

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880023116.X

C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08K 5/3417 (2006.01)
B65D 81/26 (2006.01)
C07D 209/44 (2006.01)
B65D 1/02 (2006.01)

[43] 公开日 2010年3月31日

[11] 公开号 CN 101688020A

[51] Int. Cl. (续)

C08L 67/02 (2006.01)

[22] 申请日 2008.5.9

[21] 申请号 200880023116.X

[30] 优先权

[32] 2007.5.10 [33] US [31] 60/928,553

[86] 国际申请 PCT/US2008/063250 2008.5.9

[87] 国际公布 WO2008/141185 英 2008.11.20

[85] 进入国家阶段日期 2009.12.31

[71] 申请人 康斯达国际公司

地址 美国宾西法尼亚州

[72] 发明人 G·N·德什潘德 P·D·维普特
M·W·恩斯雷

[74] 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

代理人 钟守期 唐铁军

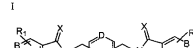
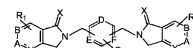
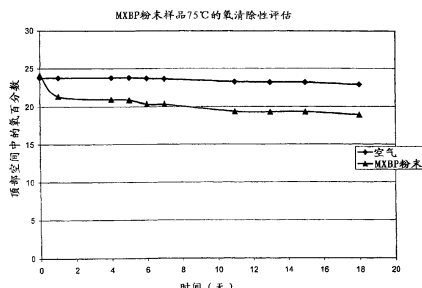
权利要求书 15 页 说明书 33 页 附图 5 页

[54] 发明名称

氧清除分子、包含所述氧清除分子的制品及其使用方法

[57] 摘要

本发明涉及结构式 I 和 II 的化合物，其中 X 选自 O、S 和 NH；Y、A 和 B 独立地选自 N 和 CH；D、E 和 F 独立地选自 CH、N、O 和 S；符号 - 代表一个单键或一个双键；且 R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、吸电子基和给电子基。在另一些实施方案中，所述化合物被用作氧清除剂，并用于阻隔组合物和制品中。

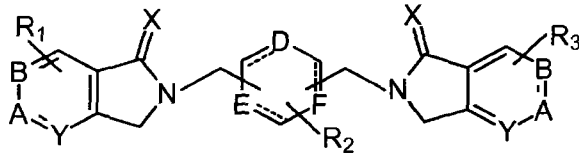


II

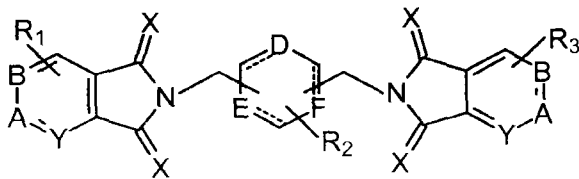
1.一种组合物，包含：

(a)一种基础聚合物；

(b)至少一种式 I 或 II 的化合物，



I



II

其中 X 选自 O、S 和 NH；

Y、A 和 B 独立地选自 N 和 CH；

D、E 和 F 独立地选自 CH、N、O 和 S；

符号—在与键线结合使用时代表一个单键或一个双键；并且

R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、吸电子基和给电子基以及一种过渡金属；和

(c)至少一种正氧化态的过渡金属，所述金属以 10 至 400 ppm 的量存在于所述组合物中；

其中所述化合物以所述组合物的约 0.10 至 10 重量%的量存在。

2.权利要求 1 的组合物，其中所述至少一种过渡金属为钴。

3.权利要求 2 的组合物，其中所述至少一种过渡金属还包括锌。

4.权利要求 1 的组合物，其中所述基础聚合物包括一种聚酯聚合物。

5.权利要求 4 的组合物，其中所述聚酯聚合物为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

6.权利要求 1 的组合物，其中以组合物的重量为基准，所述化合物的存在量为约 1 至约 10 重量%。

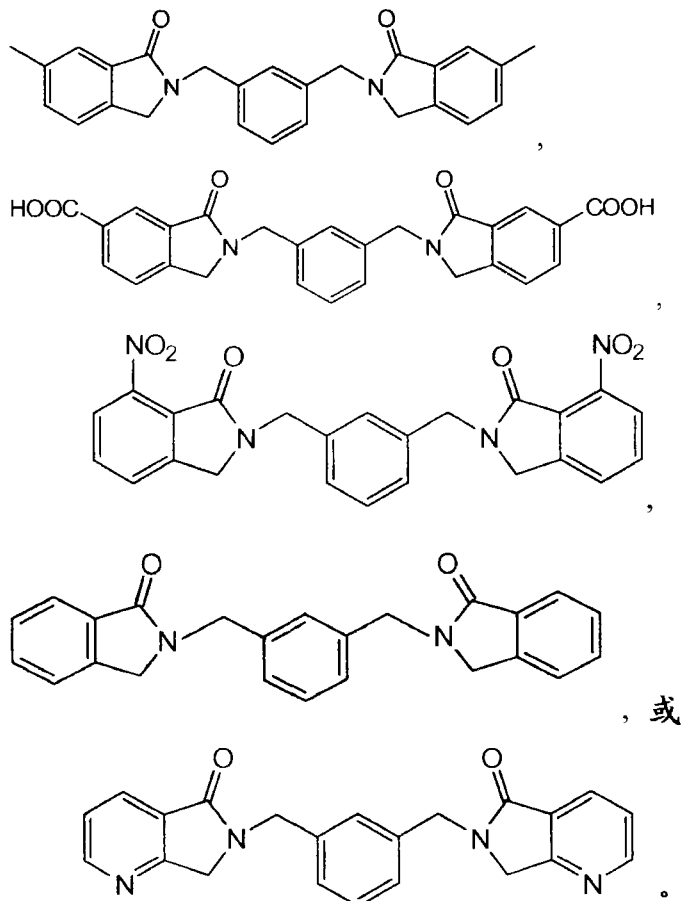
7.权利要求 1 的组合物，其中以组合物的重量为基准，所述化合

物的存在量为约 1 至约 5 重量%。

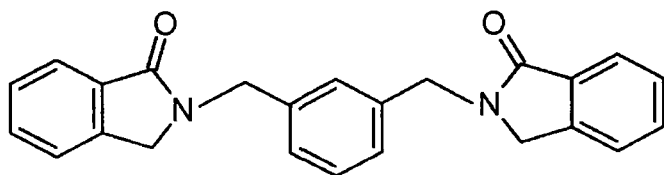
8.权利要求 1 的组合物，其中以组合物的重量为基准，所述化合物的存在量为约 1 至约 3 重量%。

9.权利要求 1 的组合物，其中所述过渡金属的浓度为 30 至 150 ppm。

10.权利要求 1 的组合物，其中所述化合物为

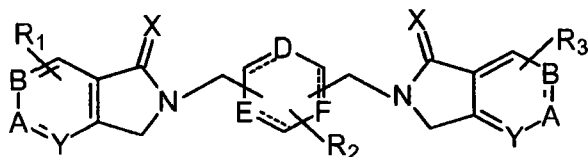


11.权利要求 1 的组合物，其中所述化合物为

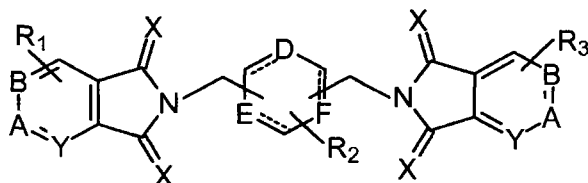


12.一种包括至少一层的包装品的壁，所述层包含一种组合物，所述组合物包含：

- (a)一种基础聚合物；
- (b)至少一种式 I 或 II 化合物，



I



II

其中 X 选自 O、S 和 NH;

Y、A 和 B 独立地选自 N 和 CH;

D、E 和 F 独立地选自 CH、N、O 和 S;

符号—代表一个单键或一个双键; 并且

R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、吸电子基和给电子基以及一种过渡金属; 和

(c)至少一种正氧化态的过渡金属, 所述金属以 10 至 400 ppm 的量存在于所述组合物中;

其中所述化合物以所述组合物的约 0.10 至 10 重量%的量存在。

13.权利要求 12 的壁, 其中所述至少一种过渡金属包括钴。

14.权利要求 13 的壁, 其中所述至少一种过渡金属还包括锌。

15.权利要求 12 的壁, 其中所述基础聚合物包括一种聚酯聚合物。

16.权利要求 15 的壁, 其中所述聚酯聚合物为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

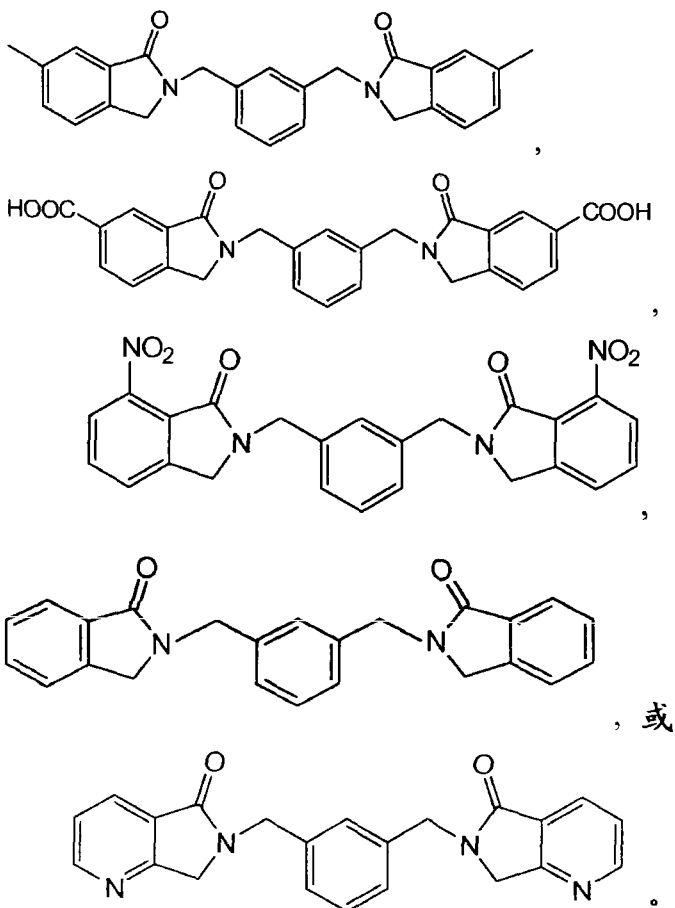
17.权利要求 12 的壁, 其中以组合物的重量为基准, 所述化合物的存在量为约 1 至约 10 重量%。

18.权利要求 12 的壁, 其中以组合物的重量为基准, 所述化合物的存在量为约 1 至约 5 重量%。

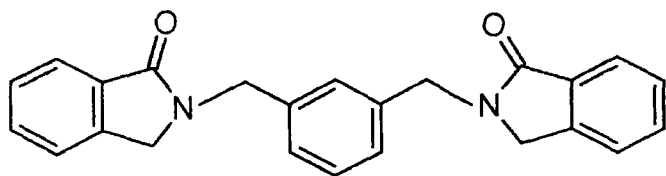
19.权利要求 12 的壁, 其中以组合物的重量为基准, 所述化合物的存在量为约 1 至约 3 重量%。

20.权利要求 12 的壁, 其中所述过渡金属的浓度为 30 至 150 ppm。

21.权利要求 12 的壁, 其中所述化合物为



22. 权利要求 12 的壁，其中所述化合物为



23. 一种包含聚合物的用于包装品的壁，所述壁包括：

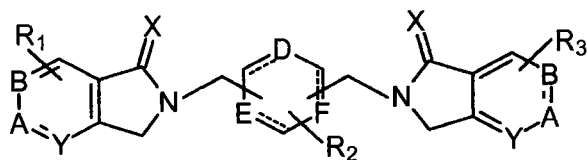
(a) 一个或多个外层；以及

(b) 一个或多个内层；

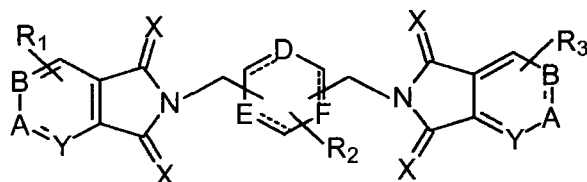
其中至少一个所述内层或至少一个所述外层包含一种组合物，所述组合物包含：

(1) 一种基础聚合物；

(2) 至少一种式 I 或 II 化合物，



I



II

其中 X 选自 O、S 和 NH；

Y、A 和 B 独立地选自 N 和 CH；

D、E 和 F 独立地选自 CH、N、O 和 S；

符号—代表一个单键或一个双键；并且

R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、吸电子基和给电子基以及一种过渡金属；和

(3)至少一种正氧化态的过渡金属，所述金属以 10 至 400 ppm 的量存在于所述组合物中；

其中所述化合物以所述组合物的约 0.10 至 10 重量%的量存在。

24.权利要求 23 的壁，其中所述至少一种过渡金属包括钴。

25.权利要求 24 的壁，其中所述至少一种过渡金属还包括锌。

26.权利要求 23 的壁，其中所述基础聚合物包括一种聚酯聚合物。

27.权利要求 26 的壁，其中所述聚酯聚合物为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

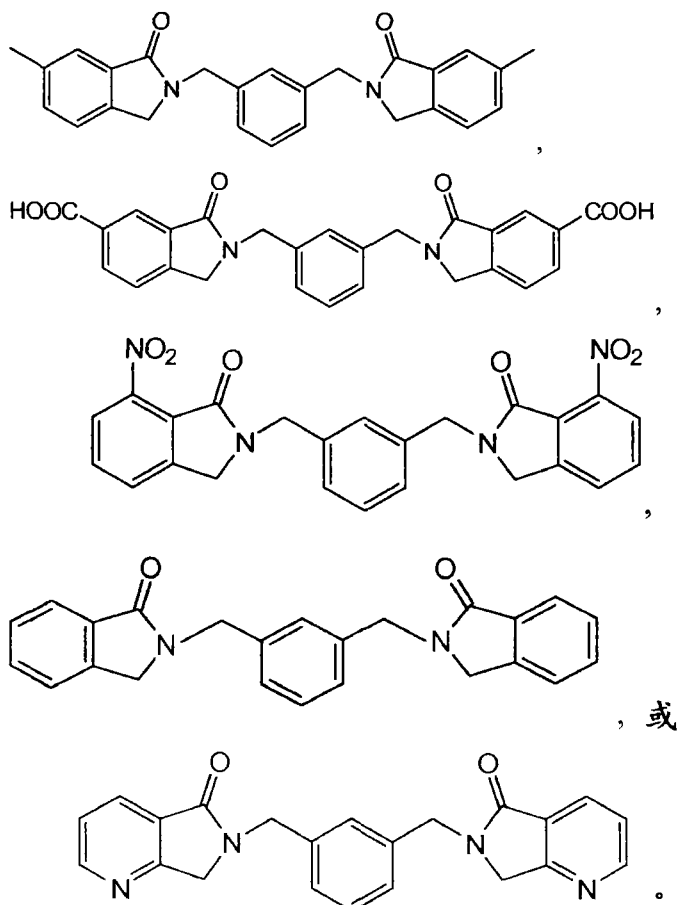
28.权利要求 23 的壁，其中以组合物的重量为基准，所述化合物的存在量为约 1 至约 10 重量%。

29.权利要求 23 的壁，其中以组合物的重量为基准，所述化合物的存在量为约 1 至约 5 重量%。

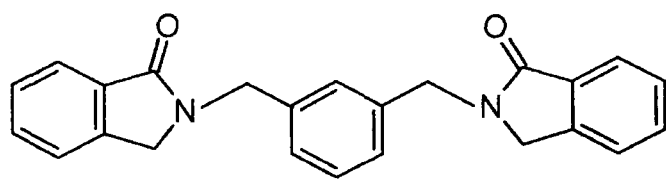
30.权利要求 23 的壁，其中以组合物的重量为基准，所述化合物的存在量为约 1 至约 3 重量%。

31.权利要求 23 的壁，其中所述第一层自所述第二层放射状地向外布置。

32.权利要求 23 的壁，其中所述化合物为

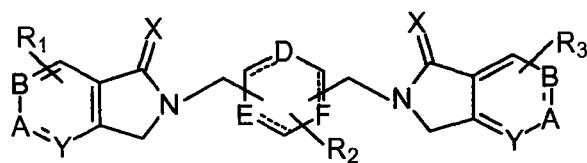


33.权利要求 23 的壁，其中所述化合物为

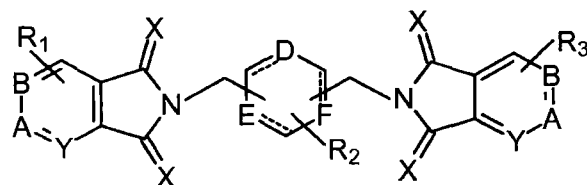


34.一种包装氧敏感材料的方法，包括：

- (a)制备一种具有一面壁的包装，所述壁包括至少一层，至少一个所述层包含一种组合物，所述组合物包含：
- 一种基础聚合物；
 - 至少一种式 I 或 II 的化合物，



I



II

其中 X 选自 O、S 和 NH；

Y、A 和 B 独立地选自 N 和 CH；

D、E 和 F 独立地选自 CH、N、O 和 S；

符号—代表一个单键或一个双键；并且

R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、吸电子基和给电子基以及一种过渡金属；和

至少一种正氧化态的过渡金属，所述金属以 10 至 400 ppm 的量存在于所述组合物中；其中所述化合物以所述组合物的约 0.10 至 10 重量%的量存在；

(b) 将所述氧敏感材料中纳入所述包装中；以及

(c) 封闭所述包装。

35. 权利要求 34 的方法，其中所述至少一种过渡金属包括钴。

36. 权利要求 35 的方法，其中所述至少一种过渡金属还包括锌。

37. 权利要求 34 的方法，其中所述基础聚合物包括一种聚酯聚合物。

38. 权利要求 37 的方法，其中所述聚酯聚合物为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

39. 权利要求 34 的方法，其中以组合物的重量为基准，所述化合物的存在量为约 1 至约 10 重量%。

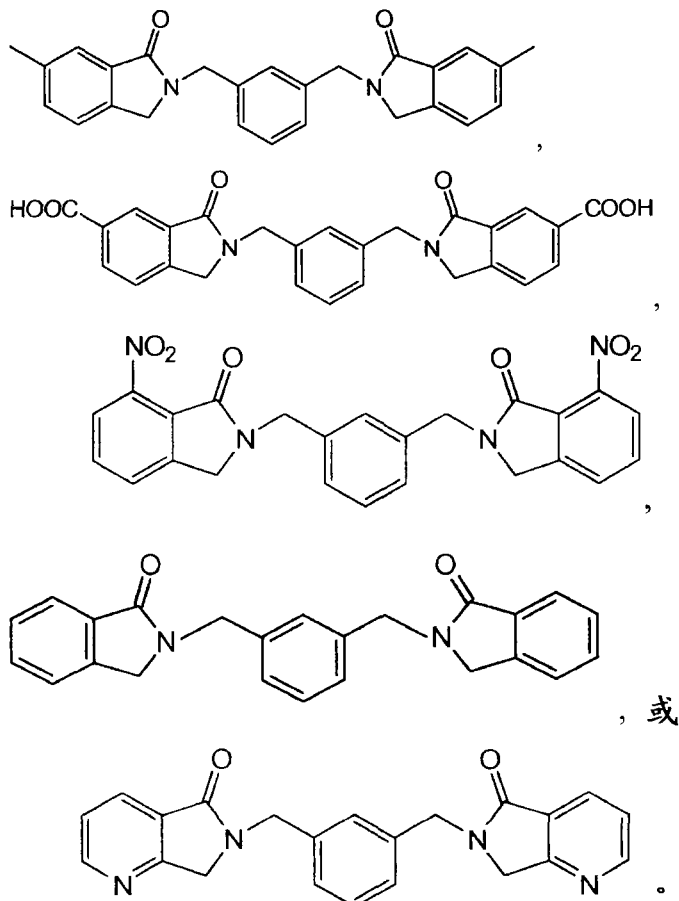
40. 权利要求 34 的方法，其中以组合物的重量为基准，所述化合物的存在量为约 1 至约 5 重量%。

41. 权利要求 34 的方法，其中以组合物的重量为基准，所述化合

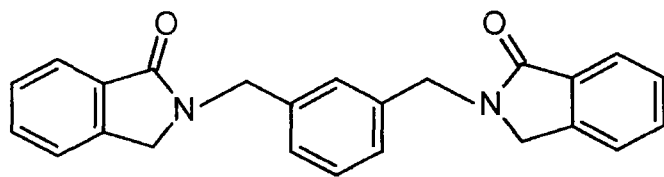
物的存在量为约 1 至约 3 重量%。

42. 权利要求 34 的方法，其中所述过渡金属的浓度为 30 至 150 ppm。

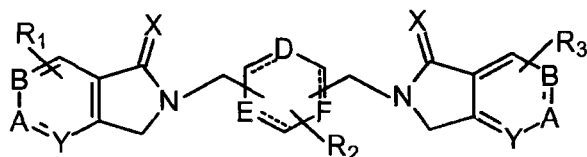
43. 权利要求 34 的方法，其中所述化合物为



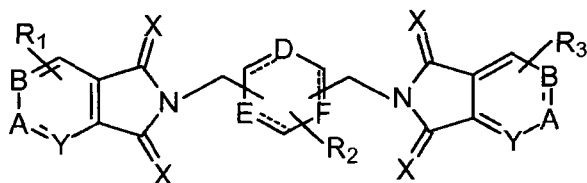
44. 权利要求 34 的方法，其中所述化合物为



45. 一种制备其一面壁具有阻氧性的包装材料的方法，包括：
(a) 将一种基础聚合物与至少一种式 I 或 II 的化合物相结合，



I



II

其中 X 选自 O、S 和 NH;

Y、A 和 B 独立地选自 N 和 CH;

D、E 和 F 独立地选自 CH、N、O 和 S;

符号—代表一个单键或一个双键; 并且

R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、吸电子基和给电子基以及一种过渡金属;

以形成一种组合物, 所述组合物具有至少一种正氧化态的过渡金属, 所述金属以 10 至 400 ppm 的量存在于所述组合物中; 并且其中所述化合物以所述组合物的约 0.10 至 10 重量%的量存在;

(b) 将步骤(a)的产物成形为壁; 并

(c) 形成一种包括所述壁的容器。

46. 权利要求 45 的方法, 其中所述至少一种过渡金属包括钴。

47. 权利要求 46 的方法, 其中所述至少一种过渡金属还包括锌。

48. 权利要求 45 的方法, 其中所述基础聚合物包括一种聚酯聚合物。

49. 权利要求 48 的方法, 其中所述聚酯聚合物为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

50. 权利要求 45 的方法, 其中以组合物的重量为基准, 所述化合物的存在量为约 1 至约 10 重量%。

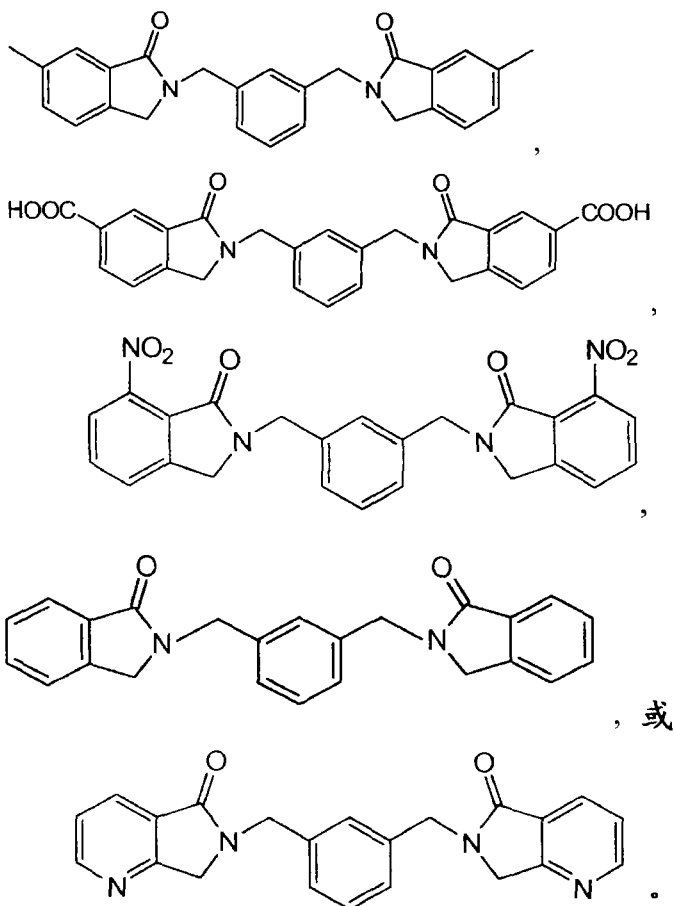
51. 权利要求 45 的方法, 其中以组合物的重量为基准, 所述化合物的存在量为约 1 至约 5 重量%。

52. 权利要求 45 的方法, 其中以组合物的重量为基准, 所述化合

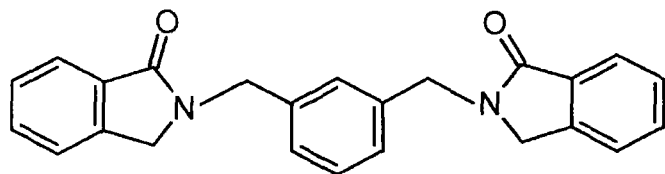
物的存在量为约 1 至约 3 重量%。

53.权利要求 45 的方法，其中所述过渡金属的浓度为 30 至 150 ppm。

54.权利要求 45 的方法，其中所述化合物为

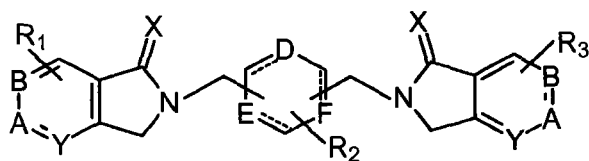


55.权利要求 45 的方法，其中所述化合物为

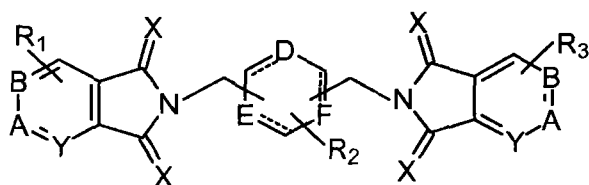


56.一种制造制品的方法，包括：

- (a)在熔融加工区中将以下物质相结合以形成一种熔体：
一种基础聚合物，
至少一种式 I 或 II 的化合物



I



II

其中 X 选自 O、S 和 NH；

Y、A 和 B 独立地选自 N 和 CH；

D、E 和 F 独立地选自 CH、N、O 和 S；

符号—代表一个单键或一个双键；并且

R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、吸电子基和给电子基以及一种过渡金属；和

至少一种正氧化态的过渡金属，所述金属以 10 至 400 ppm 的量存在于所述组合物中；其中所述化合物以所述组合物的约 0.10 至 10 重量%的量存在；

(b) 由所述熔体形成制品。

57. 权利要求 56 的方法，其中所述至少一种过渡金属包括钴。

58. 权利要求 57 的方法，其中所述至少一种过渡金属还包括锌。

59. 权利要求 56 的方法，其中所述基础聚合物包括一种聚酯聚合物。

60. 权利要求 59 的方法，其中所述聚酯聚合物为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

61. 权利要求 56 的方法，其中以组合物的重量为基准，所述化合物的存在量为约 1 至约 10 重量%。

62. 权利要求 56 的方法，其中以组合物的重量为基准，所述化合物的存在量为约 1 至约 5 重量%。

63. 权利要求 56 的方法，其中以组合物的重量为基准，所述化合物的存在量为约 1 至约 3 重量%。

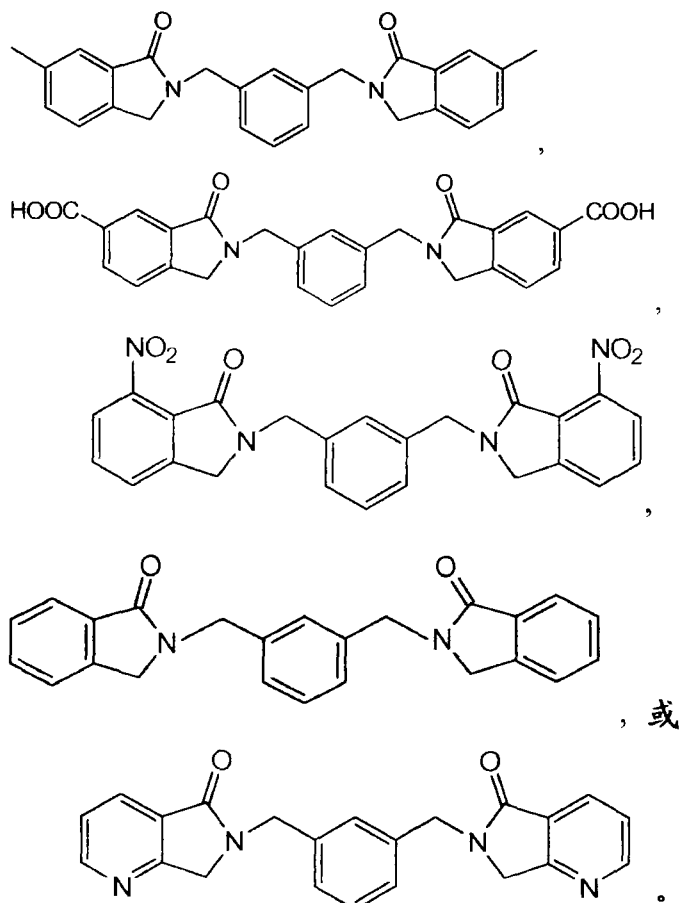
64.权利要求 56 的方法，其中所述过渡金属的浓度为 30 至 150 ppm.

65.权利要求 56 的方法，其中所述制品为一种预制坯。

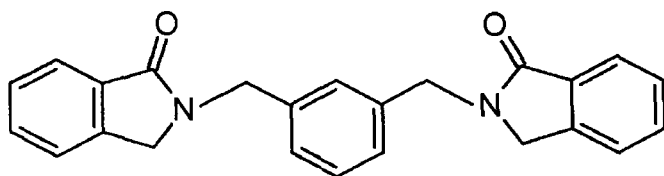
66.权利要求 56 的方法，其中所述制品为一种薄片。

67.权利要求 66 的方法，其中所述制品为瓶、杯或罐。

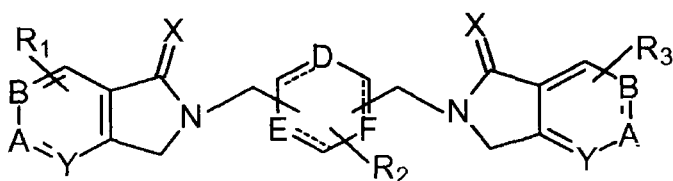
68.权利要求 56 的方法，其中所述化合物为



69.权利要求 56 的方法，其中所述化合物为



70.一种具有下式的化合物:



其中 X 选自 O、S 和 NH;

Y、A 和 B 独立地选自 N 和 CH;

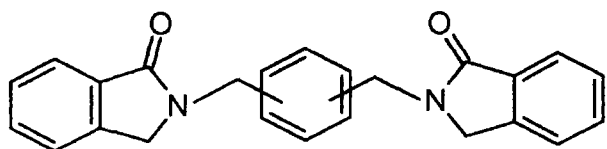
D、E 和 F 独立地选自 CH、N、O 和 S;

符号—代表一个单键或一个双键; 并且

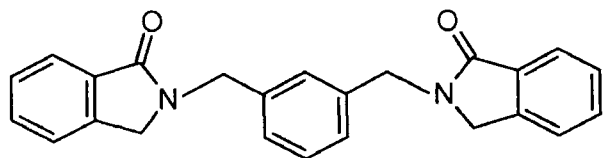
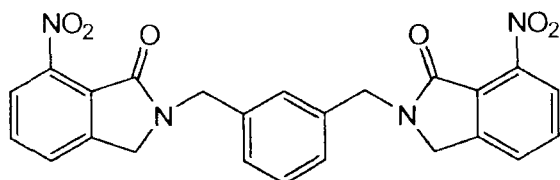
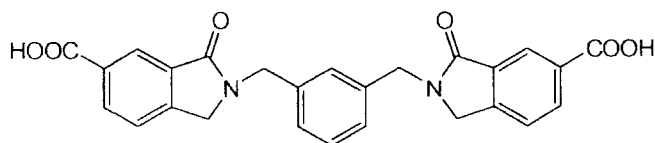
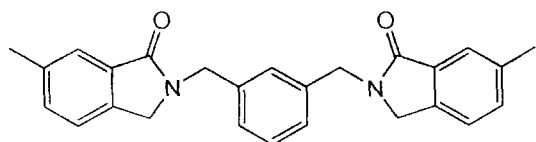
R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、吸电子基和给电子基。

71. 权利要求 70 的化合物, 其中 X 为 O; Y、A 和 B 均为 CH; D、E 和 F 均为 CH; —为一个双键; 且 R₁、R₂ 和 R₃ 均为氢。

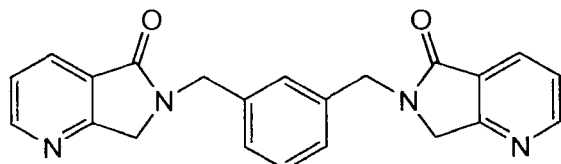
72. 权利要求 70 的化合物, 具有下式



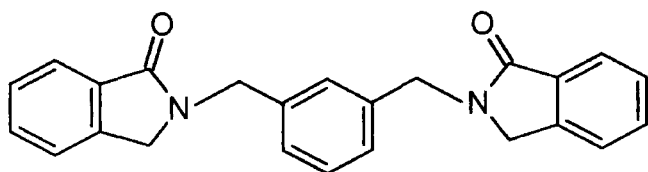
73. 权利要求 70 的化合物, 其为



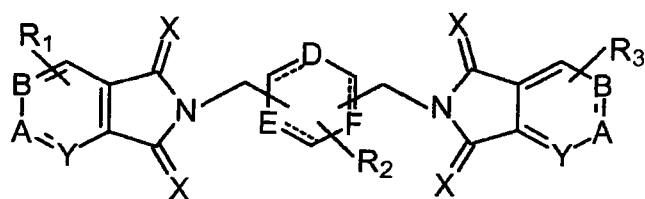
, 或



74. 权利要求 70 的化合物, 具有下式



75. 一种具有下式的化合物:



其中 X 选自 O、S 和 NH;

Y、A 和 B 独立地选自 N 和 CH;

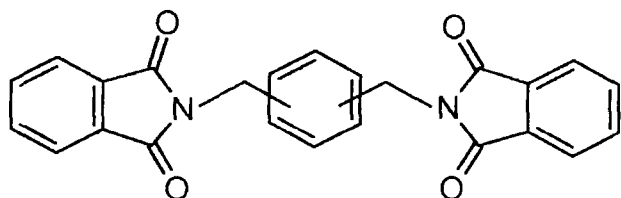
D、E 和 F 独立地选自 CH、N、O 和 S;

符号—代表一个单键或一个双键; 并且

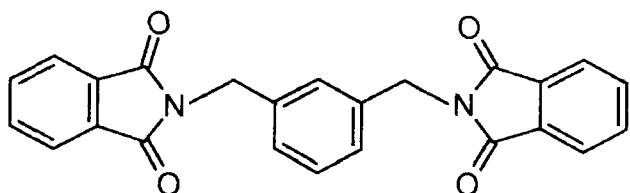
R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、吸电子基和给电子基。

76. 权利要求 75 的化合物, 其中 X 为 O; Y、A 和 B 均为 CH; D、E 和 F 均为 CH; —代表一个双键; 且 R₁、R₂ 和 R₃ 均为 H。

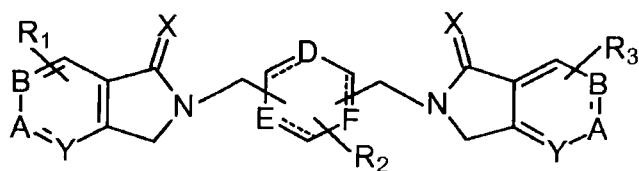
77. 权利要求 75 的化合物, 具有下式



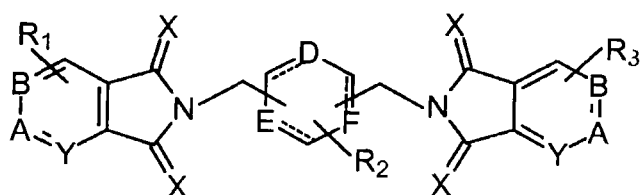
78. 权利要求 75 的化合物, 具有下式



79. 一种包含在长期使用中在氧的存在下通常易于逐渐降解的有机材料的组合物, 包含一种抗氧化有效量的式 I 或 II 的化合物,



I



II

其中 X 选自 O、S 和 NH;

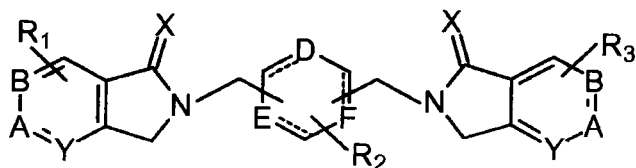
Y、A 和 B 独立地选自 N 和 CH;

D、E 和 F 独立地选自 CH、N、O 和 S;

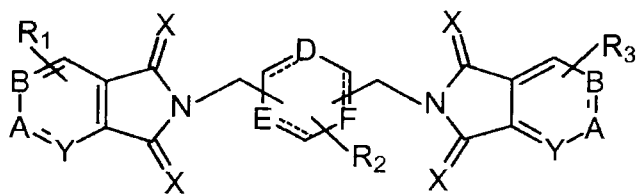
符号—代表一个单键或一个双键; 并且

R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、吸电子基和给电子基。

80. 一种源自成膜聚合物的容器, 具有至少一面包含有有效量的氧清除组合物的壁, 所述氧清除组合物包含一种式 I 或 II 化合物,



I



II

其中 X 选自 O、S 和 NH;

Y、A 和 B 独立地选自 N 和 CH;

D、E 和 F 独立地选自 CH、N、O 和 S;

符号—代表一个单键或一个双键; 并且

R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、吸电子基和给电子基以及一种过渡金属。

81. 一种在过渡金属及其盐的存在下与氧反应的氧清除组合物, 包含一种有效量的权利要求 70 或 75 的化合物。

82. 一种氧清除系统, 包括: (a) 一种包含权利要求 70 或 75 的化合物的氧清除组合物; (b) 一种有效量的过渡金属催化剂; 以及 (c) 一种可渗透氧的功能性阻隔层。

氧清除分子、包含所述氧清除分子的制品及其使用方法

相关申请的相互参引

本申请要求于2007年5月10日提交的、美国临时申请60/928,553的优先权，所述申请以引用的方式全文纳入本文。

技术领域

本发明涉及可用于氧清除的化合物。本发明还涉及基本透明的组合物，其包含一种基础聚合物、一种可氧化有机组分和一种过渡金属。本发明还涉及所述组合物在制造氧敏感材料的包装中的应用。

背景技术

本领域已悉知在保护氧敏感材料的包装结构中纳入氧清除剂。这种清除剂被认为可与包装中封存的氧或与自包装外渗入的氧反应，从而延长包装物品的寿命。所述包装包括膜、瓶、容器等。食品、饮料（例如啤酒和果汁）、化妆品、药品等对氧的存在特别敏感，需要与氧高度隔离以保持被包装物品的新鲜和避免气味、口感和色泽的变化。

已悉知某些聚酰胺与过渡金属结合可用作氧清除材料。一种特别适用的聚酰胺为MXD6，其聚合物链中包含间二甲苯残基。参见例如美国专利5,639,815、5,049,624和5,021,515。

其它氧清除剂包括亚硫酸钾（美国专利4,536,409）、不饱和烃（美国专利5,211,875）和抗坏血酸衍生物（美国专利5,075,362）。

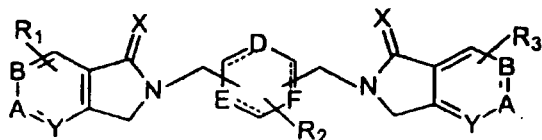
在由氧清除材料和诸如PET等基础聚合物树脂的混合物制备的包装壁的隔离层中，由于诸如清除材料与基础聚合物树脂的不混溶性，以及无法通过机械混合的方式产生小至不足以干涉光透过通路的分散相区域等因素，加上清除材料对PET基础树脂结晶行为的不利影响，会产生混浊现象。使这种混浊现象最小化的一个方法是仔细挑选基础树脂，以改善清除剂材料的分散性，从而减少（但不能基本消除）混浊度；以及使不利的结晶作用最小化。但不愿看到的是，这种方法可能会将对基础聚合物树脂的选择限制在较窄范围内。另一种方法是使

用作为增容剂的组合物以减少混浊度。这些方法增加了隔离层的成本，并且增容剂增添了一种必须评估其对所接触食物的适用性的额外的材料。因此，本领域需要改进的能提供高的氧清除能力并且基本透明的材料。

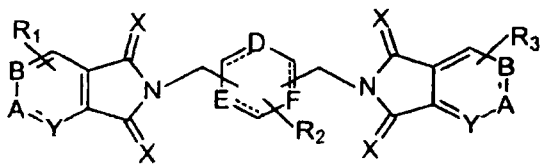
发明内容

本发明涉及这样的组合物，其包含：

- (a) 一种基础聚合物；
- (b) 至少一种式 I 或 II 化合物，



I



II

其中 X 选自 O、S 和 NH；Y、A 和 B 独立地选自 N 和 CH；D、E 和 F 独立地选自 CH、N、O 和 S；符号—在与键线结合使用时代表一个单键或一个双键；并且 R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、吸电子基和给电子基以及一种过渡金属；和 (c) 至少一种正氧化态的过渡金属，所述金属以 10 至 400 ppm 的量存在于所述组合物中；其中所述化合物以所述组合物的约 0.10 至 10 重量%的量存在。本发明还描述了所述组合物的制备方法及使用方法。

式 I 和 II 化合物也同样在本发明的范围内。对式 I 和 II 化合物的制备和使用方法也进行了描述。

附图说明

图 1 示出本发明一个优选实施方案中，装有 MXBP 的小瓶在 18 天中的氧百分数。

图 2 示出在本发明的一些优选实施方案中，用 MXBP 制备的 PET 基板在 25 天后清除了封闭环境中约 14% 的氧。

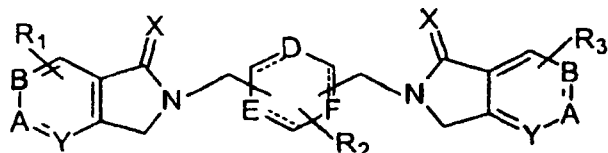
图3 本发明一个优选实施方案中化合物306的氧清除数据。■ =QC (对照样品, 包含1.5%MXD6、2%钴 Masterbatch (于PET中的新癸酸钴)); ▲=2%化合物306 + 2%钴 Masterbatch + Vitiva; ◆ =空气。

图4 本发明一个优选实施方案中化合物310的氧清除数据。■ =QC (对照样品, 包含1.5%MXD6、2%钴 Masterbatch (于PET中的新癸酸钴)); ▲=2.5%化合物310 + 2%钴 Masterbatch + Vitiva; ◆ =空气。

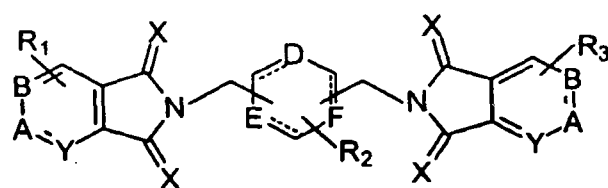
图5 本发明一个优选实施方案中化合物307的氧清除数据。■ =QC (对照样品, 包含1.5%MXD6、2%钴 Masterbatch (于PET中的新癸酸钴)); ▲=4%化合物307 + 2%钴 Masterbatch + Vitiva; ◆ =空气。

具体实施方式

在一些实施方案中, 本发明涉及式I和II化合物:



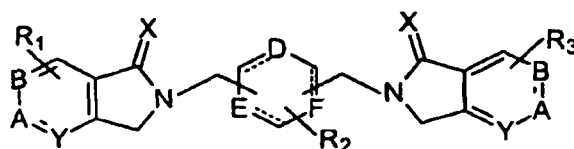
I



II

其中 X 选自 O、S 和 NH; Y、A 和 B 独立地选自 N 和 CH; D、E 和 F 独立地选自 CH、N、O 和 S; 符号—代表一个单键或一个双键; 并且 R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自 H、吸电子基和给电子基。

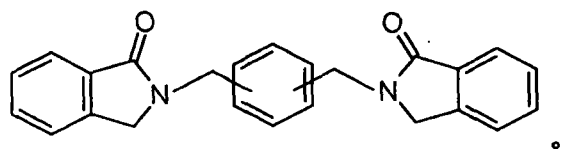
在一些方面, 本发明涉及具有下式的化合物,



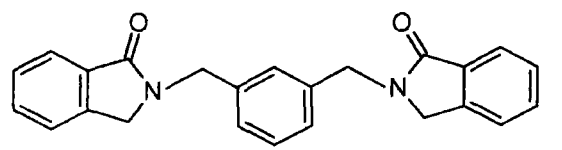
其中 X 为 O、S 或 NH; Y、A 和 B 独立地为 N 或 CH; D、E 和

F 独立地为 CH、N、O 或 S；符号—加实线代表一个单键或一个双键；并且 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为 H、吸电子基或给电子基。

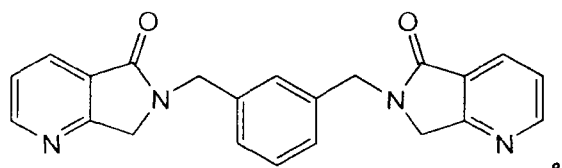
在一些组合中，X 为 O；Y、A 和 B 均为 CH；D、E 和 F 均为 CH；—为一个双键；且 R_1 、 R_2 和 R_3 均为氢。一些组合具有下式：



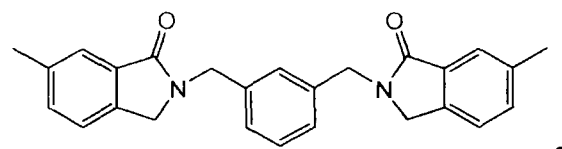
其它一些组合具有下式：



在其它一些优选实施方案中，X 为 O；Y 为 N；A 和 B 为 CH；D、E 和 F 均为 CH；—为一个双键；且 R_1 、 R_2 和 R_3 均为氢。本发明的一些组合具有下式：

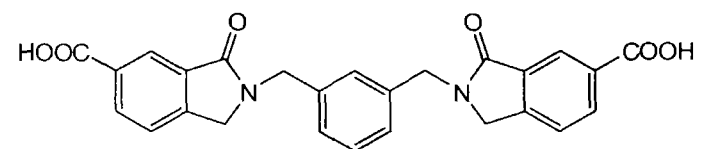


在又一些其它实施方案中， R_1 和 R_3 为给电子基。给电子基为本领域中所已知，也称为供电子基。优选的给电子基包括支链和直链烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基。本发明的一些优选的组合具有下式：

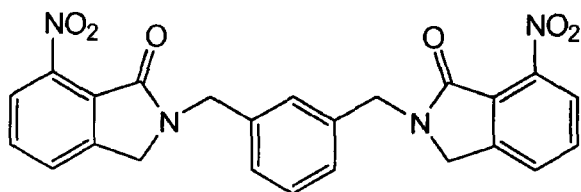


其它一些优选的给电子基包括烷氧基，例如甲氧基和乙氧基。其它一些优选的给电子基还包括胺，例如 $-NH_2$ 和 N (低级烷基)₂。

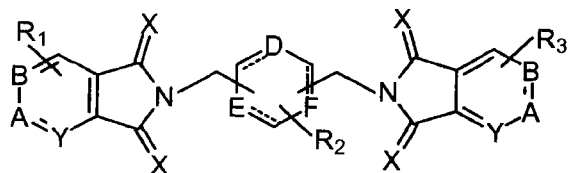
在又一些其它实施方案中， R_1 和 R_3 为吸电子基。吸电子基为本领域中所已知。优选的吸电子基包括硝基、羧酸、酯例如低级烷基酯、以及氰基。本发明的一些优选的组合具有下式：



本发明其它一些优选的组合具有下式:

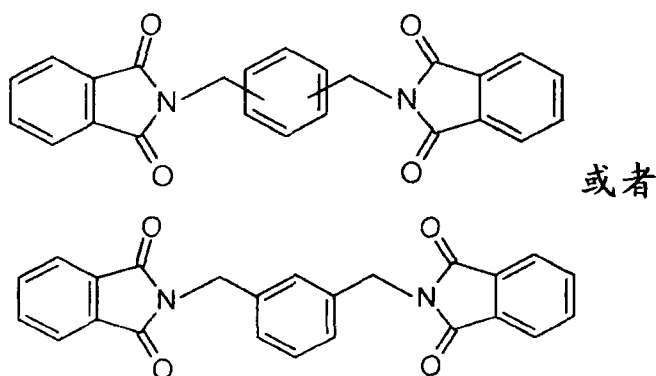


本发明的又一些组合具有下式:



其中 X 为 O、S 或 NH; Y、A 和 B 独立地为 N 或 CH; D、E 和 F 独立地为 CH、N、O 或 S; 符号—加实线代表一个单键或一个双键; 并且 R₁、R₂ 和 R₃ 独立地为 H、吸电子基或给电子基。在一些所述组合中, X 为 O; Y、A 和 B 均为 CH; D、E 和 F 均为 CH; —为一个双键; 并且 R₁、R₂ 和 R₃ 均为 H。

本发明的其它一些组合具有下式:



在一些方面, 本发明涉及在长期使用中, 在氧的存在下通常易于逐渐降解的有机材料, 其包含一种抗氧化性、或氧清除性有效量的本文所公开的化合物。

本发明的一些方面涉及包含一种成膜聚合物的容器, 其至少一面壁包含一种有效量的包含本文所公开的化合物的氧清除组合物。

另一些方面涉及在过渡金属及其盐的存在下, 可与氧反应的氧清除组合物, 其包含一种有效量的本文所公开的化合物。本发明还涉及一种氧清除体系, 包括: (a) 一种含有式 I 或 II 化合物的氧清除组合物; (b) 一种有效量的过渡金属催化剂; 以及 (b) 一种可渗透氧的功能性阻隔层。

本发明还涉及如下组合物，其包含：(a)一种基础聚合物；(b)至少一种式 I 或 II 的化合物；以及(c)至少一种正氧化态的过渡金属，所述金属以 10 至 400 ppm 的量存在于所述组合物中；其中所述化合物以所述组合物的约 0.10 至 10 重量%的量存在。一种优选的过渡金属为钴。在一些实施方案中，所述至少一种过渡金属还包括锌。在其它实施方案中，所述过渡金属包括锌和钴。

在一些组合物中，所述基础聚合物包括一种聚酯聚合物。一种优选的聚酯聚合物为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

在一些实施方案中，以组合物的重量为基准，本文所述的一种或多种化合物存在的量为约 1 至约 10 重量%。在其它实施方案中，以组合物的重量为基准，所述氧清除化合物存在的量为约 1 至约 5 重量%。在又一些实施方案中，以组合物的重量为基准，所述化合物存在的量为约 1 至约 3 重量%。本发明的范围还包括以组合物的重量为基准，本文所述化合物以约 0.1 至约 10 重量%的量存在的实施方案。

本发明的一些优选的实施方案包含浓度为组合物总重量的 30 至 150 ppm 的过渡金属。

本发明的其它方面涉及包括至少一层的包装壁，所述层包含一种组合物，所述组合物包含：(a)一种基础聚合物；(b)至少一种式 I 或 II 的化合物；以及(c)至少一种正氧化态的过渡金属，所述金属以 10 至 400 ppm 的量存在于所述组合物中；其中所述化合物以所述组合物的约 0.10 至 10 重量%的量存在。

本发明的又一些其它方面涉及包括如下组成的包装壁，所述组成包括：(a)一个或多个外层；以及(b)一个或多个内层；其中至少一个所述内层或至少一个所述外层包含一种组合物，所述组合物包含：(1)一种基础聚合物；(2)至少一种式 I 或 II 的化合物；以及(3)至少一种正氧化态的过渡金属；所述金属以 10 至 400 ppm 的量存在于所述组合物中；其中所述化合物以所述组合物的约 0.10 至 10 重量%的量存在。一些实施方案中，第一层自第二层放射状地向外放置。

本发明还涉及一种包装氧敏感材料的方法，包括：

(a)制备一种具有一面壁的包装，所述壁包括至少一个层，所述层中的至少一层包含一种组合物，所述组合物包含：

一种基础聚合物;

至少一种式 I 或 II 化合物; 以及

至少一种正氧化态的过渡金属, 所述金属以 10 至 400 ppm 的量存在于所述组合物中; 其中所述化合物以所述组合物的约 0.10 至 10 重量%的量存在;

(b) 将所述氧敏感材料纳入所述包装中; 以及

(c) 封闭所述包装。

本发明的又一些其它实施方案涉及制备一面壁具有阻氧性的包装材料的方法, 所述方法包括:

(a) 将一种基础聚合物与至少一种式 I 或 II 的化合物相结合以形成一种组合物, 所述组合物具有至少一种正氧化态的过渡金属, 所述金属以 10 至 400 ppm 的量存在于所述组合物中; 并且其中所述化合物以所述组合物的约 0.10 至 10 重量%的量存在;

(b) 将步骤(a)的产物成形为壁; 并

(c) 形成一种包括所述壁容器。

本发明的另一方面涉及制备一种制品的方法, 包括:

(a) 在熔融加工区中将以下物质相结合以形成一种熔体:

一种基础聚合物;

至少一种式 I 或 II 的化合物; 以及

至少一种正氧化态的过渡金属, 所述金属以 10 至 400 ppm 的量存在于所述组合物中; 其中所述化合物以所述组合物的约 0.10 至 10 重量%的量存在。

(b) 由所述熔体形成制品。

在一些实施方案中, 所述制品为一种预制坯、一种薄片、瓶、杯或罐。

所述术语“吸电子”或“供电子”是指取代基相对于占据分子中相同位置的氢的吸电子或供电子能力。所述术语可为本领域技术人员充分理解, 并由例如 J. March 描述于 *Advanced Organic Chemistry*, 1985, pp. 16-18 中。

吸电子基包括氟、氯、溴、硝基、酰基、氰基、羧基、低级烯基、低级炔基、醛基 (carboxaldehyde)、羧酰氨基、芳基、季铵、三氟

甲基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基羰基、磺基、链烷磺酰基、芳基磺酰基、全氟代烷基磺酰基、全氟代芳基磺酰基、磷酰基、叔胺阳离子、及其结合等。

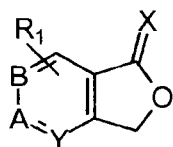
供电子基包括诸如羟基、低级烷氧基、低级烷基、氨基、低级烷氨基、二(低级烷基)氨基、芳氧基、巯基、低级烷硫基、低级烷基巯基和二硫醚等基团。本领域技术人员将理解，前述取代基可能在不同的化学条件下具有供电子性或吸电子性。此外，本发明还考虑到选自上述基团的各取代基的任意结合。

在一些实施方案中，最优选的供电子或吸电子取代基为卤素、硝基、烷酰基、醛基、芳基烷酰基、芳氧基、羧基、酰胺基(carboxamide)、氰基、磺酰基、亚砷、杂环基、胍、季铵、低级烯基、低级炔基、铊盐、羟基、低级烷氧基、低级烷基、氨基、低级烷氨基、二(低级烷氨基)、胺、低级巯基、巯基烷基、烷硫基和烷二硫基。

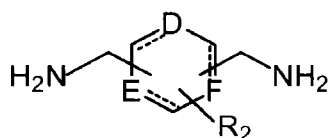
本发明的抗氧化剂/氧清除剂可用于多种下述有机产品中，所述有机产品在氧的存在下在长期使用过程中通常会逐渐降解。在一些实施方案中，本发明抗氧化剂所保护的有机组合物为本领域公认需要抗氧化剂保护的、并且惯常向其中加入某种类型的抗氧化剂以获得延长的使用寿命的此类物质。对抗的氧化降解为有机组合物的缓慢逐渐变质，而非例如燃烧。换言之，本发明的添加剂既不一定是滞燃添加剂也不一定是火焰抑制添加剂。

在一些实施方案中，所述抗氧化剂/氧清除剂可在升温下使用。一种所述应用可为在熔融加工操作中的应用。

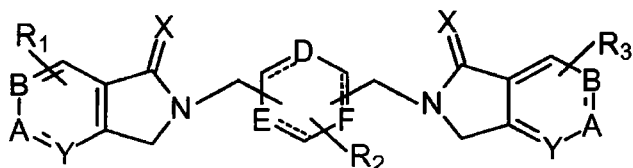
在一些实施方案中，本发明涉及本发明化合物的合成。在第一合成方案中，使约2摩尔的下式化合物



在能够释放水的反应条件下(所述水用迪安-斯达克榻分水器收集)，与1摩尔的下式化合物



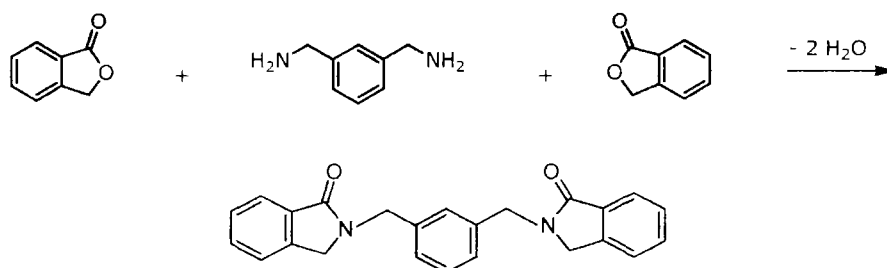
反应，以制备所需的下式产物：



其中所有基团定义如上。

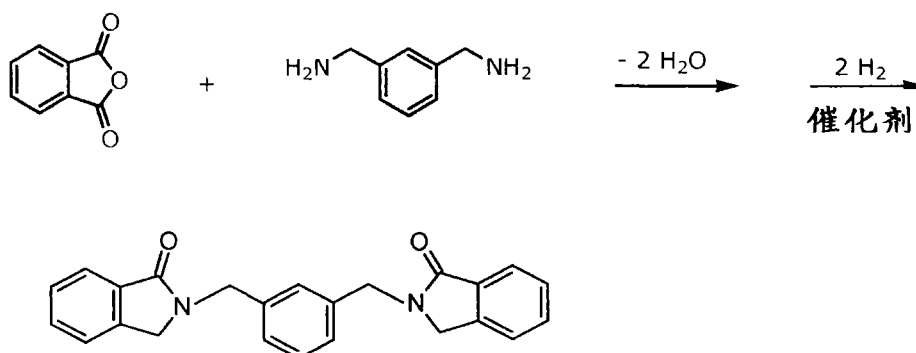
在一个优选的实施方案中，使 2 摩尔苯酐（也称为 *o*-羟甲基苯甲酸内酯或 1,3-二氢苯并[*c*]咪喃-1-酮或氧杂苯酐（oxophthalane）或 1(3H)-异苯并咪喃酮）与间苯二甲胺（*meta*-xylylenediamine）反应，如下所示：

方案 I



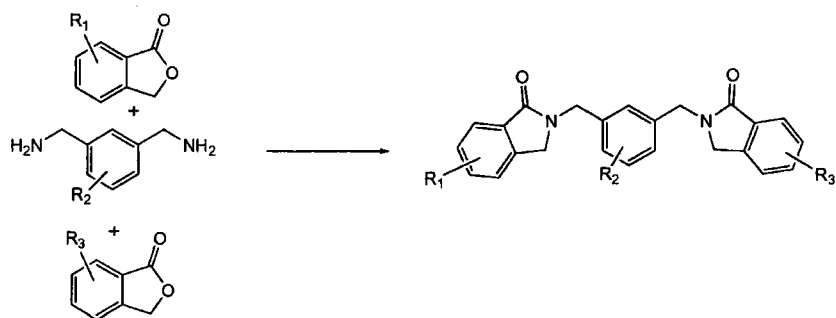
在另一个合成实施方案中，使邻苯二甲酸酐与间苯二甲胺反应，生成二酰亚胺产物，如下所示：

方案 2

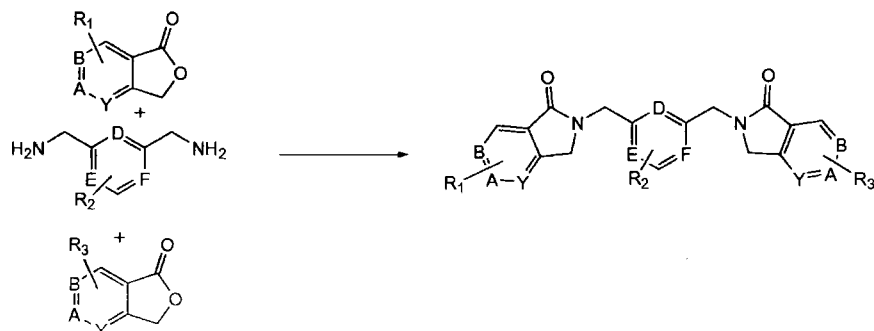


在本发明的又一些实施方案中，可使用本领域公知的方法根据以下方案制备：

方案 3

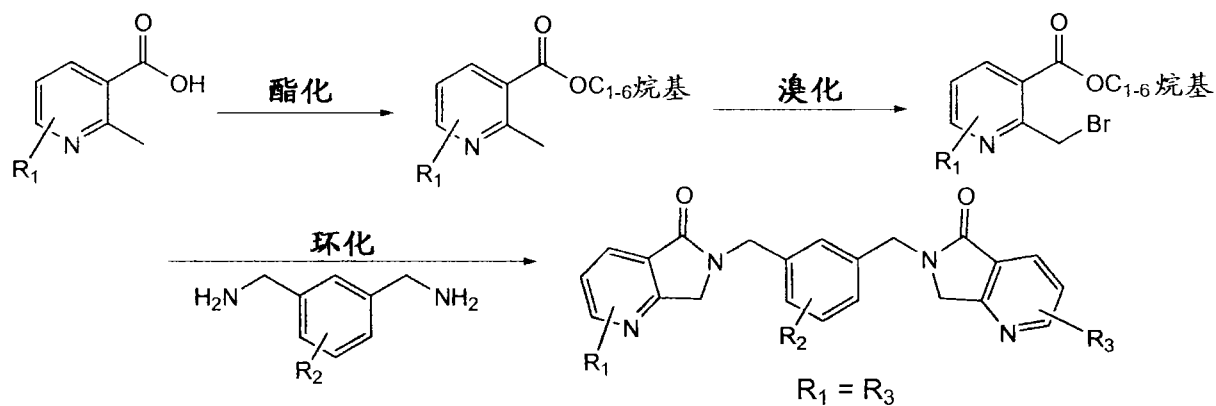


方案 4

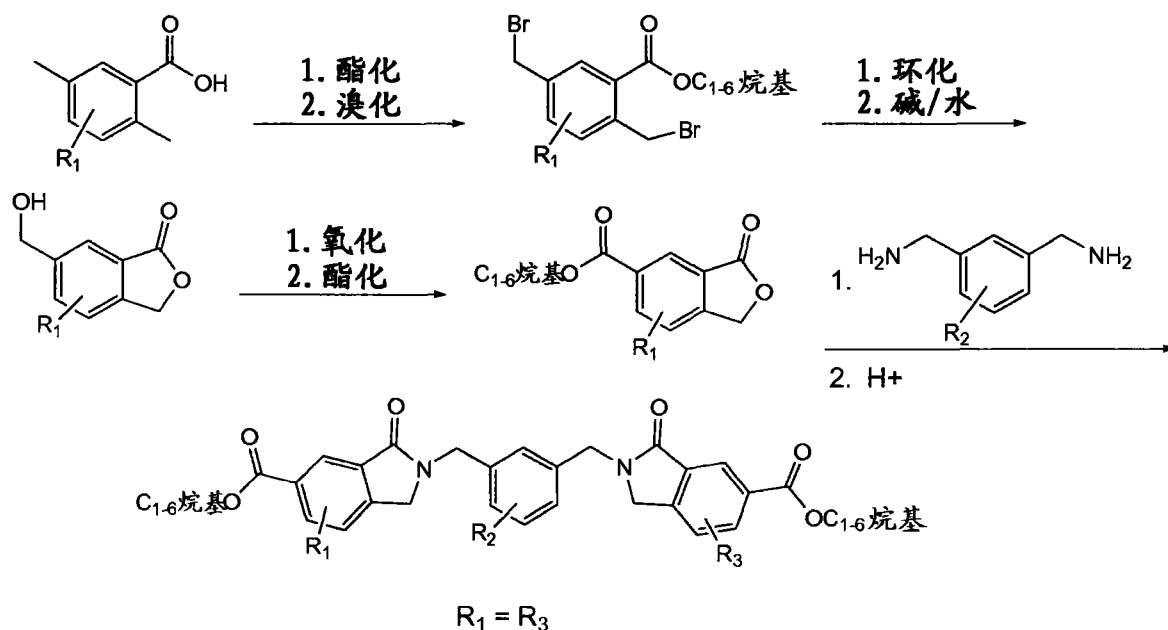


在又一些实施方案中，还可根据以下方案制备：

方案 5



方案 6



本领域已知的改进方案可用于产生本发明其它的实施方案。

可使用所述添加剂的有机材料的实例包括烯属不饱和单体的聚合物，包括均聚物和共聚物，例如聚烯烃，如聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯等。此外，聚卤代烃，例如聚氯乙烯、聚氯丁二烯、聚偏二氯乙烯、聚氟烯烃等，可提供以稳定性。所述添加剂为天然和合成橡胶提供抗氧化剂保护，所述橡胶例如烯属不饱和单体的共聚物，包括苯乙烯-丁二烯橡胶（SBR 橡胶）、乙烯丙烯共聚物、乙烯-丙烯二烯三元共聚物如乙烯、丙烯和环戊二烯或 1,4-环辛二烯的三元共聚物。聚丁二烯橡胶例如顺-聚丁二烯橡胶可被保护。聚-2-氯-1,3-丁二烯（氯丁二烯橡胶）和聚-2-甲基-1,3-丁二烯（异戊二烯橡胶）可被本发明添加剂所稳定。同样地，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）树脂也可被有效地稳定。乙烯乙酸乙烯酯共聚物可被保护，丁烯-丙烯酸甲酯共聚物也可被保护。含氮聚合物例如聚氨酯、腈橡胶和丙烯酸十二烷酯-乙烯基-吡咯烷酮共聚物可被有效地稳定。粘合剂组合物例如聚氯丁乙烯（氯丁二烯橡胶）的甲苯溶液可被保护。

石油例如溶剂精制的 Midcontinent 润滑油和 Gulfcoast 润滑油可被有效地稳定。在烃类润滑油中，包括矿物油和合成油中，当与诸如二烷基二硫代磷酸锌或二烷芳基二硫代磷酸锌等二烷基二硫代磷酸锌结合使用时，本发明添加剂特别有效。

诸如用于涡轮机和涡轮喷气发动机中的合成酯类润滑剂被高度地稳定。典型的合成酯类润滑剂包括二-2-乙基己基癸二酸酯、三羟甲基

丙烷三壬酸酯、季戊四醇的 C₅₋₉ 脂肪族单羧酸酯，在酯化条件下缩合多元醇、多聚羧酸、和脂肪族单羧酸和/或单羟基烷醇的混合物而成的复杂酯。这些复杂酯的一个实例为己二酸、乙二醇和一种 C₅₋₉ 脂肪族单羧酸混合物的缩合产品。例如邻苯二甲酸二辛酯等增塑剂可被有效的保护。重石油馏分例如焦油和沥青等如果需要也可被保护。

聚酰胺、例如己二酸-1,6-二氨基己烷缩合物和聚-6-氨基己酸(尼龙)也可被有效地稳定。聚醚、例如苯酚与环氧乙烷或环氧丙烷的共聚物也可被稳定。聚苯醚、例如由 2,6-二甲基苯酚使用铜-吡啶催化剂制成的聚-2,6-二甲基苯醚也可被稳定。聚碳酸酯塑料和其它聚甲醛类也可获得保护。

线性聚酯、例如邻苯二甲酸酐-二醇缩合物可被给予高度的保护。聚酯、例如源自对苯二甲酸和烷撑二醇的此类物质同样可被给予高度的保护。其它聚酯、例如偏苯三甲酸-丙三醇缩合物也可被保护。聚丙烯酸酯、例如聚丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯可被有效地稳定。聚丙烯腈和丙烯腈与其它烯属不饱和单体例如甲基丙烯酸甲酯的共聚物也可被有效地稳定。

所述添加剂可用于保护通常向其中加入氧化剂的众多有机底物中的任何一种。其通常在经济上允许保护下述底物的情况下使用，所述底物例如沥青、纸张、碳氟化合物例如 Teflon®、聚乙酸乙烯酯、聚偏二氯乙烯、苯并咪唑-茛树脂、聚乙烯醚、聚偏溴乙烯、聚溴乙烯、丙烯腈、乙烯基溴共聚物、乙烯基丁醛树脂、硅酮如二甲基硅酮润滑剂、磷酸酯润滑剂如磷酸三甲苯酯等。

本发明的一个优选实施方案是将氧清除剂纳入还包含一种过渡金属催化剂的聚对苯二甲酸乙二醇酯制剂中。氧清除剂在过渡金属催化剂的存在下能够起到特别好的效果。

除聚合物组分之外，包含本发明式 I 或 II 化合物的氧清除组合物可包括过渡金属盐、过渡金属化合物或过渡金属络合物作为氧清除催化剂。所述过渡金属可选自周期表的第一、第二或第三过渡系。所述金属可为 Rh、Ru 或 Sc 至 Zn (即 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn) 系列的元素之一。用于所述盐的合适的阴离子包括，但不限于，氯离子、乙酸根、油酸根、硬脂酸根、棕榈酸根、2-乙基

己酸根、新癸酸根和环烷酸根。代表性盐包括 2-乙基己酸钴(II)、油酸钴和新癸酸钴(II)。所述金属盐还可为离聚物，在这种情况下可使用聚合物抗衡离子。

本发明氧清除制剂中各组分的用量可影响所述组合物的应用和效力。因此，聚合物、过渡金属催化剂、抗氧化剂、聚合稀释剂、添加剂等的用量可根据所需制品及其最终用途而变化。例如，上述聚合物的主要功能之一是在所述清除过程中与氧发生不可逆反应，而过渡金属催化剂的一个主要功能是促进所述清除过程。因此，在很大程度上，聚合物的存在量会影响所述组合物的氧清除能力，即该组合物可消耗的氧的量，而过渡金属的存在量除影响诱导期外，还会影响耗氧速率。

将添加剂纳入底物中的方法是已知的。例如，如果底物为液体，则可将添加剂混入底物中。通常，有机底物处于溶液中，可将添加剂加入该溶液中然后除去溶剂。固体有机底物可仅用添加剂在挥发性溶剂中的一种溶液喷洒。例如，稳定的颗粒产物可通过使用添加剂的甲苯溶液喷洒所述颗粒获得。对于橡胶聚合物，所述添加剂可在聚合步骤之后，通过使其与最终的乳液或溶液聚合混合物混合、然后凝固或除去溶剂以重新获得稳定的聚合物而加入。所述添加剂还可在复合步骤中，仅通过使其与橡胶聚合物在市售的混合设备例如 Banbury 混合机中混合而加入。通过这种方式，橡胶聚合物例如苯乙烯-丁二烯橡胶、顺聚丁二烯或异戊二烯聚合物可与抗氧化剂和惯常加入的其它成分例如炭黑、油、硫、氧化锌、硬脂酸、硫化促进剂等混合。素炼之后，所得混合物可制造并模塑成最终形式并进行硫化。

本发明的氧清除组合物可纳入各种形式的包装制品中。合适的制品包括，但不限于，软片薄膜、弹性袋、囊、半硬质容器和硬质容器例如瓶（例如 PET 瓶）或金属罐，或其结合物。

常用的软质薄膜和弹性袋包括用来包装各种食品对象的此类物质，其可由一层或多层组成，以形成整体的膜或袋状包装材料。本发明的氧清除组合物可用于这种包装材料中的一层、一些层或所有层。

常用的硬质或半硬质制品包括塑料容器、纸容器或纸板容器，例如厚度通常为 100 至 1000 微米的热成型盘或杯，以及用于汁液、软饮料的此类物质。这种制品的各个壁可包括单层或多层材料。所述制品

还可制成瓶或金属罐、或者罩、盖、罩或盖的衬里、塑溶胶或垫圈的形式。本发明的氧清除组合物可作为成形的半硬质或硬质包装制品中的一体化层或一部分使用，或作为其外部或内部的涂敷层或衬里使用。对于作为衬里而言，所述氧清除组合物可以以膜的形式在例如共挤出、挤出涂覆、或挤出层压过程中与硬质制品本身一同挤出，以在制品生产过程中原位形成衬里；或者也可在制品制造完成后，通过加热和/或加压、通过粘合剂、或通过合适的其它任意方法粘合至所述制品的外表面。

尽管从包装便捷性和/或清除效力的角度来看，使用本发明作为包装壁的一体化或分立部分是优选的，但本发明还可用作包装制品的非一体化组分，例如瓶盖衬垫、粘合或非粘合的插片、密封层、小袋、纤维插垫等。

除了可用于包装食物和饮料的制品外，用于包装其它氧敏感产品的制品也可得益于本发明。所述产品可包括药剂、氧敏感的医疗产品、可腐蚀的金属或产品、电子设备等。

在本发明的一些实施方案中，所述组合物中的基础聚合物为一种聚酯。在某些实施方案中，本发明的聚酯聚合物具有热塑性，因而组合物的形式不受限制，可包括熔融相聚合形式、无定形小球形式、固态聚合物形式、半晶体颗粒形式、熔融加工区物质的组合物形式、瓶状预制坯形式、或拉伸吹塑的瓶或其它制品形式的组合物。在某些优选的实施方案中，所述聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）。

合适的聚酯聚合物的实例包括使用累积量小于约 15 摩尔%、或为约 10 摩尔%或更小、或约 8 摩尔%或更小的一种或多种聚羧酸改性剂，或者量小于约 60 摩尔%、或小于约 50 摩尔%、或小于约 40 摩尔%、或小于约 15 摩尔%、或为约 10 摩尔%或更小、或约 8 摩尔%或更小的一种或多种羟基化合物改性剂改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯均聚物和共聚物（为简洁起见统称为“PET”），以及使用累积量小于约 15 摩尔%、或为约 10 摩尔%或更小、或约 8 摩尔%或更小的一种或多种聚羧酸改性剂，或者累积量小于约 60 摩尔%、或小于约 50 摩尔%、或小于约 40 摩尔%、或小于约 15 摩尔%、或为约 10 摩尔%或更小、或约 8 摩尔%或更小的一种或多种羟基化合物改性剂改性的聚苯二甲

酸乙二醇酯均聚物和共聚物(本文统称为“PEN”),以及PET和PEN的混合物。改性剂聚羧酸化合物或羟基化合物为除含量至少为约85摩尔%的化合物之外的化合物。优选的聚酯聚合物为聚对苯二甲酸亚烷基酯,且最优选PET。

在一些实施方案中,以聚酯聚合物中所有重复单元的摩尔量为基准,所述聚酯聚合物包含至少约90摩尔%的对苯二甲酸乙二醇酯重复单元,在其它实施方案中,包含至少约92摩尔%,且在又一些其它实施方案中,包含至少约94摩尔%。

除了二酸组分对苯二甲酸、对苯二甲酸的衍生物、萘-2,6-二羧酸、萘-2,6-二羧酸的衍生物、或其混合物之外,本发明聚酯的一种或多种聚羧酸组分还可包括一种或多种另外的改性剂聚羧酸。这种另外的改性剂聚羧酸包括优选具有约8至约14个碳原子的芳香二羧酸、优选具有约4至约12个碳原子的脂肪二羧酸、或优选具有约8至约12个碳原子的环状脂肪二羧酸。可用作一种或多种酸组分的改性剂二羧酸的实例为邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、环己二羧酸、环己二乙酸、二苯基-4,4'-二羧酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等,最优选间苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸和环己二羧酸。应理解,这些酸相应的酸酐、酯和酰氯的应用都包含在术语“聚羧酸”中。还可使用三官能度和更高级的聚羧酸来改性聚酯。

所述羟基组分由包含2个或更多个能与羧酸基团反应的羟基基团的化合物制成。在一些优选的实施方案中,优选的羟基化合物包含2个或3个羟基基团。某些优选的实施方案具有2个羟基基团。所述羟基化合物包括C₂-C₄烷二醇,例如乙二醇、丙二醇和丁二醇,其中对于容器应用而言,最优选乙二醇。除了这些二醇外,一种或多种其它改性剂羟基化合物组分可包括优选具有6至20个碳原子的二醇,例如环状脂肪二醇,和/或优选具有约3至约20个碳原子的脂肪二醇。这种二醇的实例包括二乙二醇;三乙二醇;1,4-环己二甲醇;丙-1,3-二醇和丁-1,4-二醇(以所有羟基化合物残基的摩尔量为基准,当聚合物中乙二醇残基的存在量为至少85摩尔%时,所述二醇为被考虑的改性剂二醇);戊-1,5-二醇;己-1,6-二醇;3-甲基戊二醇-(2,4);新戊二醇;2-甲基戊二醇-(1,4);2,2,4-三甲基戊二醇-(1,3);2,5-乙基己二醇-(1,3);

2,2-二乙基丙二醇-(1,3); 己二醇-(1,3); 1,4-二-(羟基乙氧基)苯; 2,2-二-(4-羟基环己基)丙烷; 2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷; 2,2-二-(3-羟基乙氧基苯基)丙烷; 以及 2,2-二-(4-羟基丙氧基苯基)丙烷。通常, 聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯通过以下方法制备: 使二醇与游离酸形式的二羧酸或其二甲酯反应以生成酯单体和/或低聚物, 然后再使其缩聚以生成聚酯。

在一些优选的实施方案中, 改性剂包括间苯二甲酸、萘二羧酸、偏苯三酸酐、均苯四酸二酐、1,4-环己二甲醇和二乙二醇。以所有聚酯聚合物和所有聚酰胺聚合物的结合重量为基准, 所述聚酯聚合物在配制的聚酯聚合物组合物中的含量为大于约 50.0 重量%、或至少约 80.0 重量%、或至少约 90.0 重量%、或至少约 95.0 重量%、或至少约 96.0 重量%、或至少约 97 重量%, 且最高至约 99.90 重量%。所述配制的聚酯聚合物组合物还可包括配制的聚酯聚合物组合物和其它热塑性聚合物例如聚碳酸酯的混合物。在一些优选的组合物中, 所述聚酯构成本发明的组合物的绝大部分, 并且在一些实施方案中, 以组合物(不包括填料、无机化合物或颗粒、纤维、抗冲改性剂、或者作为抗冲改性剂或形成不连续相(例如在冷藏食物盘中可能出现的)的其它聚合物)的重量为基准, 所述聚酯的存在量为至少约 80 重量%, 或至少约 90 重量%。

所述聚酯组合物可通过本领域已知的足以实现酯化和缩聚的聚合方法制备。聚酯熔融相制造方法包括任选在酯化催化剂的存在下, 使二羧酸与二醇在酯化区直接缩合, 然后在缩聚催化剂的存在下, 在预聚和精炼区缩聚; 或者通常在酯交换催化剂的存在下, 在酯交换区进行酯交换, 然后在缩聚催化剂的存在下, 进行预聚和精炼, 并且其各自根据已知方法可任选为固态。

本发明组合物中使用的过渡金属为一种正氧化态的金属。应注意的是, 已设想可使用一种或多种此类金属。在一些实施方案中, 加入+2 或+3 氧化态的钴。在一些实施方案中, 优选使用+2 氧化态的钴。在某些实施方案中, 使用+2 氧化态的铜。在一些实施方案中, 使用+2 氧化态的镍。在某些实施方案中, 也可在组合物中加入锌。优选的锌化合物包括正氧化态的此类物质。

合适的过渡金属阳离子的抗衡离子包括羧酸根，例如新癸酸根、辛酸根、乙酸根、乳酸根、萘二甲酸根、苹果酸根、硬脂酸根、乙酰丙酮根、亚油酸根、油酸根、棕榈酸根、2-乙基己酸根、或乙二醇二乙醇酸根；或其氧化物、硼酸盐、碳酸盐、氯化物、二氧化物、氢氧化物、硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐或硅酸盐等。

在一些实施方案中，水平为至少约 10 ppm、或至少约 50 ppm、或至少约 100 ppm 的金属可实现合适的氧清除水平。过渡金属在一个应用中的精确用量可通过本领域技术人员熟练掌握的试验而确定。在一些涉及壁的应用的实施方案中（与其中使用更多催化剂的母料的应用相比），金属值优选保持在约 300 ppm 以下，并且在另一些实施方案中，优选约 250 ppm 以下。

过渡金属可以以无载体的形式或以在载体（例如液体或蜡）中的形式加入挤出机或其它设备中以制造制品，或者所述金属可存在于包含可氧化有机组分的浓缩物或载体中，存在于包含基础聚合物的浓缩物或载体中，或存在于包含基础聚合物/可氧化有机组分混合物的浓缩物或载体中。或者，过渡金属中的至少一部分可作为聚合催化剂加入至用以制备基础聚合物（在一些实施方案中为聚酯聚合物）的熔融相反应中，并且当所述聚合物供给至用以制造制品（例如预制坯或薄片）的熔融区（例如挤出区或注入成型区）时以残留金属的形式存在。所希望的是，过渡金属的加入基本不会增加熔融加工区中熔体的固有粘度（It. V）。因此，一种或多种过渡金属可在两个或更多个步骤中加入，例如，在制备聚酯聚合物的熔融相期间加入一次，并向制造制品的熔融区再加入一次。

所述组合物还可包括其它组分，例如颜料、填料、结晶助剂、抗冲改性剂、表面润滑剂、脱模剂、稳定剂、紫外线吸收剂、金属减活化剂、成核剂，如聚乙烯和聚丙烯、磷酸酯稳定剂和染料。其它附加的组分为本领域技术人员所公知，并可加入至现有的组合物中，只要其不会对所述组合物的性能产生不利影响即可。通常，此类组分的总重量相对于整体组合物的重量小于约 10%。在一些实施方案中，这些任选的组分相对于总体组合物的重量小于约 5%。

在制备用于制造拉伸吹塑瓶的聚酯聚合物组合物的过程中一种常

用的添加剂为再热添加剂，这是因为由所述组合物制成的预制坯必须在引入拉伸吹塑成瓶模具之前再热。任何常规的再热添加剂均可使用，所述添加剂包括各种形式的黑色颗粒，例如炭黑、活性炭、氧化铁黑、玻璃碳和碳化硅；灰色颗粒，例如锑；以及其它再热添加剂，例如硅石、氧化铁红等。

根据应用领域，另外的代表性的添加剂为抗冲添加剂。本领域公知的且可用于本发明的市售可得代表性的抗冲添加剂的实例包括乙烯/丙烯酸酯/缩水甘油基三元共聚物和乙烯/丙烯酸酯共聚物，其中所述丙烯酸酯为丙烯酸甲酯或乙酯，或者甲基丙烯酸甲酯或乙酯，或者相应的丙烯酸丁酯、苯乙烯基嵌段共聚物和各种丙烯酸核/壳型抗冲改性剂。所述抗冲改性剂可以以总体组合物的约 0.1 至约 25 重量%的常规用量使用，并且在一些实施方案中，优选以组合物的约 0.1 至约 10 重量%的量使用。

在许多应用中，被包装物品不仅对进入的氧敏感，而且还可能受到 UV 光线的影响。果汁和药剂是此类物品的两个实例。因此，在一些实施方案中，希望向聚酯组合物中以保护所包装物品的有效量纳入任意一种已知的 UV 吸收化合物。

本发明组合物可通过将一种基础聚合物（例如 PET）与所述可氧化有机组分和所述过渡金属组成混合而制备。这种组合物可通过本领域技术人员已知的任意方法制备。在某些实施方案中，一些或部分过渡金属可在混合之前存在于基础聚合物中。例如，这种残留金属可自基础聚合物的制造过程存在。在一些实施方案中，基础聚合物、可氧化有机组分和过渡金属通过在进料斗中翻转混合。其它任选的成分可在所述混合过程中加入，或在上述混合之后加入混合物中，或在上述混合步骤之前加至一种单独的组分中。

本发明组合物还可通过在熔融加工所述组合物以形成制品之前，单独地加入各成分并混合所述成分而制备。在一些实施方案中，所述混合可刚好在熔融加工区之前进行。在其它一些实施方案中，一种或多种成分可在将所有成分集合在一起之前在单独的步骤中预混合。

在一些实施方案中，本发明涉及本文所述组合物作为用于氧敏感材料的包装品的壁的一个组分的应用。对于在无清除添加剂的情况下

具有更高渗透性的包装的壁而言，其需要的清除能力通常更强。因此，使用固有渗透性较高的材料较难达到良好的效果。

所述壁可为硬质壁、软片或粘附薄膜。其可为均质材料或层压材料，或被其它聚合物所涂敷。如果该壁被层压或涂敷，则清除性可存在于所述壁的这样一层之中，即当不具有清除剂时该层的渗透性较高，并且该层在单独使用时，性能并不十分令人满意，但与一层或多层渗透性相对较低但氧清除性可忽略不计或不足的其它层结合使用时性能令人满意。单独的这种层可用于包装的外侧上，因为当包装被填充并密封时，氧主要从包装的外侧进入。但是，这一层不管在氧清除层的哪侧都将降低在填充和密封之前对清除能力的耗损。

当本发明组合物用于壁中，或作为壁中的一层使用时，所述组合物对氧的渗透率有利地不超过约 3.0、或约 1.7、或约 0.7、或约 0.2、或约 $0.03 \text{ cm}^3 \text{ mm}/(\text{m}^2 \text{ atm 天})$ 。本发明所提供的组合物的渗透率有利地不超过无氧清除性时的约四分之三。在一些实施方案中，所述渗透率不超过无氧清除性时的约二分之一，在某些实施方案中不超过十分之一，在其它实施方案中不超过二十五分之一，且在又一些实施方案中不超过约百分之一。无氧清除性时的渗透率有利地不超过 $17 \text{ cm}^3 \text{ mm}/(\text{m}^2 \text{ atm 天})$ ，或约 10，或约 6。对于从约 0.5 或约 1.0 至 10 或约 $6.0 \text{ cm}^3 \text{ mm}/(\text{m}^2 \text{ atm 天})$ 的渗透率而言，可获得特别好的效果。氧渗透率的测量可通过例如美国专利 5,639,815 中所述的方法进行，所述专利的内容通过引用的方式全文纳入本文。

在另一方面，本发明组合物可用作与一种聚合物或一种包含聚合物的组分混合的母料。在这种组合物中，为使最终的混合产物具有合适量的可氧化有机组分和过渡金属，这些组分的浓度应更高。所述母料还可包含一定量的与所述母料待混合的聚合物。在其它实施方案中，所述母料可包含可与所述母料待混合的聚合物相容的聚合物。

在又一方面，本发明的组合物可用于形成主要提供氧清除性的壁中的一个层（另一个层包括提供阻气性而不具有明显清除性的聚合物），或作为一种顶部空间的清除剂（通过包装壁与被包装物品一起被完全封闭）。这种技术也为本领域技术人员所公知。熟悉氧清除技术和产品的人员将理解如何实现本段所公开的结构。

渗透性的保持时间可通过在与氧敏感材料一起使用之前在密封容器中或惰性气氛例如氮气下储存制品而延长。

在另一方面，本发明提供一种包装，无论是硬质的、半硬质的、可伸缩的、有盖子的或软质的、或其结合均可，所述包装包括一个由本文所述组合物形成的壁。这种包装可通过本领域技术人员公知的方法制造。

可用于制造制品的技术包括常规模塑、注射模塑、拉伸模塑、挤出、热成型、挤坯吹塑，以及（特别是对于多层结构而言）使用胶粘锚固层共挤出和层压。取向、例如通过拉伸吹塑的聚合物的取向特别对邻苯二甲酸酯聚酯而言是重要的，因为其能够产生已知的机械增益。

制造制品的熔融加工区可在对制造所需制品有效的常规条件下运行，所需制品例如预制坯、瓶、盘和其它下文所述的制品。在一个实施方案中，所述条件能够使得有效地加工熔体而基本不增加熔体的 It_V ，并且不会促进酯交换反应。在一些优选的实施方案中，对于有效地进行聚酯聚合物、可氧化有机组分和过渡金属的物理混合而言，合适的运行条件是在小于约 6 分钟的总循环时间内，熔融加工区的温度为约 250℃ 至约 300℃，且通常不必施以真空和约 0 psig 至约 900 psig 的正压。在一些实施方案中，熔体在螺杆上的停留时间可为约 1 至约 4 分钟。

具体的制品包括需要高阻氧性的用于包装食品、饮料、化妆品、药剂和个人护理产品的预制坯、容器和膜。饮料容器的实例为用于承载水和碳酸软饮料的瓶，并且本发明特别适用于装有以下产品的瓶，即果汁、运动饮料、啤酒或氧能够不利地影响其味道、香味、性能（防止维生素降解）或色泽的任何其它饮料。本发明的组合物还特别适用作将热成型为硬质包装和柔性结构用膜的薄片。硬质包装包括食品盘和盖。食品盘应用的实例包括可烘烤的双层食品盘，或冷藏食品盘，容器底和盖二者皆可（热成型的盖或膜），其中食品物质的新鲜度可随氧的进入而减退。本发明的组合物还可用于制造化妆品容器和用于药剂或医疗器件的容器。

本发明的包装壁可为单层或多层结构。在使用多层壁的一些实施方案中，外层和内层可为具有一个或多个保护层且在其间的位置含有

氧清除材料的结构层。在一些实施方案中，所述外层和内层包括聚烯烃或聚酯。在某些实施方案中，优选单层设计。这种层可具有制造简单、成本低廉的优点。

除非另有指明，本发明不限于特定的分子结构、取代基、合成方法、反应条件等，这些可有所变化。还应理解，本文使用的术语仅出于说明特定实施方案的目的，而非意在限制。

在本说明书和所附的权利要求中，将提及一些术语，这些术语应被解释为具有以下含义：

如本文所用，词语“具有下式”或“具有所述结构”并非意在限制，而是以与术语“包括”惯常使用的相同方式使用。本文所用术语“独立地选自”是指所述的要素，例如R基团等，可以相同或不同。

如本文所用，术语“一”、“一个”、“该”等指代单数和复数对象，上下文另有明确指明的除外。例如“一个瓶”指代一个单一的瓶或多于一个的瓶。

如本文所用，对一个或多个方法步骤的说明并不排除在结合叙述步骤之前或之后的另外的方法步骤的存在。另外的步骤也可作为所述步骤的中间插入步骤。此外，应理解，方法步骤或成分的书写是判别分立的行为和成分的常规依据，并且所述书写可以以任意顺序排列。

当本申请中列出数值范围时，应理解，所述范围包括所述范围界限之间的所有的整数和分数。数值范围明确包括小于所述端点的数值以及所述范围之间的那些数值。例如，范围1-3包括整数1、2和3，以及位于这些整数之间的任意分数。

如本文所用，“母料”是指基础聚合物、可氧化有机组分和过渡金属的混合物，其通常将用至少是另外的基础聚合物稀释，然后形成制品。因此，可氧化有机组分和过渡金属的浓度高于所形成的制品中的浓度。

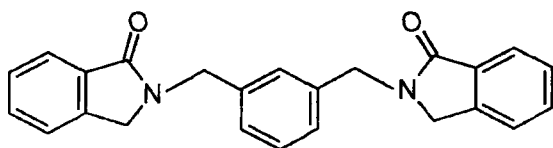
提出以下实施例，以说明关于分子合成和该分子在清除氧中的应用以及包含这种清除剂的产品本发明的优选实施方案。本领域技术人员应理解，下述实施例所公开的技术代表了发明人所发现的在本发明实践中效果良好的技术，并因而被认为代表了其实践中的优选方式。然而，本领域技术人员应理解，基于本发明的公开内容，在不偏离本

发明主旨和范围的情况下，可对所公开的具体实施方案做出许多变化方案，而仍可获得相同或相似的效果。

实施例

实施例 1

将 2g MXBP 置于 22 cc 的小瓶中，所述瓶的侧壁上具有一个氧敏感 oxydot，将该瓶密封以使其与外界没有交换。使用一个封闭的、空的空气小瓶作为对照。



间二甲苯-二-邻苯二甲酰亚胺 (MXBP)

小瓶中初始的氧百分含量使用 Oxysense 仪 (Oxysense, Inc., Las Vegas, NY) 于室温 (约 22°C) 测量。然后将小瓶置于 75°C 的空气循环炉中。置于炉中一天后，将小瓶取出，冷却至室温，并测量氧百分含量。测量 5 次氧含量后，将小瓶重新置于 75°C 的炉中。所述过程重复 18 天。测量所得数据示于图 1 中。

如图 1 所示，MXBP 在 18 天后清除了约 4% 的氧。

实施例 2

在引入注模机前，将 PET 树脂 (Vitiva™, Eastman Chemical Company, Kingsport, TN) 在 Piovon 干燥机 (型号 #DSN 520HE, Piovon Canada, Mississauga, Ontario) 中于 170°C 干燥 4 小时 (所用空气露点 = -50°C)。树脂的含水量 (4 小时/170°C 后) 通过 Mark 2HP 湿度分析仪 (Sartorius Omnimark Instrument Corp., Temp, AZ) 测量。干燥后 PET 的含水量约为 33 ppm。

将含钴聚酯 (Masterbatch) (4000ppm 钴) 在 Dri Air Model RH 15 干燥器 (Dri-Air Industries, Inc., East Windsor, CT) 中于 291°F 干燥 3 小时。

将 2.5 重量% 的 MXBP 粉体、2 重量% 的钴 Masterbatch 和 95.5 重量% 的 Vitiva 的混合物在桶中混合。所得混合物倾入 Husky LX160

注模机(双腔, 160吨闭合压力, Husky Injection Molding Systems Ltd., Novi, MI)的加料斗中, 制得预制坯。将由所述混合物制成的预制坯用于16盎司的原料热装(预制坯重量为36克)瓶。所述预制坯使用Sidel SBO 2/3吹塑机(Sidel Inc., Norcross, GA)吹塑成瓶。

单体MXBP瓶的部分侧壁的钴和氮含量在Gas Technology Institute, Des Plaines, IL进行了分析。测定的钴值约为67 ppm, 氮含量约为0.11 ppm。这相当于瓶壁中包含约1.45重量%的MXBP。

实施例3 QC的制备(比较例)

制备PET中包含尼龙MXD6(1.5%, 以预制坯的总重量计)、钴Masterbatch(2%, 以预制坯的总重量计)的预制坯。然后将所述预制坯研磨并在氧清除测试中用作对照。

实施例4

吹塑后约2周, 将根据实施例2制备的6个瓶置于Illiop氧穿透测量仪中(Constar International, Inc., Philadelphia, PA), 以测量氧穿透率。发现所有瓶子的静态氧渗透率均约为0.0005 cc/pkg/天(参见表1)。

表1

瓶号	15	17	18	19	20	21
平衡穿透率 (ml/pkg/day)	0.0005	0.0007	0.0004	0.0004	0.0004	0.0005

实施例5

将PET树脂(Vitiva™, Eastman Chemical Company, Kingsport, TN)于使用前在Nissei干燥机中于170°C干燥4小时。将含钴聚酯(Masterbatch)(4000ppm钴)于使用前在350°F干燥约2小时。

使用以下设置的30-吨BOY 22SS注模机中铸模出板(重约33.5克):

桶温

264°C

喷嘴加热器设定

用于加热桶的功率的35%

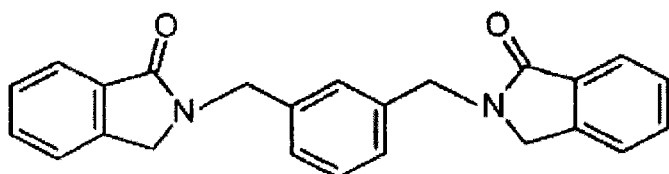
注入口加热器设定温度 约 215℃
 注射压力 600 psi (保持压力 20 秒; 15 秒
 塑模 冷却时间)
 塑模用水冷却, 工艺水流速率约为 0.5 LPM。

将 MXBP 粉 (25.09 g) 与干燥的 Masterbatch (20.09 g) 和干燥的 PET (958.4 g) 在桶中手动混合。所得混合物倾入 BOY 22S 机的加料斗中。

将最初的 10 个板作为过渡板 (change-over plaque) 丢弃。丢弃最初的 10 个板后, 收集 8 个板用于氧清除性评估。氧清除性评估所得数据示于图 2 中。

如图 2 所示, 包含 MXBP 的 PET 板在 25 天后清除了约 14% 的氧。

实施例 6 MXBP 的制备

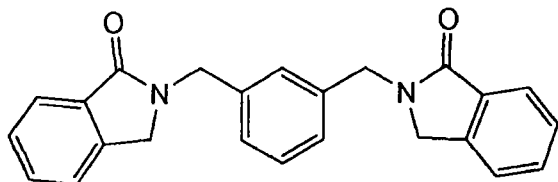


间二甲苯-二-邻苯二甲酰亚胺 (MXBP)

在通入氮气下, 向加热至 115℃ 的 674.1 g (5.026 mol) 苯酐中加入 325.9 g (2.393 mol) 间苯二甲胺。将所得溶液加热至 190℃ 并保持 1.5 h, 其间用迪安-斯达克榻分水器收集了 20 ml 水蒸馏物。然后升温至 200℃ 并保持 3.5 h, 其间又收集了 23 ml 水。然后升温至 210℃ 并保持 12 h, 其间又收集了 15 ml 水。胺值用 0.1N 高氯酸的冰醋酸溶液滴定, 为 28.1 mg KOH/克样品。反应于 215℃ 再维持 7 h, 其间又收集了 2 ml 水, 并且胺值降至 18.1 mg KOH/克样品。将所得溶液冷却至 125℃, 并加入 500 g 1-甲基-2-吡咯烷酮。将所得溶液冷却至 90℃, 并在混合下倾入含 40 g 冰醋酸的 4 L 水中, 制成浆液。过滤得到 1000 g 滤饼。将所述滤饼加入 1000 g 异丙醇 (IPA) 和 2000 g 水中, 过滤所得浆液, 得到 1000 g 滤饼。将其加入 2200 g IPA 中, 过滤所得浆液, 得到 1600 g 滤饼。将其加入 1500 g IPA 中, 过滤所得浆液, 得到 1350 g 滤饼。将其加入 1300 g IPA 中, 过滤所得浆液, 得到 1240 g 滤饼。将所述滤饼于 60℃ 干燥, 得到 671 g (收率 73.4%) 产物。其

熔点为 154-157°C。胺值小于 0.5 mg KOH/克样品。红外光谱与所需产物一致。

实施例 7 MXBP 制备的替代例



在通入氮气下，向加热至 115°C 的 505.6 g (3.769 mol) 苯酐中加入 244.4 g (1.795 mol) 间苯二甲胺。将所得溶液加热至 180°C 并保持 3.5 h，其间用迪安-斯达克榻分水器收集了 14 ml 水蒸馏物。然后升温至 190°C 并保持 20 h，其间又收集了 15 ml 水。胺值为 47 mg KOH/克样品。然后升温至 205°C 并保持 7 h，其间又收集了 22 ml 水。胺值为 30 mg KOH/每克样品。然后升温至 210°C 并保持 15 h，其间又收集了 5 ml 水。胺值为 11.7 mg/克样品。将所得溶液冷却至 185°C 并倾入铝盘中，生成 661.7 g 清亮的淡黄色固体。按以下实施例进行纯化。

实施例 8 MXBP 的纯化方法

方法 A

向 450 g IPA 和 180 g 1-甲基-2-吡咯烷酮中加入 330 g 实施例 6 的产物，并将所得混合物加热至 90°C 以生成澄清溶液。将所述溶液倾入 2000 ml 水和 500 g IPA 中以形成浆液。将所述浆液过滤并用 300 g IPA 洗涤，得到 495 g 滤饼。将其加入 2500 g IPA 中并过滤，得到 495 g 滤饼。将其加入 1500 g IPA 中并过滤，得到 455 g 滤饼。将其于 60°C 干燥，得到 219 g (66.4%产率) 所需产物。

方法 B

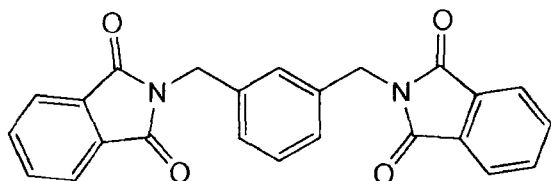
向 247 g 二甲苯中加入 165 g 实施例 6 的产物，并将所得混合物加热至 140°C 以生成澄清溶液。将所述溶液冷却至 50°C，并加入 100 g 二甲苯。将所得浆液冷却至 30°C。将其过滤并用 200 g 二甲苯洗涤，得到 203 g 滤饼。将其加入 800 g IPA 中并加热至 80°C，得到澄清溶液。将所述溶液冷却至 36°C 并加入 200 g IPA。将所得浆液冷却至 30°C 并保持 0.5 小时。将其过滤并用 200 g IPA 洗涤，得到 232 g 滤饼。将其

在室温下风干，得到 110 g (66.7%产率) 所需产物。

方法 C

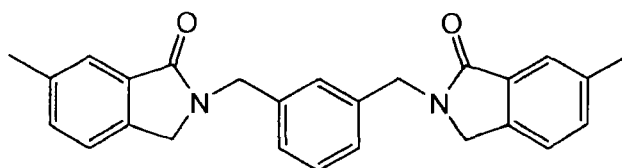
向 700 g IPA 中加入 140 g 实施例 6 的产物，并将所得混合物加热至 80℃，得到澄清溶液。将所述溶液冷却至 32℃ 并加入 200 g IPA。将所得浆液冷却至 30℃ 并保持 0.5 小时。将其过滤并用 200 g IPA 洗涤，得到 220 g 滤饼。将其加入 600 g IPA 中并加热至 80℃，得到澄清溶液。将其冷却至 39℃ 并加入 200 g IPA。将所得浆液冷却至 30℃ 并保持 0.5 小时。将其过滤并用 200 g IPA 洗涤，得到 232 g 滤饼。将其在室温下风干，得到 105 g (75.0%产率) 所需产物。

实施例 9:

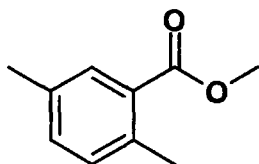


于 10 分钟内向加热至 120℃ 的 280 g 1-甲基-2-吡咯烷酮、420 g 二甲苯和 487.2 g (3.289 mol) 邻苯二甲酸酐的溶液中加入 213.3 g (1.566 mol) 间苯二甲胺，其间温度升至 145℃。所得溶液在 140℃ 保持 1 小时，其间用迪安-斯达克榻分水器收集了 55.0 mL 水蒸馏物。将所得溶液加热至 150℃，其间又收集了 5.0 mL 水，且胺值为 1.4 mg KOH/克样品。将所得浆液倾入铝盘中。将冷却的产物加入 1000 g IPA 中，所得浆液过滤并用 200 g IPA 洗涤。所得滤饼加入至 1000 g IPA 中，过滤所得浆液并用 200 g IPA 洗涤。滤饼在室温下风干，得到 601.0 g (97.0%产率) 所需产物。其熔点为 243-248℃。红外谱图与所需产物一致。

实施例 10 化合物 306



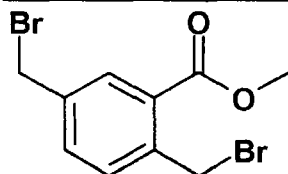
步骤 1: (2,5-二甲基)苯甲酸甲酯



搅拌下于室温向 75g (499 mmol) 2,5-二甲基苯甲酸、103 g (748 mmol) 碳酸钾的 500 mL DMF 悬浮液中逐滴加入 77.9 g (549 mmol) 碘甲烷。滴加完成后，将悬浮液再搅拌 5 小时。然后将反应混合物倾入水中并用乙酸乙酯萃取。有机层用水和盐水洗涤，并用无水硫酸钠干燥。过滤除去所有固体并浓缩滤液，得到 80 g 无色油状产物，产率 97.6%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) (300MHz) δ 2.7 (s, 3H), 2.8 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 7.45 (s 1H), 7.51 (d, $^3\text{J}_{\text{HCCH}} = 7.9\text{Hz}$, 1H), 7.42 (d, $^3\text{J}_{\text{HCCH}} = 7.9\text{Hz}$, 1H)

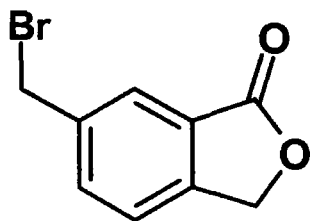
步骤 2: 二(2,5-溴甲基)苯甲酸甲酯



于 80 °C 向 80 g (487 mmol) (2,5-二甲基)硝基苯甲酸甲酯、95.4 g (503 mmol) N-溴代丁二酰亚胺在 500 mL 四氯化碳的混合物中加入 121 mg (0.5 mmol) 过氧化苯甲酰。继续加热 16 小时并冷却至室温。然后反应混合物用饱和碳酸氢钠和盐水洗涤。有机层用无水硫酸钠干燥。过滤除去所有固体并浓缩滤液，得到总量为 152 g 的淡黄色固体，产率 96.9%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) (300MHz) δ 3.95 (s, 3H), 4.49 (s, 2H), 4.96 (s, 2H), 7.49 (s 1H), 7.54 (d, $^3\text{J}_{\text{HCCH}} = 7.9\text{Hz}$, 1H), 7.47 (d, $^3\text{J}_{\text{HCCH}} = 7.9\text{Hz}$, 1H)

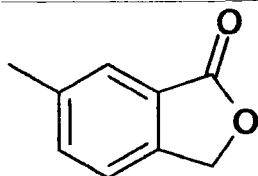
步骤 3: 6-溴甲基苯酐



在低度真空下将 152 g (472 mmol) 的二(2,5-溴甲基)苯甲酸甲酯样品直接加热至 120℃。淡黄色固体在 80℃ 融化。加热 16 小时后, 将反应混合物冷却至室温。冷却后, 得到总量为 107 g 的淡棕色固体产物, 定量产率。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) (300MHz) δ 4.58 (s, 2H), 5.30 (s, 2H), 7.49 (s 1H), 7.54 (d, $^3\text{JHCCH} = 7.9\text{Hz}$, 1H), 7.47 (d, $^3\text{JHCCH} = 7.9\text{Hz}$, 1H)

步骤 4: 6-甲基苯酐



将总量为 107 g (472 mmol) 的 6-溴甲基苯酐溶解于 50 mL 甲醇中 (在不同的实验中也使用二氧杂环己烷)。将所得溶液加入装有 40 g (540 mmol) 氢氧化钙和 2 g 10%Pd/C 的帕尔瓶 (parr bottle) 中。在 40 psi 下氢化所得悬浮液直至不再有消耗氢气记录。过滤所有固体并浓缩滤液, 得到总量为 67 g 的棕色固体, 产率 96%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) (300MHz) δ 2.53 (s, 3H), 5.30 (s, 2H), 7.49 (s 1H), 7.54 (d, $^3\text{JHCCH} = 7.9\text{Hz}$, 1H), 7.47 (d, $^3\text{JHCCH} = 7.9\text{Hz}$, 1H)

步骤 5: 1,3-二[(6-甲基-2,3-二氢异吲哚-1-酮-2-基)甲基]苯

将 67 g (452 mmol) 6-甲基苯酐和 30.7 g (226 mmol) 二甲苯基二胺的混合物用短程蒸馏装置加热至 180℃ 以除去水。在 170 至 180℃ 时收集水。于 180℃ 加热 16 小时后, 停止加热, 并将反应混合物溶解于 200 mL 二甲基甲酰胺中。然后在搅拌下将所得 DMF 溶液逐滴加入 1.5 L 水中, 沉淀出总量为 73 g 的棕色固体。然后所述固体用甲醇重结晶, 得到 55 g 产物, 产率 61%。

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$)(500 MHz) δ 2.54 (s, 6H), 4.29 (s, 4H), 4.79 (s,

4H), 7.20 (dd, $^3J_{\text{HCCCH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HCCCH}} = 1.4$ Hz, 2H), 7.28 (dd, $^3J_{\text{HCCCH}} = 7.6$ Hz, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.66 (dd, $^4J_{\text{HCCCH}} = 1.4$ Hz, $^5J_{\text{HCCCH}} = 0.65$ Hz, 2H), 7.56 (dd, $^3J_{\text{HCCCH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HCCCH}} = 0.65$ Hz, 2H), 7.60 (dd, $^3J_{\text{HCCCH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HCCCH}} = 1.4$ Hz, 2H)

板的制备

将 PET 树脂 (Vitiva™, Eastman Chemical Company, Kingsport, TN) 于使用前在 Nissei 干燥器中于 170℃ 干燥 4 小时。将含钴聚酯 (Masterbatch) (4000 ppm 钴) 于使用前在 350°F 干燥约 2 小时。

使用以下设置的 30-吨 BOY 22S 注模机铸模板 (重约 33.5 克):

桶温	264℃
喷嘴加热器设定	用于加热桶的功率的 35%
注入口加热器设定温度	约 215℃
注射压力	600 psi (保持压力 20 秒; 15 秒冷却时间)
塑模	

塑模用水冷却, 工艺水流速率约为 0.5 LPM。

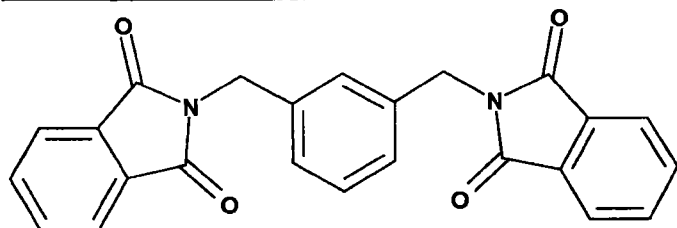
将化合物 306 (19 g) 与干燥的 Masterbatch (19 g) 和干燥的 PET (912 g) 在桶中手动混合。所得混合物倾入 BOY 22S 机的加料斗中。

将最初的 10 个板作为过渡板丢弃。丢弃最初的 10 个板后, 收集 8 个板用于氧清除性评估。氧清除性评估所得数据示于图 3 中。

如图 3 所示, 包含化合物 306 的 PET 板在 5.5 天后清除了约 3.9% 的氧。

实施例 11 化合物 307

1,3-二[(异吲哚-1,3-二酮-2-基)甲基]苯



将 100 g (675 mmol) 邻苯二甲酸酐、46 g (338 mmol) 二甲苯基二胺和 500 mL 冰醋酸的悬浮液加热至 100℃。加热 2 小时后, 反应混

合物为澄清溶液。再继续加热 22 小时。冷却后，观察到白色悬浮物。过滤所述白色固体并用乙酸重结晶，得到 126.6 g 白色产物，产率 94.5%。

$^1\text{H NMR}(\text{DMSO-}d_6)(500 \text{ MHz}) \delta$ 4.74 (s, 4H), 7.19 (dd, $^3\text{J}_{\text{HCCCH}} = 7.7 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{HCCCH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.23 (s, 1H), 7.28 (dd, $^3\text{J}_{\text{HCCCH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.86 (不溶络合物, 8H)

板的制备

将 PET 树脂 (Vitiva™, Eastman Chemical Company, Kingsport, TN) 于使用前在 Nissei 干燥器中于 170℃ 干燥 4 小时。将含钴聚酯 (Masterbatch) (4000 ppm 钴) 于使用前在 350°F 干燥约 2 小时。

使用以下设置的 30-吨 BOY 22S 注模机铸模出板 (重约 33.5 克):

桶温	264℃
喷嘴加热器设定	用于加热桶的功率的 35%
注入口加热器设定温度	约 215℃
注射压力	600 psi (保持压力 20 秒; 15 秒)
塑模	冷却时间)

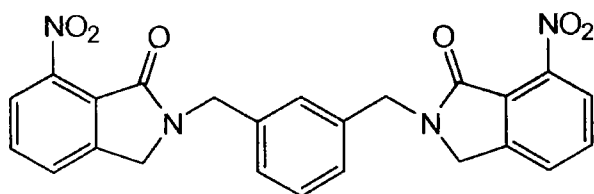
塑模用水冷却，工艺水流速率约为 0.5 LPM。

将化合物 307 (38 g) 与干燥的 Masterbatch (19 g) 和干燥的 PET (893 g) 在桶中手动混合。所得混合物倾入 BOY 22S 机的加料斗中。

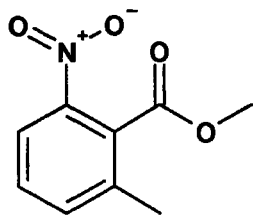
将最初的 10 个板作为过渡板丢弃。丢弃最初的 10 个板后，收集 8 个板用于氧清除性评估。氧清除性评估所得数据示于图 5 中。

如图 5 所示，包含化合物 307 的 PET 板在 25 天后清除了约 4% 的氧。

实施例 12 化合物 310

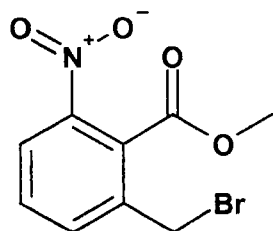


步骤 1: (2-甲基-6-硝基)苯甲酸甲酯



搅拌下于室温向 100 g (552 mmol) 2-甲基-6-硝基苯甲酸、114.4 g (828 mmol) 碳酸钾的 500 mL 二甲基甲酰胺悬浮液中逐滴加入 86 g (606 mmol) 碘甲烷。滴加完成后，悬浮液再搅拌 5 小时。然后将反应混合物倾入水中并用乙酸乙酯萃取。有机层用水和盐水洗涤，并用无水硫酸钠干燥。过滤除去所有固体并浓缩滤液，得到 105.6 g 无色油状产物，产率 98%。¹H NMR (CDCl₃) (300MHz) δ 2.7 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 8.01 (d, ³JHCCH = 8.6Hz, 1H), 7.62 (dd, ³JHCCH = 8.6Hz, ³JHCCH = 7.6Hz, 1H), 7.8 (d, ³JHCCH = 7.6Hz, 1H)

步骤 2: (2-溴甲基-6-硝基)苯甲酸甲酯



于 80℃ 向 100g (512 mmol) (2-甲基-6-硝基)苯甲酸甲酯、100.2 g (563 mmol) N-溴代丁二酰亚胺于 500 mL 四氯化碳的混合物中加入 121 mg (0.5 mmol) 过氧化苯甲酰。继续加热 16 小时，并冷却至室温。然后反应混合物用饱和碳酸氢钠和盐水洗涤。有机层用无水硫酸钠干燥。过滤除去所有固体并浓缩滤液，得到总量为 137.5 g 的淡黄色油状物，产率 98%。

¹H NMR (CDCl₃) (300MHz) δ 3.95 (s, 3H), 4.96 (s, 2H), 8.01 (d, ³JHCCH = 8.6Hz), 7.62 (dd, ³JHCCH = 8.6Hz, ³JHCCH = 7.6Hz), 7.85 (d, ³JHCCH = 7.6Hz)

步骤 3: 1,3-二[(7-硝基-2,3-二氢异吲哚-1-酮-2-基)甲基]苯

将 80 g (292 mmol) (2-溴甲基-6-硝基)苯甲酸甲酯、19.9 g (146 mmol) 二甲苯基二胺、32.4 g (320 mmol) 三乙胺和 300 mL 甲醇的

溶液加热回流 24 小时。冷却后，混合物用乙酸乙酯稀释，并用稀盐酸和盐水洗涤。有机层用无水硫酸钠干燥。过滤除去所有固体并浓缩滤液，得到 61 g 淡黄色固体。所述淡黄色固体用甲醇重结晶，得到总量为 87 g 的产物，产率 65%。

$^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6)(500 \text{ MHz}) \delta$ 4.47 (s, 4H), 4.72 (s, 4H), 7.22 (dd, $^3\text{J}_{\text{HCCCH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{HCCCH}} = 1.6 \text{ Hz}$, 2H), 7.26 (s, 1H), 7.36 (dd, $^3\text{J}_{\text{HCCCH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.79 (dd, $^3\text{J}_{\text{HCCCH}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HCCCH}} = 7.6 \text{ Hz}$, 2H), 7.84 (dd, $^3\text{J}_{\text{HCCCH}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{HCCCH}} = 1.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.89 (dd, $^3\text{J}_{\text{HCCCH}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{HCCCH}} = 1.0 \text{ Hz}$, 2H)

板的制备

将 PET 树脂 (Vitiva™, Eastman Chemical Company, Kingsport, TN) 于使用前在 Nissei 干燥器中于 170℃ 干燥 4 小时。将含钴聚酯 (Masterbatch) (4000 ppm 钴) 于使用前在 350°F 干燥约 2 小时。

使用以下设置的 30-吨 BOY 22S 注模机铸模板 (重约 33.5 克) :

桶温	264℃
喷嘴加热器设定	用于加热桶的功率的 35%
注入口加热器设定温度	约 215℃
注射压力	600 psi (保持压力 20 秒; 15 秒)
塑模	冷却时间)

塑模用水冷却，工艺水流速率为 0.5 LPM。

将化合物 310 (23.8 g) 与干燥的 Masterbatch (19 g) 和干燥的 PET (908 g) 在桶中手动混合。所得混合物倾入 BOY 22S 机的加料斗中。

将最初的 10 个板作为过渡板丢弃。丢弃最初的 10 个板后，收集 8 个板用于氧清除性评估。氧清除性评估所得数据示于图 4 中。

如图 4 所示，包含化合物 310 的 PET 板在 25 天后清除了约 5% 的氧。

本领域技术人员应理解，基于上述教导，本发明的各种改进方案 and 变化方案都是可行的。因此，应理解，在所附权利要求的范围内，

本发明还可以以不同于本文具体所述的方式实施，而本发明的范围意欲包含所有这些变化方案。

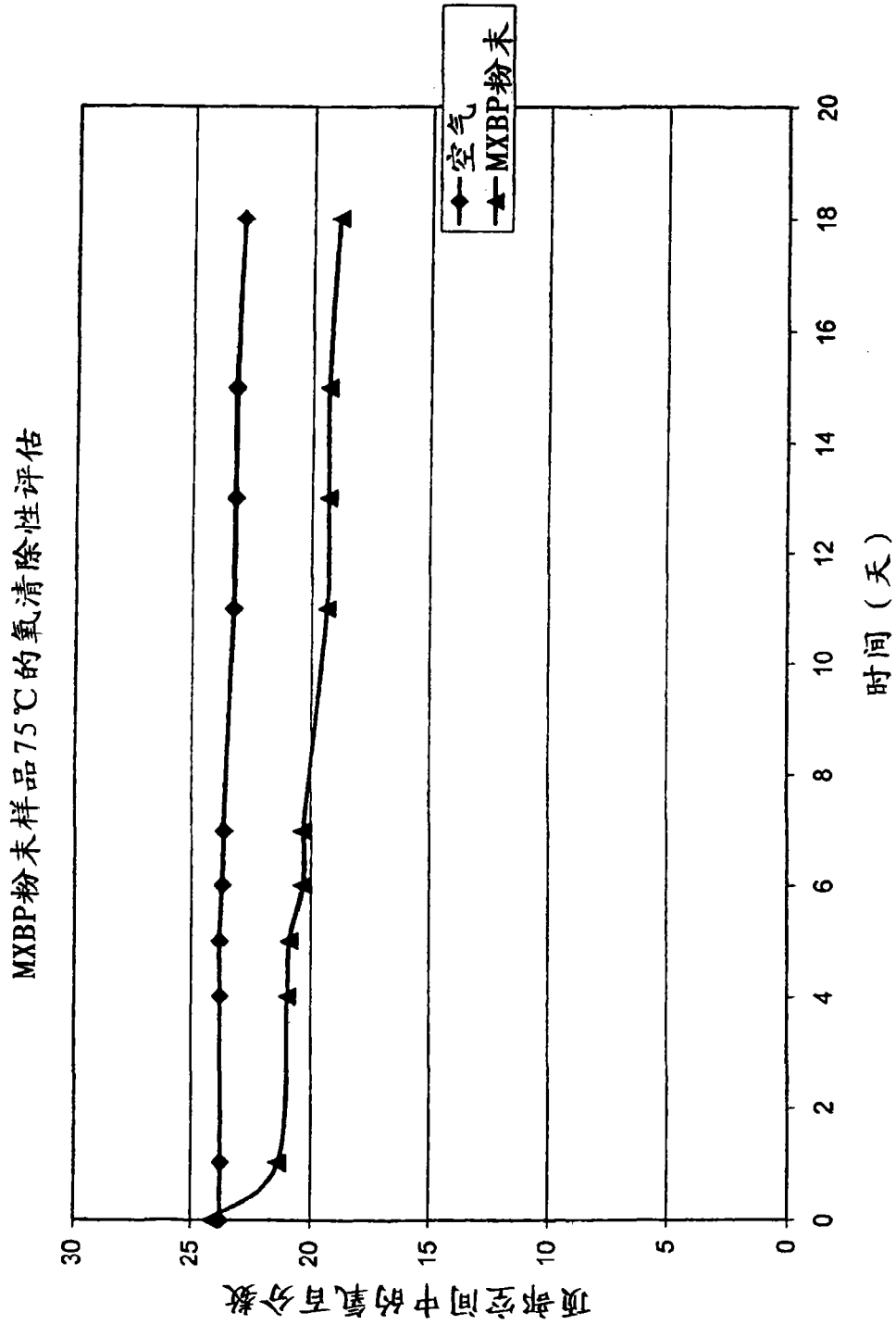


图 1

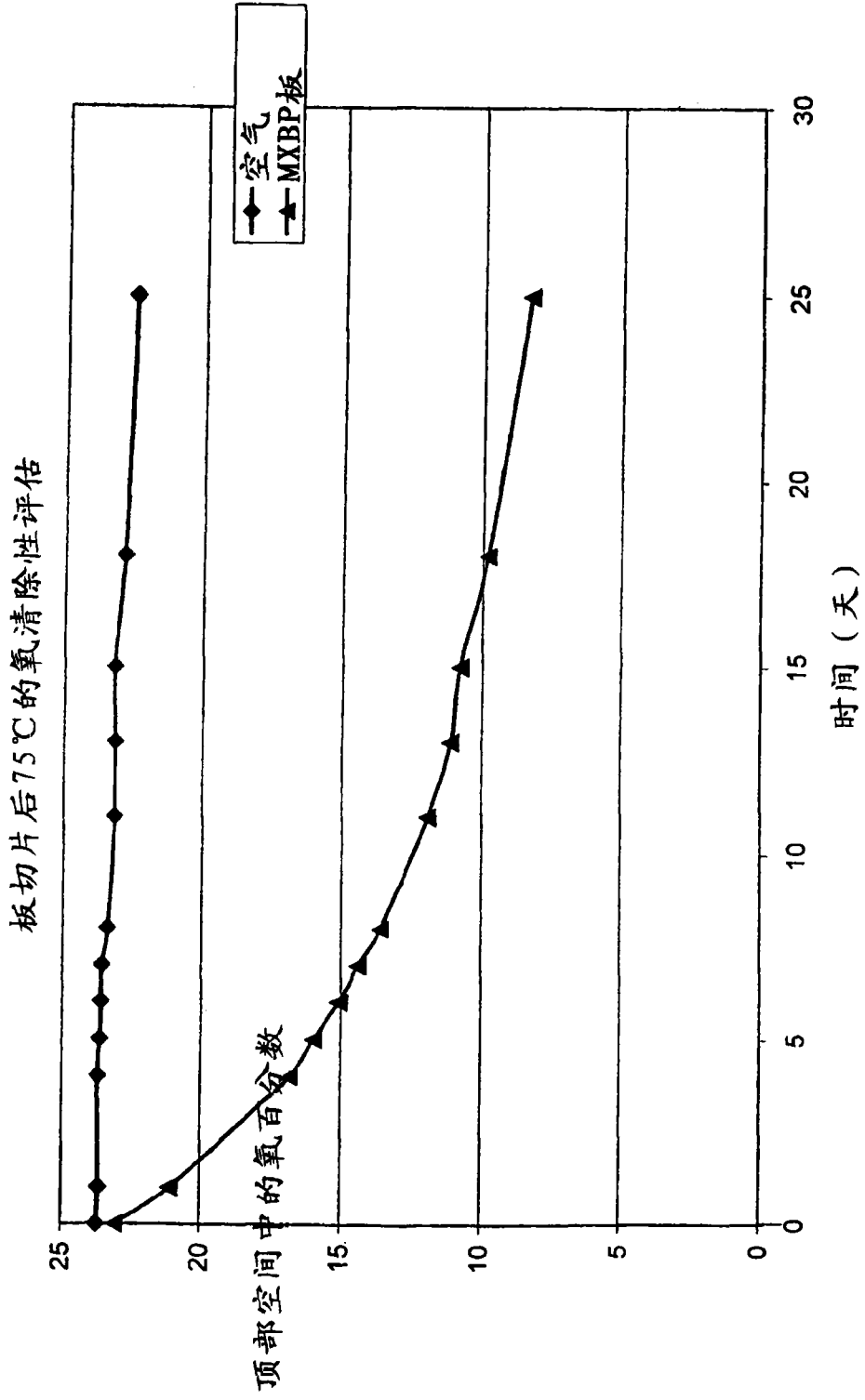


图 2

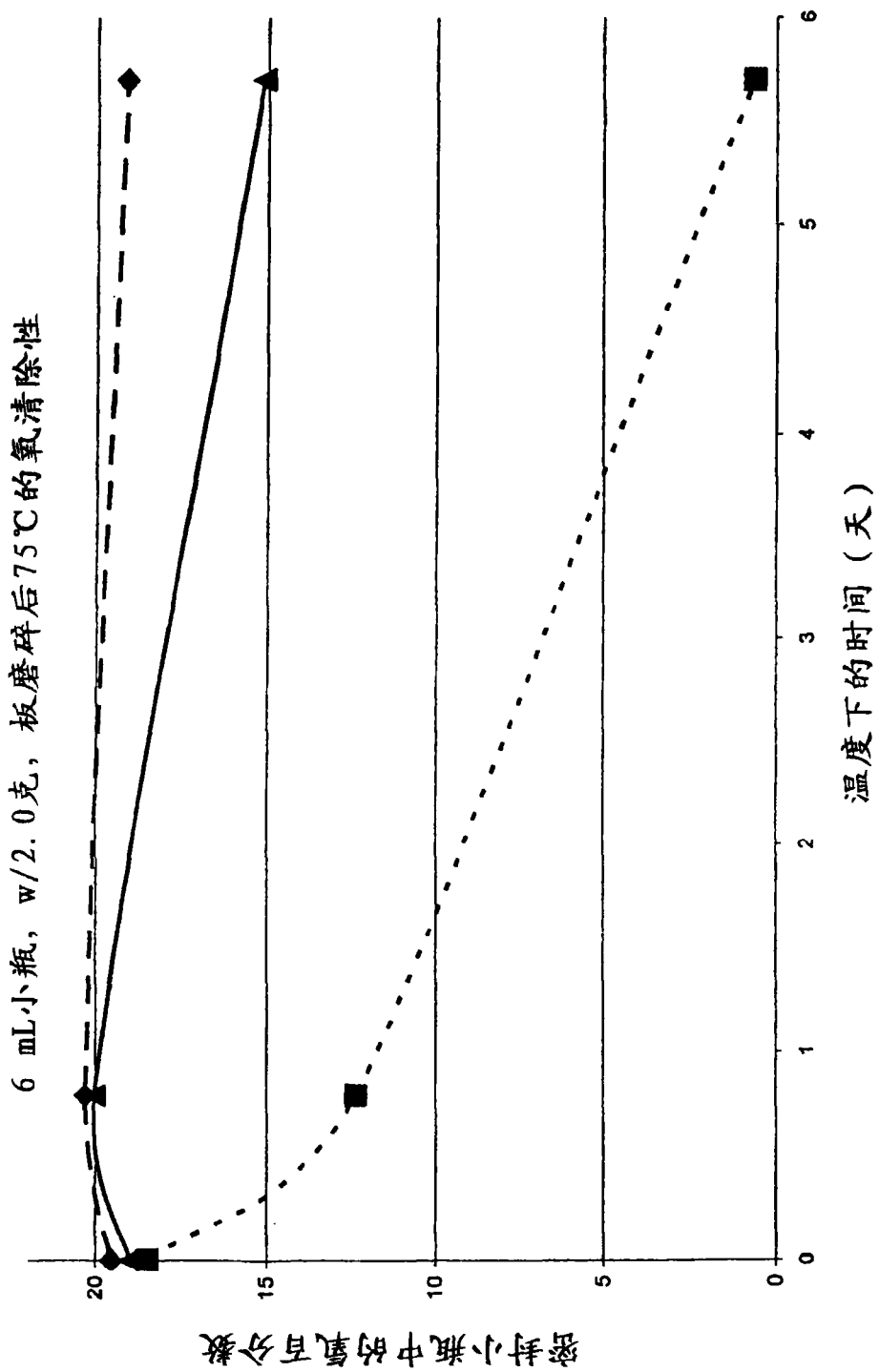


图 3

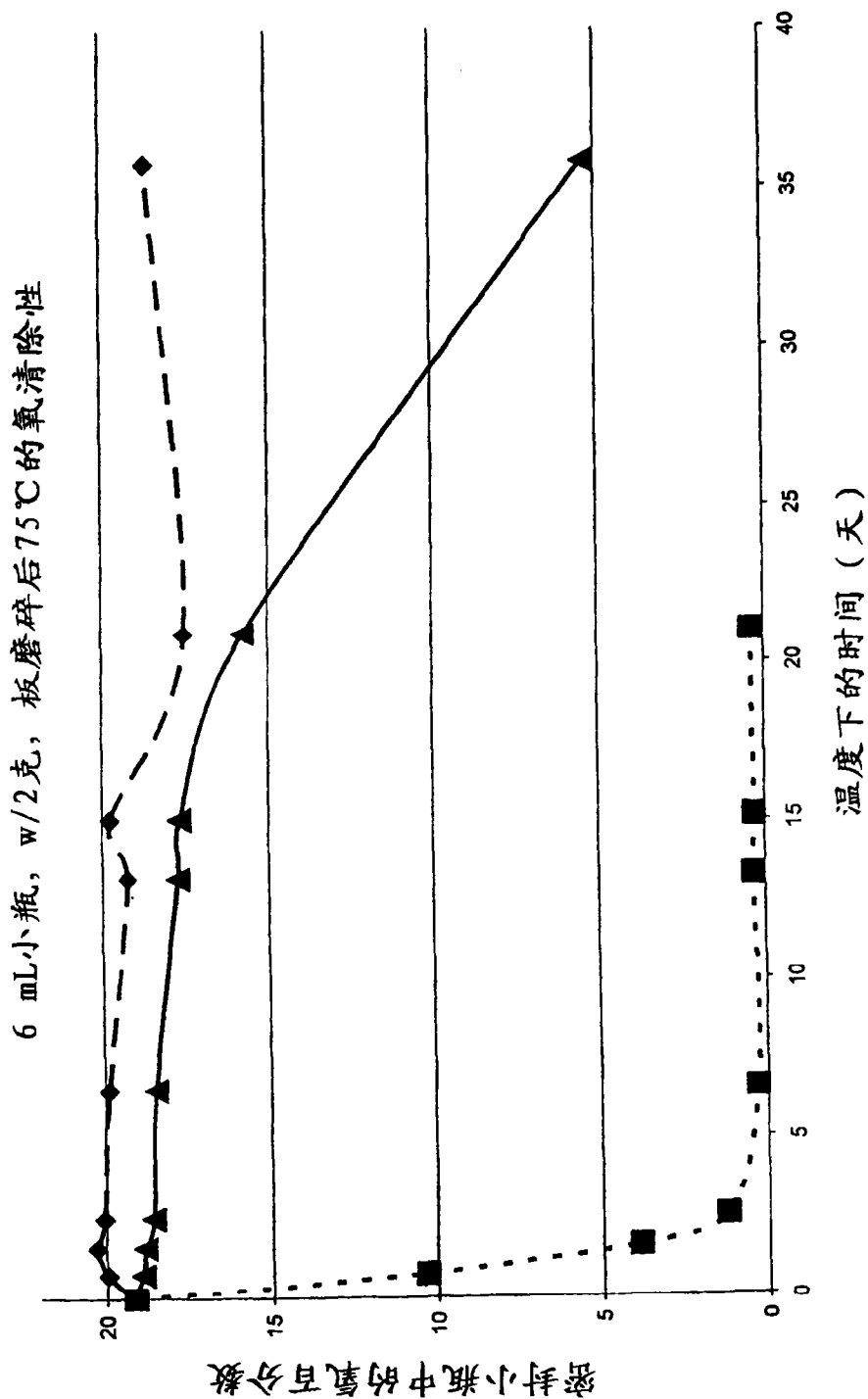


图 4

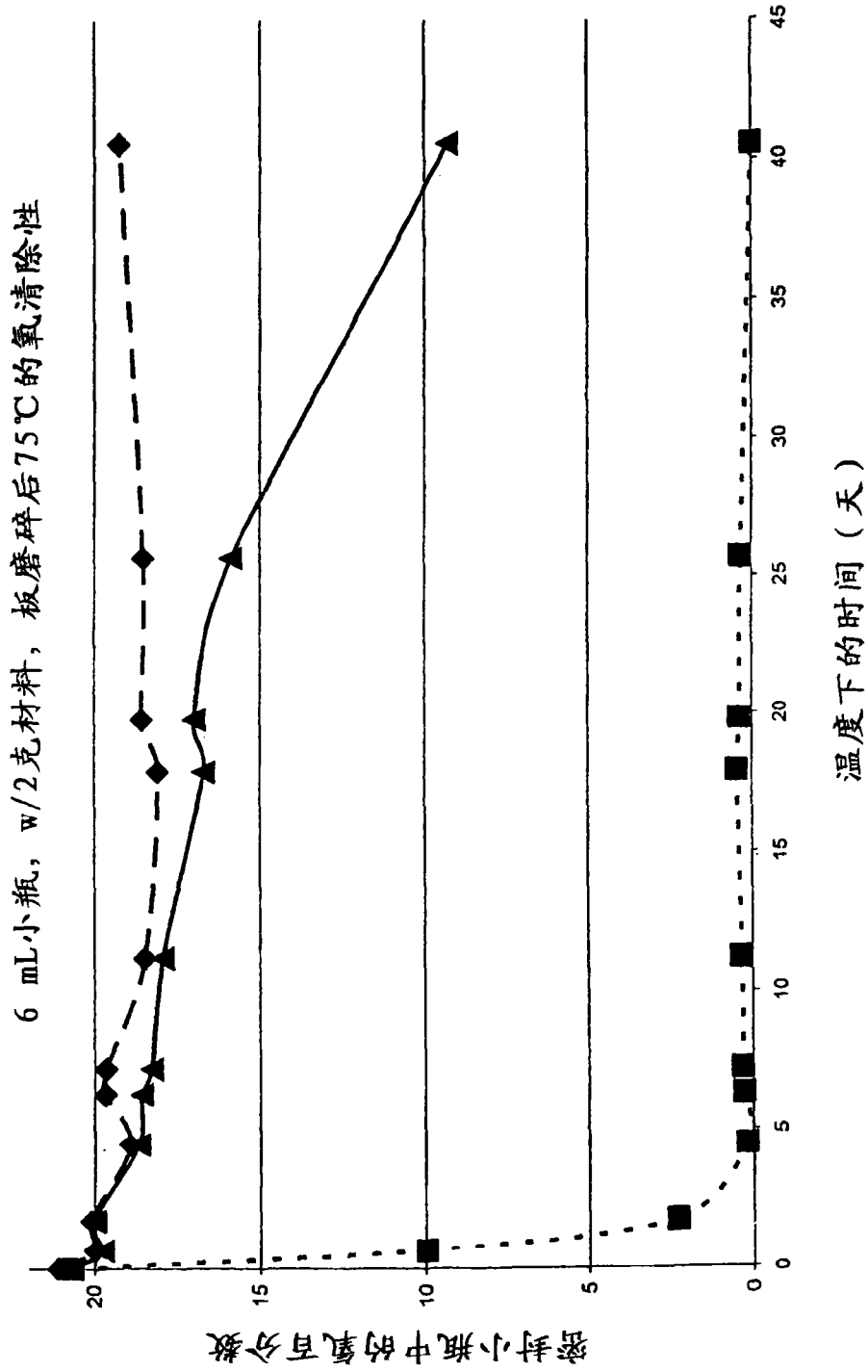


图 5