去，將其稱重(樣品約1公克)，並放入具有10毫升的磷酸鹽緩衝液(pH 5.4)及以真空密封之塑料袋中(Cryovac®隔離膜FS 6055B)。接著將含有樣品的袋子裝配以黏合劑支撐之隔板，以允許將氣體引入袋中及抽取氣體樣品。以100毫升的室內氣體(~20.6%的氧氣)注入袋中，並將樣品在控制溫度對流的烘箱中以60-65°C之巴氏殺菌加熱45分鐘。接著將樣品儲存在黑暗中，以避免光氧化作用。抽取約3毫升的樣品，並接著將其注入MOCON®型751上空間氧氣分析儀以規律的間隔測量上空間氧氣濃度。正常係製備三份樣品，並平均生成之

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (58)

數據。以一段時間改變的氧氣濃度計算清除速度及清除容量，並使其符合200毫克的標準樣品尺寸之規格(此係對應於典型的帽頂襯墊尺寸)。將結果陳列在表25中。

表25-抗壞血酸鈣/催化劑互溶物

樣品編號	毫莫耳抗壞血酸鹽 ¹	毫莫耳催化劑	抗壞血酸鹽對金屬之莫耳比例	巴氏殺菌期間的速度(毫克O ₂ /200毫克/天)	1天的容量(毫克O ₂ /200毫克)	14天的容量(毫克O ₂ /200毫克)
188 ²	5.30	無	---	0.086	0.13±.03	1.42±.15
189 ²	5.30	0.1325 CuSO ₄	40 : 1	1.840	0.47±.03	2.11±.06
190	5.30	0.1325檸檬酸銅	10 : 1	1.240	0.40±.10	2.03±.20
191	5.30	0.290 Cu(II)2-乙基己酸酯	18 : 1	2.143	0.37±.03	2.23±.03
192	5.30	0.2644 Cu(OH) ₂	20 : 1	1.549	0.30±.04	1.74±.09
193	5.30	0.264 Cu(II)硬脂酸鹽	20 : 1	1.744	0.39±.15	2.29±.13
194 ²	2.46	無	---	0.094	0.04±.01	0.63±.10
195	2.46	0.0392檸檬酸銅	16 : 1	1.409	0.16±.06	1.01±.07
196	2.46	0.1222 Cu(II)2-乙基己酸酯	20 : 1	0.810	0.17±.00	0.89±.07

1. 1毫莫耳的抗壞血酸鈣=2毫莫耳的抗壞血酸鹽
2. 比較樣品
3. 0.1325毫莫耳的檸檬酸銅(2-Cu₂C₆H₄O₇·5H₂O)=0.53毫莫耳Cu²⁺離子

可根據數據看出含有催化劑之組合物會得比未經催化之組合物(188及194)實質上改進的性能。而且，只具有非水溶性組份(樣品190-193，195-196)之組合物性能會執行與具有水溶性CuSO₄催化劑(樣品189)之組合物一樣或甚至更好

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (59)

的性能。

實例 26：銅離子移動

以實例 23-25 製備的許多樣品評估以下的銅離子移動。以導電性偶合電漿儀定出在上空間除氧速度試驗期間自 PVC 塑性溶膠移動的銅量，供評估在樣品 179-182 中使用的 pH 5.4 磷酸鹽緩衝溶液。金屬污染是已知使食品產物品質敗壞的原因。將結果陳列在表 26 中。

表 26

樣品 編號	毫莫耳 抗壞血酸鹽	配方	抗壞血酸鹽對 於金屬離子之 莫耳比例	銅離子濃度 (ppm/200mg cmpd/100 ml) ¹	催化劑溶解度 (公克/100 毫升 H ₂ O)
179*	2.65	CaAsc/無	---	0.0007	---
180*	2.65	CaAsc/CuSO ₄	20 : 1	0.3916	32
181	2.65	CaAsc/檸檬酸銅	20 : 1	0.1330	不溶解
182*	2.65	Asc Palm/無	---	0.0000	---
183*	2.65	Asc Palm/CuSO ₄	20 : 1	0.0307	32
184	2.65	Asc Palm/檸檬酸銅	20 : 1	0.0014	不溶解
185*	5.30	CaAsc/無	---	0.0022	---
186*	5.30	CaAsc/CuSO ₄	40 : 1	1.4959	32
187	5.30	CaAsc/Cu(II) 2-乙基己酸酯	18 : 1	0.8947	不溶解
188	5.30	CaAsc/Cu(OH) ₂	20 : 1	0.2945	不溶解
189	5.30	CaAsc/硬脂酸銅	10 : 1	0.2391	不溶解
190*	2.46	CaAsc/無	---	0.0005	---
191	2.46	CaAsc/檸檬酸銅	16 : 1	0.2492	不溶解
192	2.46	CaAsc/Cu(II) 2-乙基己酸酯	20 : 1	0.1786	不溶解

* 比較樣品

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (60)

移動數據的分析顯示：1)併入塑性溶膠之抗壞血酸鹽毫莫耳數增加時，則會增加銅移動。這可能是因為在氧化進行期間形成的Cu複合物比Cu催化劑本身更具有溶解性。因為抗壞血酸鹽的溶解度降低，故減低移動效果。

實例 27

抗壞血酸基棕櫚酸鹽及非水溶性催化劑

以實例 23 製備及測試樣品，除了根據表 27 的展示改變的配方之外。

表 27---

各種 PVC 配方之 Cu²⁺ 移動

樣品 編號	銅移動量 ^a (ppm Cu/200 毫克/100毫克)	除氧劑	抗壞血酸鹽濃度 ^b (毫莫耳/10公克)	催化劑	催化劑濃度 ^b (毫莫耳/10公克)	催化劑濃度 (公克/100毫升)
193 ^d	0.0018	抗壞血酸	1.99	(無)		
194 ^d	0.4712	抗壞血酸鈉	1.76	CuSO ₄	0.046	32
195 ^d	1.2831	抗壞血酸鈉	1.76	CuSO ₄	0.088	32
196 ^d	0.0000	Asc棕櫚酸鹽	1.76	(無)		
197	0.0000	Asc棕櫚酸鹽	1.76	Cu octoate ^c	0.045	?
198	0.0000	Asc棕櫚酸鹽	1.76	硬脂酸銅	0.045	i
199	0.0041	Asc棕櫚酸鹽	1.76	Cu octoate ^c	0.045	?
200 ^d	0.0469	Asc棕櫚酸鹽	1.76	CuSO ₄	0.045	32

a) 在 100 毫升的水中以 ppm 計之 Cu²⁺，接觸 200 毫克的除清帽頂襯墊配方

b) 在 10 公克的除清帽頂襯墊配方中以毫莫耳計之抗壞血酸

五、發明說明 (61)

鹽或催化劑

c) octoate=2-乙基己酸酯

d) 比較樣品

表27顯示最高的銅離子移動典型係與結合水溶性銅催化劑(如CuSO，樣品194反195)之水溶性除氧劑(如抗壞血酸鈉)有關連。

觀察在表26及27的數據，可看出在非水溶性除氧劑與非水溶性銅催化劑結合時，基本上沒有發現任何銅移動。該結合會減少因為包裝物質受銅污染而使氣味不佳的情況，並提供有效的除氧量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

四、中文發明摘要(發明之名稱: 具低移動之除氧組合物)

本發明係揭示一種經改良之除氧組合物及以其形成之包裝用容器。該容器可適合於貯存氧敏感性物質，並具有以含有除氧劑之聚合物基質所組成之組合物作為其曝露內表面部份，及一種含有實質上非水溶性過渡金屬之化合物經分佈於其中。

英文發明摘要(發明之名稱: OXYGEN SCAVENGING COMPOSITIONS WITH LOW MIGRATION)

An improved oxygen scavenging composition and packaging container formed therefrom is disclosed. The container is suitable for storage of oxygen sensitive materials and has as part of its exposed interior surface a composition composed of a polymeric matrix with a oxygen scavenger and a substantially water-insoluble transition metal containing compound distributed therein.

本 告 公

- 裝……訂

六、申請專利範圍

亞硫酸鹽化合物。

8. 根據申請專利範圍第5項之產物，其中聚合基質包括聚烯烴均聚物、聚烯烴共聚物及其混合物。
9. 根據申請專利範圍第5項之產物，其中聚合基質係選自包括聚乙烯、聚丙烯、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、氯乙烯均聚物、氯乙烯共聚物及其摻合物。
10. 根據申請專利範圍第5項之產物，其中聚合基質包括至少一種聚乙烯與至少一種乙烯/醋酸乙烯酯共聚物之混合物。
11. 根據申請專利範圍第5項之產物，其中聚合基質包括一種聚合物，此聚合物係選自包括聚烯烴、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、丁基橡膠、苯乙烯/丁二烯橡膠、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物、異戊二烯、苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物及其混合物。
12. 根據申請專利範圍第5項之產物，其中聚合基質包括一或數種氯乙烯樹脂。
13. 一種清除密閉容器內部所包含氧之方法，其包括使該容器之內部曝露於一種組合物下，該組合物包括一種聚合基質，其含有i)至少一種選自實質上非水溶性之抗壞血酸鹽化合物或亞硫酸鹽類或其混合物之除氧劑，與ii)至少一種實質上非水溶性過渡金屬化合物，其中聚合基質具有至少約0.1重量百分比之該除氧劑，除氧劑對過渡金屬之莫耳比為自約3000:1至20:1，且除氧劑及過渡金屬

六、申請專利範圍

化合物之水溶解度在25℃下為每100 cc水小於0.1克。

14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中過渡金屬化合物之過渡金屬係選自包括鈦、鋁、鈳、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、錫或其混合物；且過渡金屬係呈其最高價鍵狀態。
15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中過渡金屬化合物之過渡金屬係選自包括鐵、鎳、錳、鈷、銅或其混合物。
16. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該過渡金屬化合物之過渡金屬是銅。
17. 根據申請專利範圍第13、15或16項之方法，其中除氧劑是一種抗壞血酸鹽化合物。
18. 根據申請專利範圍第13、15或16項之方法，其中除氧劑是亞硫酸鹽化合物。
19. 一種固態除氧組合物，其包含一種聚合基質，該基質具有分佈於其中之基本上由以下所組成之混合物：i) 至少一種選自抗壞血酸鹽化合物、亞硫酸鹽或其混合物之非水溶性除氧劑；與ii) 至少一種非水溶性過渡金屬化合物，其中聚合基質具有至少約0.1重量百分比之該除氧劑，除氧劑對過渡金屬之莫耳比為自約3000:1至20:1，且除氧劑及過渡金屬化合物之水溶解度在25℃下為每100 cc水小於0.1克。
20. 根據申請專利範圍第19項之組合物，其中過渡金屬化合物之過渡金屬係選自鈦、鋁、鈳、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、錫或其混合物；且過渡金屬係呈其最高價鍵狀態。

六、申請專利範圍

21. 根據申請專利範圍第19項之組合物，其中過渡金屬化合物之過渡金屬係選自包括鐵、鎳、錳、鈷、銅或其混合物。
22. 根據申請專利範圍第19項之組合物，其中該過渡金屬化合物之過渡金屬是銅。
23. 根據申請專利範圍第19、21或22項之組合物，其中除氧劑是一種抗壞血酸鹽化合物。
24. 根據申請專利範圍第23項之組合物，其中除氧劑是含主要量之至少一種抗壞血酸鹽化合物與少量之至少一種選自丹寧、亞硫酸鹽及其混合物之試劑之混合物。
25. 根據申請專利範圍第19、21或22項之組合物，其中除氧劑為亞硫酸鹽化合物。
26. 根據申請專利範圍第23項之組合物，其中聚合基質包括聚烯烴均聚物、聚烯烴共聚物及其混合物。
27. 根據申請專利範圍第23項之組合物，其中聚合基質係選自包括聚乙烯、聚丙烯、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、氯乙烯均聚物、氯乙烯共聚物及其摻合物。
28. 根據申請專利範圍第23項之組合物，其中聚合基質包括至少一種聚乙烯與至少一種乙烯/醋酸乙烯酯共聚物之混合物。
29. 根據申請專利範圍第23項之組合物，其中聚合基質包括一種聚合物，此聚合物係選自包括聚烯烴、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、丁基橡膠、苯乙烯/丁二烯橡膠、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物、異戊二烯、苯乙烯/異戊二

六、申請專利範圍

烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物及其混合物。

30. 根據申請專利範圍第24項之組合物，其中聚合基質包括一或數種氯乙烯樹脂。

裝

訂

線

公告本

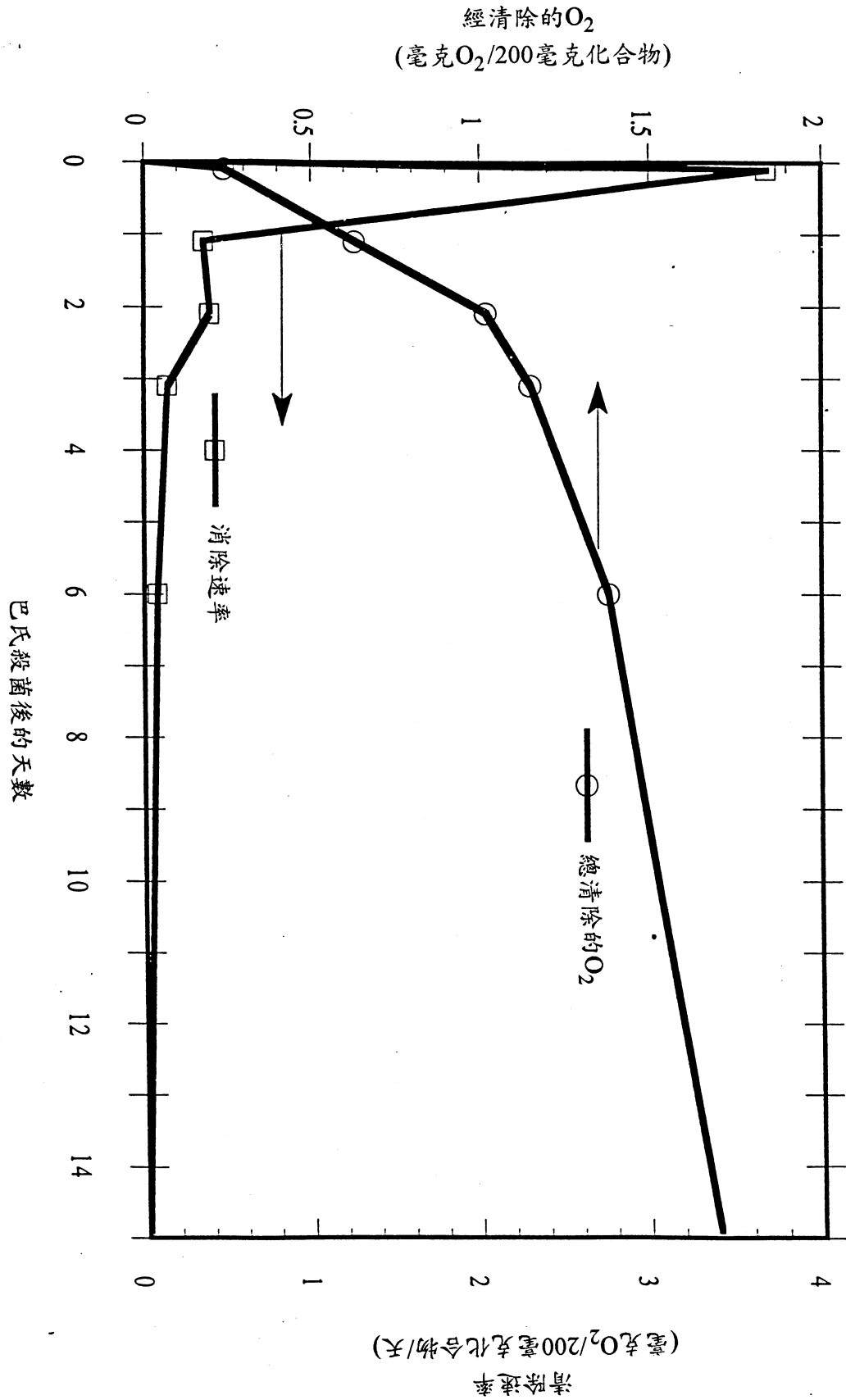


圖 1