

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038240**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.07.29

(21) Номер заявки
201892041

(22) Дата подачи заявки
2017.04.11

(51) Int. Cl. **B65D 1/02** (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01)
C08L 67/03 (2006.01)

(54) ПОЛИЭФИРНЫЕ ЕМКОСТИ И ПЛЕНКИ С ПОНИЖЕННОЙ ГАЗОВОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

(31) **62/320,737**

(32) **2016.04.11**

(33) **US**

(43) **2019.04.30**

(86) **PCT/US2017/027018**

(87) **WO 2017/180629 2017.10.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДАК АМЕРИКАС ЭлЭлСи (US)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **US-A1-20120225986**
US-A1-20100159179
US-A1-20100201015
US-A1-20140134372
US-A1-2003/0087030
US-A1-2003/0186006
US-A1-2013/0183467

(72) Изобретатель:
Капур Раджат, Кезиос Питер С.,
Ролленд Джордж Ф. (US)

(57) Заявлена формованная емкость, имеющая внутреннюю полость, образованную полимерной пленочной стенкой, причем полимерная пленочная стенка имеет А-В-А многослойную структуру, причем А-слои представляют собой наружные пленки, выполненные из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с высокой характеристической вязкостью, а В-слой представляет собой барьерную пленку, выполненную из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с низкой характеристической вязкостью; причем барьерная пленка имеет толщину, составляющую 3-10% от общей толщины А-В-А многослойной структуры; причем характеристическая вязкость (ХВ) раствора ПЭТФ с высокой характеристической вязкостью находится в интервале между 0,65 и 1,30 дл/г, а ХВ раствора ПЭТФ с низкой характеристической вязкостью составляет 0,55 дл/г или менее, при этом указанная формованная емкость является элементом, выбранным из группы, состоящей из емкости, изготовленной литьем под давлением, емкости, формованной с раздувом и вытяжкой, и емкости, изготовленной экструзионно-раздувным формованием. Также заявлена емкость, имеющая внутреннюю полость, образованную полимерной пленочной стенкой, причем полимерная пленочная стенка имеет А-В-А многослойную структуру, причем А-слои представляют собой наружные пленки, выполненные из полимерной композиции, содержащей ПЭТФ с высокой характеристической вязкостью, а В-слой представляет собой барьерную пленку, выполненную из ПЭТФ с низкой характеристической вязкостью; причем ХВ ПЭТФ с высокой характеристической вязкостью находится в интервале между 0,65 и 1,30 дл/г, а ХВ ПЭТФ с низкой характеристической вязкостью составляет 0,55 дл/г или менее; при этом ПЭТФ с низкой характеристической вязкостью содержит поглощающую ИК излучение добавку повторного нагрева, при том, что добавка повторного нагрева составляет массовую долю ПЭТФ полимера с низкой ХВ, равной 25 или более миллионных долей (м.д.), при этом указанная емкость является элементом, выбранным из группы, состоящей из емкости, изготовленной литьем под давлением, емкости, формованной с раздувом и вытяжкой, емкости, изготовленной экструзионно-раздувным формованием и термоформованной емкости.

B1**038240****038240****B1**

Уровень техники

Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к усовершенствованию газоизоляции жесткой полиэфирной емкости или пленочной стенки, что важно для таких областей применения, как, например, бутылки с газированными безалкогольными напитками (ГБН), а также для продуктов, чувствительных к кислороду.

Описание уровня техники

Газоизоляция может быть пассивного типа, когда существует физическое препятствие для перехода молекул диффундирующего газа, или активного типа, где специальные добавки связывают, вступают в реакцию, поглощают или захватывают молекулы диффундирующего газа посредством химической реакции. Повышение механически или термически индуцированной кристалличности для улучшения барьерных характеристик подпадает под пассивный тип, когда кристаллы с высокой плотностью расположения являются относительно непроницаемыми для молекул диффундирующего газа, и диффузия молекул газа является более высокой в межкристаллических областях, заполненных относительно открытыми аморфными полиэфирными структурами. Третья концепция управления теплотой, однако, относится как к пассивному барьеру с точки зрения кристаллизации, так и к активному барьеру, посредством потенциально-го стимулирования усиленной термохимической активации поглотителя или других газоизолирующих соединений.

Полиэтилентерефталат и сополиэфиры полиэтилентерефталата (полиэтилентерефталат и сополиэфиры полиэтилентерефталата в дальнейшем именуется ПЭТФ) являются предпочтительными упаковочными материалами для многопорционных и однопорционных ГБН и негазированных напитков и продуктов питания. Напитки, которые обычно упаковывают с использованием ПЭТФ, включают в себя газированные безалкогольные напитки, соки, соковые напитки, воду, ароматизированную воду (негазированную и газированную), гидратационные напитки, чай, напитки нового поколения, молоко и молочные напитки и т.д. ПЭТФ имеет ряд характеристик, благоприятных в его использовании для упаковки таких напитков. Например, ПЭТФ имеет механическую прочность, например, ударную прочность в результате падения, прочность на разрыв, термическое расширение при двухосной ориентации и газоизоляционное сопротивление. Все эти характеристики делают ПЭТФ желательным в качестве упаковочного материала для емкостей для напитков и обеспечивают свободный дизайн емкости.

Полиэфирные смолы, например, поли(этилентерефталат) (ПЭТФ), поли(бутилентерефталат) (ПБТ), поли(этиленнафталат) (ПЭН), поли(триметилентерефталат) (ПТМТ) и поли(триметиленнафталат) (ПТМН) традиционно использовались в качестве смол в производстве емкостей для продуктов питания и напитков, например, бутылок для напитков. Некоторые смолы, например, ПТМТ, ПЭН и ПТМН используются преимущественно в специализированных упаковочных областях применения, поскольку эти смолы значительно дороже в производстве, чем, например, полиэтилентерефталатные смолы. Характеристики, например, эластичность, хорошая ударная прочность и прозрачность, вместе с хорошей перерабатываемостью в расплаве, позволяют полиэфирным смолам быть широко используемыми для изготовления емкостей для пищевых продуктов и напитков. ПЭТФ смолы являются одними из наиболее широко перерабатываемых пластмасс.

Важной характеристикой любой полимерной смолы, например, ПЭТФ смолы, используемой в областях применения емкостей для пищевых продуктов или емкостей для напитков, является способность смолы противостоять входу и выходу газов, например, кислорода (O_2) и углекислого газа (CO_2), через стенки емкости. Емкости для газированных напитков могут быть особенно восприимчивыми к выходу газов, например, углекислого газа, который обычно присутствует в газированных безалкогольных напитках. Как правило, газированный безалкогольный напиток будет содержать около 4 объемов растворенного углекислого газа на объем жидкого газированного безалкогольного напитка. Другие напитки, например, пиво, как правило, имеют от 1,5 до 3,0 объемов всего растворенного углекислого газа. Если смола, используемая для формирования емкости для напитка, допускает утечку углекислого газа, то продукция, поставляемая потребителю, может иметь неприемлемое качество (например, становится «пресной») при слишком долгом хранении. В областях применения для пищевых емкостей важно, чтобы смола противодействовала проникновению кислорода. Кислород, вступающий в контакт с пищевым продуктом, может привести к изменениям цвета и окислению, что ускоряет зачерствение пищевого продукта.

ПЭТФ и другие вышеупомянутые полиэфиры не отвечают всем требованиям газоизоляции для небольших однопорционных емкостей для напитков (например, емкости для размеров порции менее 24 унций). Чтобы быть приемлемой в качестве одноразовой емкости для напитка, упаковочная емкость должна быть способна обеспечить удержание CO_2 в газированных безалкогольных напитках и изоляцию от O_2 в чувствительных к кислороду напитках или, в случае пива, выхода CO_2 и входа O_2 . Большие многопорционные емкости, изготовленные из ПЭТФ, в целом соответствуют требованиям к упаковке в отношении удержания CO_2 и/или изоляции от O_2 и, таким образом, могут поддерживать качество готового напитка, достигающего потребителя после наполнения, транспортировки, хранения и покупки потребителем. Аналогичное исполнение в однопорционных емкостях для напитков желательно для удовлетворения потребительского спроса на меньший размер порции для обеспечения удобства и контроля порции. Компании-производители напитков давно нуждаются в маркетинге для распределения однопорционных

пластиковых емкостей по групповым упаковкам, например, по 12 и 24 емкости в упаковке, распространяемые посредством оптовых складов-магазинов, если срок годности может быть улучшен в 2 раза. В настоящее время для этого сегмента рынка используются банки из-за более короткого срока годности однопорционных пластиковых емкостей.

Для усовершенствования эффективности газоизоляции ПЭТФ упаковочных материалов применяются различные технологии. Например, ПЭТФ емкости могут быть покрыты внутренним и/или наружным покрытием для усовершенствования эффективности газоизоляции. Другие способы усовершенствования эффективности газоизоляции в ПЭТФ емкостях включают в себя использование многослойности, сомономерное замещение и использование полимерных смесей.

Обычные технологии усовершенствования эффективности газоизоляции, как правило, требуют использования значительно более сложного производственного оборудования, требуют более высоких начальных капитальных затрат и больших операционных расходов. Неблагоприятными являются не только экономические требования. Использование таких технологий может отрицательно влиять на внешний вид и/или эстетические характеристики, например, расслоение слоев емкости и/или пригодность к переработке ПЭТФ емкостей.

Полимерные смеси, как правило, изготавливают из смеси ПЭТФ с другим полиэфирным материалом, например, полиэтиленнафталатом (ПЭН), полиэтиленизофталатом (ПЭИФ) или с другими видами полимеров, например, полиамидами (например, нейлоном). Также ПЭТФ может быть модифицирован посредством использования сомономеров, непосредственно присоединенных к цепочке полиэфирного полимера. Сомомеры, например, диолы на основе изофталата, нафталата и резорцина могут повышать степень эффективности газоизоляции. Однако, для того, чтобы сополимер ПЭТФ достиг даже умеренного улучшения степени эффективности газоизоляции, например, предпочтительно, возрастания показателя улучшения барьерной эффективности с 1,2 раза до 2 раз или более (например, улучшения устойчивости газоизоляции, составляющее по меньшей мере 100%), полимеру ПЭТФ, как правило, требуется добавление 10-20 мас.% или мол.% других сомономеров. Это может существенно увеличить стоимость ПЭТФ смолы и/или сложность процесса, используемого для производства смолы и бутылок из смолы, а также создать проблемы с другими физическими характеристиками смолы.

Кристалличность является важным фактором для проникающей способности газов в полимер, поскольку кристаллы полимера являются относительно непроницаемыми по сравнению с аморфными областями внутри основной части полимера. Таким образом, проникающая молекула газа должна, предпочтительно, выискивать аморфные области для того, чтобы быстро проникнуть в полимер. Более низкая степень кристалличности приводит к более высокой газовой проникающей способности. Состояние полимера с наивысшей степенью кристалличности обеспечивает наименьшее проникновение газа, таким образом, лучшую газоизоляцию. Повышенная молекулярная ориентация может также уменьшить проникающую способность газов. Повышение молекулярного порядка, уплотнение и кристалличность полимерных газоизоляционных материалов повышают плотность и, таким образом, уменьшают проникающую способность газов.

Свободный объем, существующий в стеклообразных полимерах, например, ПЭТФ, имеющих T_g , которая существенно выше, чем температура окружающей среды, может влиять на способность пленки смолы противостоять прохождению газов. Свободный объем считается репрезентативным для несмягченного объема смолы и представляет собой оставшееся пространство в полимерной матрице, которое возникает, когда полимер становится стеклообразным, а сегментальная подвижность основной цепи замораживается. В некоторых измерениях аннигиляционного времени жизни позитронов (PAL) для стеклообразных полимеров сообщалось, что средний диаметр свободного объема (согласованный с терминами по всему документу) составляет порядок, близкий к ангстремам (например, менее 10 Ангстрем).

Свободный объем в стеклообразном полимере может состоять из двух независимых компонентов, один из которых подвергается воздействию посредством отжига, а другой посредством антипластификации. Антипластификация может возникать, когда к определенным стеклообразным полимерам добавляют небольшие количества определенных пластификаторов. Антипластификация наблюдается только в областях с температурой ниже температуры стеклования (T_g) полимера. Антипластификация возникает из-за взаимодействия между полимером и молекулами пластификатора и снижает молекулярную подвижность полимера и пластификатора. Антипластификаторы представляют собой соединения, которые совместимы с ПЭТФ смолами и которые содержат один или большее количество полярных атомов, например, кислород, азот и т.д. и имеют по меньшей мере одно ароматическое кольцо с кольцом без внутреннего мостика или без него.

Полиэтиленизофталат (ПЭИФ), изготовленный из 100% очищенной изофталевой кислоты, имеет высокие барьерные характеристики и имеет значительно более низкую проницаемость для CO_2 , чем аморфный или кристаллический ПЭТФ. Это можно рассматривать как результат различий в динамической конформационной гибкости между ПЭИФ и ПЭТФ. В ПЭИФ метасвязывание этиленгликольных звеньев предотвращает переориентацию фенильных колец в ПЭИФ полимере. Аморфный ПЭТФ способен свободно переориентировать свои фенильные кольца без изменения общей конформации, то есть без перемещения или изменения конформации основной цепи ПЭТФ. Свободная переориентация фенильных

колец в ПЭТФ может обеспечить эффективный путь проникновения газов через боковые стенки/пленки/защитное покрытие бутылки и может сделать ПЭТФ более проницаемым для газов, чем ПЭИФ. В реальной практике гранулят ПЭИФ полностью аморфен, а специальные процедуры сушки необходимы для предотвращения липкости. ПЭИФ будет размягчаться и агломерироваться выше T_g ($\sim 60^\circ\text{C}$). ПЭИФ следует высушивать при $<50^\circ\text{C}$, предпочтительно, под вакуумом. Чтобы получить особые условия сушки гранулята и обеспечить достаточную кристалличность гранулята, изофталевая кислота (ИФК, ИРА) может присутствовать в основной цепи полимера только в узком диапазоне ($\sim 10\text{-}20\%$), чтобы компенсировать значительное использование дорогостоящих органических разбавителей. В противном случае для этого варианта требуются дополнительные отдельные сушилки материала.

Добавление в небольших количествах мономерных или полимерных органических молекул к основному полимеру (например, к полиэфиру или сополиэфиру, например, ПЭТФ, ПЭИФ и т.д.) может привести к антипластификации полимера, благодаря чему его устойчивость к проникающей способности газов может улучшиться. Например, было раскрыто включение трикрезилфосфата в полифениленоксид для снижения сорбции углекислого газа и, следовательно, для снижения проницаемости смолы для углекислого газа [Maeda, Y. and D.R. Paul, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 25, 981-1003 (1987)]. Сообщалось также о полимерной антипластификации поликарбоната с поликапролактоном [Siegmund, A., *Polym. Eng. Sci.*, 1994].

Добавление низкомолекулярных соединений к ПЭТФ представляет собой технологию, которая была использована для улучшения эффективности газоизоляции в ПЭТФ полимерных пленках, бутылках и емкостях для упаковочных областей применения. Такие низкомолекулярные соединения, как правило, называются молекулярными барьерными добавками. Если низкомолекулярные соединения присутствуют в смеси с ПЭТФ, то они занимают свободный объем внутри полимерной матрицы и могут взаимодействовать с различными полимерными цепями через полярные группы в низкомолекулярном соединении и полимерные цепи. Robeson и Faucher раскрыли в *J. Polymer Science* (1969), что присутствие определенных низкомолекулярных соединений в полимерных материалах, например, в поликарбонате, поливинилхлориде, полифениленоксиде и полиэтиленоксиде, может приводить к увеличению модуля полимерного материала и параллельно с этим к уменьшению проникающей способности газов. Считалось, что эти эффекты обусловлены эффектом антипластификации. Антипластификация является следствием того, что цепи полимеров в полимерной матрице и/или полимерсодержащей композиции имеют вторичные взаимодействия с другими молекулами, например, с другим соединением или с другими молекулами полимера, присутствующими в матрице.

Ruiz-Trevino и Paul раскрыли, что некоторые низкомолекулярные соединения могут работать на улучшение эффективности газоизоляции полисульфоновых мембран и/или пленок. Были сделаны предположения, что механизм, приводящий к взаимодействию полярных групп соединений с полярными группами полисульфонов, уменьшает свободный объем полисульфоновых композиций, например, посредством сближения полисульфоновых цепей друг с другом. Таким образом, полученная композиция обеспечивала снижение проникающей способности газов. Низкомолекулярные соединения присутствовали в количествах от 10 до 30 мас. %.

В Патенте США 6489386 раскрыты композиции, содержащие один или большее количество ПЭТФ полимеров и метил-4-гидроксibenзоат и/или связанное с ним соединение. Было обнаружено, что добавление добавки, содержащей сложный эфир, оказывает влияние на эффективность газоизоляции.

В Патенте США 2006/0275568 раскрыто применение диалкиловых эфиров ароматических дикислот в качестве добавок для композиций ПЭТФ. Улучшенная эффективность газоизоляции была получена без какого-либо значительного изменения характеристической вязкости (ХВ, IV) композиции, когда использовались определенные катализаторы, например, Ti- и Al-содержащие катализаторы, или же композиции не содержали каталитических металлов, например, Sb, Co, Ca и т.д.

В Патенте США 2005/0221036 раскрыто применение дигидроксидов нафталина в ПЭТФ композициях. Было показано, что включение соединений формулы HO-AR-OH , где группа AR представляет собой нафталинсодержащую группу, уменьшает проникающую способность газов в полимерные композиции.

В Патенте США 2007/0082156 раскрыто применение пуринового производного, в частности, пуринового диона, например, кофеина, в качестве добавки к ПЭТФ для усовершенствования барьерных характеристик для кислорода и углекислого газа полученной емкости для напитка.

Дополнительные ссылки на газоизоляцию включают в себя Патенты США с серийными номерами: 6090460, 6461697, 6602568, 6808820, 2005/0009976 и 2011/0036850.

Термопластичные ПЭТФ смолы используются в упаковочной промышленности для жестких, полужестких и гибких покрытых пленкой емкостей. Широко применяемыми жесткими упаковками являются емкости для газированных и негазированных напитков и пищевых продуктов, а также непивших жидкостей, например, шампуней и бытовых моющих средств. Эти емкости могут быть изготовлены посредством двухстадийного процесса. На первой стадии получают преформу посредством литьевого прессования, а на следующей стадии преформу повторно нагревают, двухосно растягивают и пропускают воздух, чтобы придать конечной емкости форму, размер и целостность с желаемыми термомеханическими

характеристиками.

В виде стадии предварительной обработки перед процессом литьевого прессования, полиэфирная(ые) смола(ы) из аналогичных соединений или физических смесей должна(ы) быть высушена(ы) и подаваться из сушильного бункера. Затем смолу(ы) транспортируют, расплавляют прессующим шнеком и закачивают под давлением в форму. Пресс-форма может иметь одну или большее количество полостей для изготовления одной или нескольких преформ за один цикл. Формованная литьем преформа может иметь структуру одно- или многослойного типа. В однослойном представлении матричная композиция представляет собой одну полиэфирную смолу во всей массе преформы.

В многослойном представлении, две или большее количество разных смол могут подаваться независимо друг от друга для создания многослойной структуры преформы. Например, трехслойная бутылка может иметь АВА структуру, в которой средний слой из смолы В зажат между двумя структурными слоями смолы А с обеих сторон. Слой В часто является тонким участком стенки, как правило, составляющим около 5-15% от общей толщины стенки преформы. В многослойных бутылках имеется возможность изоляции специальной смолы, часто имеющей более высокую стоимость и/или с пониженную совместимость со структурными слоями ПЭТФ, в определенном месте внутри емкости. Конечной структурой является АВА, последовательность совместного отлива под давлением при литьевом прессовании представляет собой А АВ А, где сначала отливают под давлением слой А, пока А отливают под давлением, вводят слой В, затем введение слоя В останавливают и продолжают отливать слой А до тех пор, пока не будет залита конечная преформа.

Временную последовательность и температуры пресс-формы можно отрегулировать так, чтобы позиционировать специальный слой В в центре заготовки или, предпочтительно, внутри или снаружи стенки преформы. Последовательностью также можно управлять, чтобы позиционировать специальный слой В так, чтобы он попадал только в аморфные области преформ, которые в конечном итоге будут повторно нагреваться и формоваться с раздувом и вытяжкой. Преимущество этого состоит в том, чтобы минимизировать или исключить нахождение специального материала в более толстых аморфных областях конца горловины и в основных областях отжимания, которые не растягиваются в процессе раздува. Это также позволяет полностью изолировать специальный полимер В. Вторым вариантом - создать 5-слойную структуру АВАВА посредством последовательного литьевого прессования в последовательности А-В-А. В этом случае сначала отливают под давлением слой А, затем останавливают, следующим отливают под давлением слой В, затем останавливают, и после этого отливают под давлением слой А, который последним заливают в преформу. Это создает два тонких слоя В из-за заполнения "восходящим потоком" полостей для литья под давлением.

На этапе формования раздувом, преформы загружают на конвейер и пропускают перед инфракрасными (ИК) лампами нагрева для нагрева преформы, как правило, на 10-20°C выше температуры стеклования (T_g) полимера перед стадиями растяжения и раздува. Преформа толще и короче, чем конечная стенка емкости, чтобы учесть самовыравнивание полимера и результирующих осевой и кольцевой вытяжки (коэффициент степени раздува BUR) формы конечной емкости. Для равномерного повторного нагрева преформы, как правило, к полимеру добавляют в низкой концентрации соединения, поглощающие ИК, называемые добавкой повторного нагрева или добавкой быстрого нагрева, которые добавляют к полимеру для улучшения поглощения ИК-излучения полиэфирной преформой и последующего проведения тепла в участок окружающей стенки преформы.

Процесс повторного нагрева преформы неэффективен. ИК лампы с селективной длиной волны излучают энергию для проникновения в ПЭТФ преформу, но также требуется циркуляция воздуха для охлаждения поверхностей преформы в процессе повторного нагрева из-за низкой теплопроводности ПЭТФ. Отсутствие охлаждения поверхности преформы может привести к перегреву и началу кристаллизации поверхностей, что придает емкости непрозрачность или матовость.

С другой стороны, изготовленные формованием с раздувом и вытяжкой ПЭТФ емкости предлагают возможность удовлетворения физических и других требований в области применения, таких как размерная стабильность, прозрачность, стоимость и пригодность к переработке. Однако, немодифицированные ПЭТФ емкости имеют относительно высокую проникающую способность газов и могут допускать диффузию газовых молекул в обоих направлениях через стенку емкости. В типовой упаковке ГБН емкость находится под давлением в избытке более 4 объемов CO_2 , которые в течение нескольких недель будут поглощаться и рассеиваться через боковые стенки емкости, снижая уровень газирования ниже минимального уровня брендинговой компании, который, как известно, оказывает влияние на вкус продукта. В случае некоторых продуктов питания, например, бутылок для кетчупа, кислород из окружающего воздуха проникает в емкость и может изменять вкус и цвет продукта. В любом случае поглощение и диффузия молекул газа через стенки пластиковой емкости ПЭТФ могут ограничивать срок годности продукта.

Срок годности продукта ГБН неблагоприятно сказывается на небольших упаковках, которые имеют более высокое отношение площади поверхности к объему и, следовательно, претерпевают относительно более высокую потерю карбонизации, чем емкости большего объема.

Срок годности для этих емкостей может быть увеличен посредством усовершенствования эффективности газоизоляции пластиковой емкости. Барьерный слой внутри емкости может быть "пассивным"

или "активным" или комбинацией таковых.

С пассивным барьером диффузия газа может замедляться посредством объединения ПЭТФ с более непроницаемыми сополимерами или посредством увеличения длины пути диффузии посредством увеличения извилистости менее резистивного пути. Нейлон MXD6 и EVON являются всего лишь двумя примерами полимеров барьерного типа, которые обычно используются для достижения первого, при этом эксфолированные глины могут использоваться для последнего. Пассивная газоизоляция замедляет диффузию CO_2 и/или O_2 . Однако она не останавливает поток молекул газа внутрь или наружу стенки емкости.

Активная газоизоляция, например, молекула, захватывающая кислород, включает в себя реакцию и последующую иммобилизацию молекул газа с использованием полимерного или другого соединения, как правило, в присутствии катализатора. Со временем продолжающий проникновение кислород может истощать реакционноспособные соединения. Следовательно, с активными барьерными системами можно достичь более длительного срока годности, если базовая проницаемость емкости из основного полимера также улучшена для замедления диффузии газа.

Прямым способом улучшения газоизоляции является утолщение стенки емкости, поскольку большая толщина может увеличить длину пути диффузии. Однако, такое техническое решение, как правило, не является предпочтительным, поскольку предполагает увеличение стоимости емкости, так как для ее изготовления затрачивается больше материала и энергии. Кроме того, более толстая емкость имеет неблагоприятный экологический след из-за повышенных затрат на ее массу, энергию для производства и расход топлива для транспортировки. Хотя этот вариант не является предпочтительным, данный подход налагает верхний предел ограничения на дополнительные расходы, связанные с улучшением эффективности газоизоляции.

Специализированный характер как активной, так и пассивной систем газоизоляции делает их значительно более дорогими, чем базовая смола ПЭТФ. Между высокой стоимостью этих специальных полимеров, например, MXD6 и EVON, и возможностью увеличения толщины ПЭТФ емкости, одно из коммерческих решений состоит в том, чтобы поместить эти специальные барьерные полимеры в многослойную структурированную емкость таким образом, что используется(ются) предназначенный(ые) только для данной цели, но тонкий(ие) слой(и) дорогого барьерного полимера. В трехслойной емкости средний слой может составлять 1,5-15% средней толщины емкости и поэтому имеет аналогичную меньшую процентную долю от общей массы емкости допуская, конечно, разницу в плотности материала.

Специальные газоизоляционные смолы на основе нейлона имеют недостатки, даже если они используются в относительно небольших количествах. Они могут расслаиваться в процессе или после формования раздувом из-за недостаточной адгезии между слоями, приводят к нежелательному желтому цвету и/или матовости и действуют как загрязняющие вещества в существующих потоках переработки ПЭТФ.

Важным является вопрос возможности переработки для вторичного использования ПЭТФ емкости на основе нейлона. Относительно небольшое количество этих добавок, помогающих продлить срок хранения для потребителей на несколько недель, может привести целую емкость, преимущественно ПЭТФ емкость, в непривлекательное для переработки состояние.

Еще одной разновидностью жестких емкостей является термостабилизированная емкость для областей применения с горячим розливом. Эти емкости используются для пищевых продуктов и напитков, например, соков и спортивных напитков, содержимое которых требует горячего розлива при температуре более чем T_g ПЭТФ. Требование горячего розлива удовлетворяется машинами формования раздувом и процессами, при которых емкость подвергают отжигу в ее конечной форме при или выше ожидаемой температуры заполняющего продукта, например, при 85-95°C, таким образом емкость не будет уменьшаться более чем на 1% при воздействии на нее температур, превышающих температуру стеклования (T_g) ПЭТФ.

Термостабилизирующие машины для формования раздувом имеют специальные нагреваемые пресс-формы, в которых горячее масло рециркулирует за стенками формовочной поверхности, тем самым отжигая емкость с течением времени при конкретной температуре отжига вплоть до 145°C. Кроме того, эти машины содержат специальную систему воздушной продувки, необходимую для охлаждения этих горячих бутылок перед извлечением из горячих пресс-форм, чтобы позволить им остыть до температуры ниже T_g для предотвращения деформации стенок. Типовой процесс воздушной продувки может расходовать в 3 раза больше требуемого воздуха высокого давления, чем стандартный или холодный процесс формования в пресс-форме с раздувом и вытяжкой. Это является одной из самых высоких энергетических затрат на термостабилизированную бутылку.

Краткое описание графических материалов

На фиг. 1 проиллюстрированы кривые ДСК (метод дифференциальной сканирующей калориметрии) для набора смол;

на фиг. 2 проиллюстрирована расчетная степень кристаллизации при охлаждении расплава;

на фиг. 3 проиллюстрирована кристаллизация в среднем слое;

на фиг. 4 проиллюстрированы кривые ДСК для смолы с низкой ХВ;

на фиг. 5 проиллюстрированы кривые ДСК для смолы с низкой ХВ;
 на фиг. 6 проиллюстрировано воздействие низкой ХВ на матовость формованного литьем диска; и
 на фиг. 7 проиллюстрировано воздействие низкой ХВ на кристалличность формованного литьем диска.

Сущность изобретения

Данное изобретение относится к уменьшению проникающей способности молекул газа через полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) полиэфирную пленку или стенку емкости посредством повышения механически или термически индуцированной кристалличности или общего уровня кристалличности однослойной или многослойной емкости посредством трех независимых подходов, которые могут применяться независимо или в комбинации друг с другом. Эти подходы заключаются в том, что в один или в большее количество слоев смолы ПЭТФ категории для пленки или категории для бутылок вводят (1) ПЭТФ или другой полиэфир с низкой ХВ (т.е. с очень короткой полимерной цепью), который кристаллизуется легче, чем ПЭТФ категории для пленки или категории для бутылок, для получения центров кристаллизации и способствования дополнительной кристаллизации, (2) полиэфир с преднамеренно низким уровнем замещения устойчивой терефталевой дикарбоновой кислоты (ТФК) посредством более гибкой молекулы дикарбоновой кислоты, например, адипиновой кислоты, чтобы позволить свертываемым молекулам ПЭТФ иметь большую свободу передвижения для устранения дефектов и увеличения молекулярного выравнивания, тем самым способствуя дополнительной кристаллизации, и/или (3) тонко распределенные поглощающие тепловое излучение в ИК области спектра соединения в достаточно высокой концентрации для генерирования высоко локализованных температур, таким образом способствуя дополнительной механически или термически индуцированной кристалличности.

Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения

В данном изобретении используются три независимых подхода для стимулирования и управления механически или термически индуцированной кристаллизацией в ПЭТФ емкости или пленочной стенке, что приводит к более высокой эффективности газоизоляции и/или отжига емкости, чем ожидается без предлагаемых вариантов осуществления изобретения.

В подходе 1 более короткий полимер и/или полиэфирную молекулу с более низкой молекулярной массой, как определяется более низкой характеристической вязкостью (IV) раствора, смешивают вместе с базовой смолой емкости с более высокой ХВ (например, с более длинной полимерной цепью и/или большей молекулярной массой), выражается как массовая доля в конечной смеси. Считается более вероятным, что смола с более низкой ХВ имеет значительно более короткую длину молекулы ПЭТФ (например, длину полимерной цепи), чем базовая смола, и/или распределение молекулярной массы сдвинуто в сторону более низкого значения. Молекулы с более короткой длиной (например, длиной полимерной цепи) и/или с более низкой молекулярной массой (например, полимерные цепи) имеют более высокую вероятность меньшего количества межмолекулярных и внутримолекулярных переплетений по сравнению с молекулами с намного большей длиной цепи базового полиэфира. Более высокая подвижность этих коротких молекул позволяет им, как отдельным молекулам или кластерам молекул, складываться в упорядоченные кристаллические структуры намного легче, чем базовая смола ПЭТФ. И, таким образом, более короткая длина и/или более низкая молекулярная масса молекул и кластеров могут создавать центры кристаллизации, из которых быстрее и в большей степени стимулируется кристаллизация базовой смолы ПЭТФ. Комбинированный эффект заключается в том, чтобы стимулировать большую кристалличность и образование многочисленных небольших центров кристаллизации, что приводит к лучшей эффективности газоизоляции посредством более "непроницаемого" кристаллического образования и/или большей извилистости наименее способного к сопротивлению пути газовой диффузии из-за множества мелких кристаллов, распределенных внутри матрицы базового полимера ПЭТФ.

Выбор предпочтительного низкого значения ХВ и уровня массовой доли смеси будет зависеть от итоговых основных эксплуатационных характеристик, как правило, механических характеристик емкости по сравнению с эффективностью ее газоизоляции. ПЭТФ с высокой характеристической вязкостью, как правило, имеет ХВ в растворе в интервале между около 0,65 и около 1,30 дл/г. В качестве неограничивающего примера, ХВ типовой ПЭТФ смолы для бутылок составляет 0,72-0,84 дл/г. Эта базовая смола может быть скомбинирована приблизительно с 10 мас.% смолы с гораздо более низкой ХВ, например, 0,40 дл/г для отлива под давлением однослойных или многослойных преформ. ХВ смолы со значительно более низкой ХВ составляет менее чем около 0,55 дл/г, предпочтительно, менее чем около 0,50 дл/г, более предпочтительно, менее чем около 0,45 дл/г и наиболее предпочтительно, около 0,40 дл/г.

Комбинирование смол можно осуществить в виде попадания сухой смеси в горловину подачи экструдера для литьевого прессования, изготавливающего преформу или до этого, с модификациями или без них, чтобы обеспечить хорошее перемешивание при сохранении короткого времени пребывания расплава в процессе экструзии таким образом, что не происходит повторного приведения в равновесие длины молекулы (например, длины полимерной цепи). Комбинирование смол также может быть выполнено в процессе изготовления смолы в фазе расплава перед гранулированием. К тому же, базовая смола ПЭТФ и смола с низкой ХВ могут быть скомбинированы в виде отдельных слоев трехслойной, пятислойной или другой многослойной структурированной преформы.

В подходе 2, эффективность газоизоляции полимера улучшают посредством повышения эластичности базовой смолы ПЭТФ посредством введения низкого уровня сомономера, с аналогичной терефталевой кислоте (ТФК) длиной молекулы и/или молекулярной массой, но с большей молекулярной эластичностью. Повышенная молекулярная эластичность, обусловленная увеличенными возможностями вращения вдоль алифатических сегментов модифицированного полиэфира, будет способствовать кристаллизации и устранению кристаллических дефектов.

Выбор и концентрация гибких сомономеров, с аналогичной ТФК длиной и/или молекулярной массой, например, адипиновой кислоты, зависит от балансирования двух конкурирующих эффектов.

Слишком большая эластичность молекулярного фрагмента может привести к нарушению регулярной периодичности повторения сегмента ТФК+Этиленгликоля (ЭГ) (или другого диолового сомономера) что необходимо для сгибания цепи и образования кристаллов, в то время как слишком малое повышение молекулярной эластичности может привести к благоприятному эффекту, который просто слишком мал, чтобы обеспечить измеряемое улучшение эффективности газоизоляции.

В контексте данного раскрытия гибкая дикарбоновая кислота и/или диол, имеющий аналогичную ТФК длину и/или молекулярную массу - это молекула дикарбоновой кислоты и/или диола, которая образует полимеризованное звено полиэфирного полимера, которое имеет длину (например, расстояние от одного концевых атома кислорода до другого концевых атома кислорода), которая по существу является такой же, как длина полимеризованного мономерного звена ТФК в полиэфирном полимере. Сходство в длинах мономерных звеньев дает сложный полиэфир, в котором повторяющиеся мономерные звенья имеют одинаковую или аналогичную длины. Предпочтительно гибкая дикарбоновая кислота и/или диол имеет длину, которая составляет ± 50 , 40, 30, 20, 15, 10, 5 или 3% длины ТФК. Длина представляет собой длину полимеризованного мономерного звена в полиэфире в твердой кристаллической форме. В этом случае полиэфир содержит смешанные звенья гибкой дикарбоновой кислоты и/или диола и ТФК имеет, по существу, такую же длину от начала до конца как полиэфир, состоящий из количества мономерных звеньев ТФК, которое, по существу, такое же, как общее количество гибких мономерных звеньев дикарбоновой кислоты и ТФК.

Гибкие дикарбоновые кислоты включают в себя: уксусную кислоту, янтарную кислоту, малоновую кислоту, глутаровую кислоту, пимелиновую кислоту, азелаиновую кислоту, себаценовую кислоту, субериновую кислоту и адипиновую кислоту. Также могут быть использованы производные вышеупомянутых предпочтительных дикарбоновых кислот, в которых углеводородная цепь имеет одно или большее количество углеводородных разветвлений (например, метилен, этилен, пропилен и/или бутилен). Гибкие дикарбоновые кислоты, как правило, включают в себя двукислотные вещества, в которых две кислотные концевые группы (например, -ОК группы) соединены посредством углеводородного звена, предпочтительно, неароматического углеводородного звена. Указанный углеводород является циклическим или нециклическим и, предпочтительно, имеет 4-10 атомов углерода, более предпочтительно, 6-8, хотя в углеводородных звеньях также приемлемы 5 и 7 атомов. Особенно предпочтительные гибкие дикарбоновые кислоты и/или диолы имеют линейный углеводород, соединяющий концевые кислотные или гидроксильные группы (для диолов). В некоторых вариантах осуществления изобретения углеводородное звено включает в себя одну ароматическую фенильную группу, которая связана с двумя концевыми кислотными группами через линкерные углеводородные звенья, например, метилен, этилен или пропилен в пара-положении, через фенильную группу.

Гибкие диолы включают в себя этан-1,2-диол, пропан-1,2-диол, бутан-1,4-диол, циклогексан-1,2-диол, этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,4-циклогексаниметанол, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, пропиленгликоль (1,2-пропандиол), 2-метил-1,3-пропандиол и 2,2-диметил-1,3-пропандиол (неопентилгликоль) и смеси вышеуказанных.

В других вариантах осуществления изобретения молекулярная масса дикарбоновой кислоты и/или диола аналогична или, по существу, такая же, как у ТФК. В этом отношении молекулярная масса гибкой дикарбоновой кислоты предпочтительно составляет ± 50 , 40, 30, 20, 15, 10, 5 или 3% молекулярной массы ТФК, предпочтительно, указанная дикарбоновая кислота является неразветвленной дикарбоновой кислотой, которая имеет более низкую молекулярную массу, чем ТФК (например, молекулярную массу, которая на 50, 40, 30, 20, 15, 10, 5 или 3% менее, чем молекулярная масса ТФК).

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения гибкая дикарбоновая кислота и/или диол имеют длину молекулы и молекулярную массу, аналогичные ТФК. Например, как длина молекулы, так и молекулярная масса гибкой дикарбоновой кислоты составляют ± 30 , 20, 15, 10, 5 или 3% длины молекулы и молекулярной массы ТФК, более предпочтительно, молекулярная масса гибкой дикарбоновой кислоты на 30, 20, 15, 10, 5 менее, чем молекулярная масса ТФК, при этом длина молекулы дикарбоновой кислоты составляет ± 20 , 15, 10, 5 или 3% длины молекулы ТФК.

В подходе 3, уровень поглощающей инфракрасное излучение добавки быстрого повторного нагрева/ быстрого нагрева, или более широко используемый термин: добавки "повторного нагрева", значительно повышается за пределы существующей практики, чтобы влиять на скорость и количество передачи тепла от ИК кварцевых ламп и способствовать термической кристаллизации за пределами существ-

вующей практики.

В одном из вариантов осуществления изобретения, средний слой трехслойной многослойной бутылки, составляющий, как правило, 3-30 мас.% от всего исполнения, может иметь достаточно высокую концентрацию добавки для быстрого повторного нагрева, так что локальная температура специальной смолы в этом слое может подниматься за пределы обычно применяемого диапазона 90-110°C и вплоть до температуры термической кристаллизации (T_c) или даже температуры плавления (T_m). Управление и удержание этого необычно высокотемпературного полимера в относительно тонком(их), но контролируемом(ых) отдельном(ых) слое(ях) стенки емкости является уникальной возможностью увеличить механическую или термическую кристалличность внутри или вблизи горячего слоя. Потенциально, в случае, когда слой горячего полимера превышает T_m , в горячем слое можно даже изменять растянутые полимерные потоки (самовыравнивающиеся) и молекулярную ориентацию (вызванную деформацией кристалличность -SIC), без угрозы процессу формования раздувом и при сохранении общей размерной стабильности и целостности емкости, поскольку другие слои, содержащие основную смолу ПЭТФ, по существу не подвержены воздействию горячего слоя из-за относительно низкой теплопроводности термопластичных полимеров по сравнению со скоростью повторного нагрева и временем формования раздувом и вытяжкой. Может потребоваться дополнительное время охлаждения пресс-формы для обеспечения максимального получения уникальных физических характеристик емкости по изобретению и контроля или остановки процесса экзотермической кристаллизации.

Подход также позволяет захватить тепло в среднем слое, как правило, зажатом слоями смолы ПЭТФ категории для бутылок, по своей сути изолирующем материале, для медленного выведения изнутри формованной с раздувом полости. Это предпочтительно для термостабилизированных емкостей, где металлическая стенка формованной с раздувом полости может быть нагрета для отжига новообразованной стенки контейнера для ослабления ориентации в аморфных режимах ПЭТФ при температурах выше температуры заполнения продуктом, таким образом минимизируя размерную усадку емкости от горячего наполнителя. Способность поглощать и удерживать тепло в этом узком слое вместе с относительно медленными потерями тепла повышает энергоэффективность и продолжает процесс отжига до тех пор, пока температура всей массы полимера не опустится ниже температуры стеклования (T_g) базового полимера.

Термостабилизационные машины формования с раздувом и вытяжкой предназначены для нагрева стенки полости пресс-формы и таким образом отжигают емкость. Инновационный подход, связанный с поглощающими ИК излучение добавками быстрого подогрева, поможет уменьшить энергию, требуемую для отжига емкости, либо устранить необходимость в нагреваемой пресс-форме и потенциально, необходимость в дорогостоящем продувочном воздухе высокого давления. Использование целесообразной энергии повторного нагрева, исходящей из поглощающего высокий уровень ИК излучения среднего слоя, может увеличить эластичность оборудования, так что другие, нетермостабилизационные машины (без отжига) формования раздувом с вытяжкой могут производить термостабилизированные емкости с отожженными стенками, которые являются подходящими в конкретных областях применения для горячего розлива.

Каждый из этих трех подходов позволяет получить устойчивую и пригодную для повторного использования емкость без потенциального расслоения в стенках конечной емкости. Подход с более низкой ХВ ПЭТФ вносит на рассмотрение не новые полимерные соединения. Подход с поглощающей ИК излучение добавкой для быстрого повторного нагрева использует инертную добавку, которая не влияет на пригодность к переработке для повторного использования ПЭТФ. И подход с гибким сомономером вносит на рассмотрение настолько малый мас.% сегментов не-ПЭТФ внутри полиэфирных молекул, что он является практически несущественным. Каждый из этих инновационных подходов может быть более экономически выгодным, чем существующие альтернативные специальные варианты улучшения барьерного слоя.

Данное изобретение включает в себя, но не ограничивается только ими, следующие ниже варианты осуществления изобретения.

Формованная емкость, имеющая внутреннюю полость, образованную полимерной пленочной стенкой, причем полимерная пленочная стенка имеет А-В-А многослойную структуру, причем А-слои представляют собой наружные пленки, выполненные из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с высокой характеристической вязкостью, а В-слой представляет собой барьерную пленку, выполненную из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с низкой характеристической вязкостью; причем барьерная пленка имеет толщину, составляющую 3-10% от общей толщины А-В-А многослойной структуры; причем характеристическая вязкость (ХВ) раствора ПЭТФ с высокой характеристической вязкостью находится в интервале между 0,65 и 1,30 дл/г, а ХВ раствора ПЭТФ с низкой характеристической вязкостью составляет 0,55 дл/г или менее, при этом указанная формованная емкость является элементом, выбранным из группы, состоящей из: емкости, изготовленной литьем под давлением, емкости, формованной с раздувом и вытяжкой, и емкости, изготовленной экструзионно-раздувным формованием.

Предпочтительно, если массовая доля (мас.%) ПЭТФ с низкой характеристической вязкостью находится в интервале между 2 и 50 мас.% полимерной пленочной стенки.

Предпочтительно, если ХВ ПЭТФ с высокой характеристической вязкостью находится в интервале от 0,70 до 0,9 дл/г.

Предпочтительно, если полимерная пленочная стенка не содержит газоизоляционных добавок от активного O_2/CO_2 .

Предпочтительно, если эффективность газоизоляции емкости остается, по существу, неизменной с течением времени в условиях окружающей среды, например, в условиях влажности или температуры окружающей среды.

Также заявлена емкость, имеющая внутреннюю полость, образованную полимерной пленочной стенкой, причем полимерная пленочная стенка имеет А-В-А многослойную структуру, причем А-слои представляют собой наружные пленки, выполненные из полимерной композиции, содержащей ПЭТФ с высокой характеристической вязкостью, а В-слой представляет собой барьерную пленку, выполненную из ПЭТФ с низкой характеристической вязкостью; причем ХВ ПЭТФ с высокой характеристической вязкостью находится в интервале между 0,65 и 1,30 дл/г, а ХВ ПЭТФ с низкой характеристической вязкостью составляет 0,55 дл/г или менее; при этом ПЭТФ с низкой характеристической вязкостью содержит поглощающую ИК излучение добавку повторного нагрева, при том, что добавка повторного нагрева составляет массовую долю ПЭТФ полимера с низкой ХВ, равной 25 или более миллионных долей (м.д.), при этом указанная емкость является элементом, выбранным из группы, состоящей из: емкости, изготовленной литьем под давлением, емкости, формованной с раздувом и вытяжкой, емкости, изготовленной экструзионно-раздувным формованием и термоформованной емкости.

Предпочтительно, если эффективность газоизоляции емкости остается, по существу, неизменной с течением времени в условиях окружающей среды.

Примеры

Кристаллизация смол с низкой ХВ.

Набор из трех гомополимерных смол с низкой ХВ изготовили в 10-фунт. (4,54-кг) реакторе - 0,37, 0,43 и 0,44 ХВ. Смола 0,43 ХВ имела 1000 м.д. TiO_2 , добавленного в качестве центра кристаллизации для дальнейшего способствования кристаллизации.

В многослойных изделиях литьевого формования разницу в вязкости между двумя слоями поддерживали на уровне 10%. На фигуре ниже визуальное представлено распределение ХВ. В таблице ниже это представлено более подробно.

Таблица I. Перечень смол, применяемых для многослойных бутылок

Смола	IV	TiO_2 м.д.	Состояние
с низкой ХВ	1	0,37	Аморфное
	2	0,43	Аморфное
	3	0,44	Аморфное
	4	0,52	Кристаллическое
	5	0,56	Аморфное
	6	0,58	Кристаллическое
с базовой ХВ	1	0,84	Кристаллическое
	2	0,75	Кристаллическое

Реакцию смол на кристаллизацию и расплавление проанализировали методом ДСК за 3 цикла нагрева. При первом нагреве, смолу нагрели при $20^\circ C \text{ мин}^{-1}$ от 50 до $300^\circ C$ для расплавления смолы. Это предоставило полученную информацию о смоле. На следующей стадии расплавленную смолу быстро охладили внутри аппарата для проведения ДСК, чтобы предоставить такую же историю охлаждения для всех смол. Во втором цикле нагрева смолу повторно расплавили посредством нагрева до $300^\circ C$. Это позволило сравнить смолы. В необязательном третьем нагреве расплавленную смолу охладили контролируемым способом при $20^\circ C \text{ мин}^{-1}$ до $50^\circ C$ для контроля степеней кристаллизации и температур.

Результаты ДСК для набора смол представлены на фиг. 1.

Кривая записи прибора-самописца ДСК каждого из трех циклов подтвердила представленную фундаментальную концепцию - чем ниже ХВ, тем быстрее происходит кристаллизация и тем выше уровень кристаллизации.

Первый нагрев, в зависимости от того, как смола была быстро охлаждена или была ли она предварительно кристаллизована, показал, что температура кристаллизации для аморфных смол переходит к более низким температурам для более низких значений ХВ. Предварительно кристаллизованные смолы, смолы 0,52 ХВ и 0,58 ХВ продемонстрировали почти отсутствующие переход T_g и пиковую температуру кристаллизации T_c . Считалось, что более низкая температура плавления 0,52 ХВ обусловлена влиянием ИФК.

Второй нагрев был хорош для сравнения. Он показал, что несмотря на такое же быстрое охлаждение для всех смол перед вторым нагревом, смолы 0,37 ХВ и 0,43 ХВ с TiO_2 продемонстрировали, что переходы для T_g и T_c почти отсутствовали, ведя себя точно так же, как кристаллизованные смолы. Это показало, что эти смолы кристаллизуются быстро и в большей степени в процессе стадии быстрого ох-

лаждения. Пиковое значение кристаллизации T_c сдвинуто ниже для смол с более низкой ХВ. Более низкое значение T_c свидетельствует о простоте кристаллизации.

Третий нагрев очень четко выявил эту быструю кристаллизацию. При охлаждении из расплава смола с более низкой ХВ начала образование кристаллизованной упорядоченной структуры раньше, пока она была еще горячей, 200°C, по сравнению со 160°C для 0,52 ХВ. Промежуточные позиции ХВ следовали той же тенденции.

Кристалличность, возникающая в процессе охлаждения, может быть определена количественно из пиковых значений энтальпии. График кристалличности в зависимости от ХВ проиллюстрирован на фиг. 2. На фигуре четко показано, что чем ниже ХВ, тем выше уровень кристаллизации. Уровни в 40-45% для 0,37-0,44 ХВ являются примечательными, поскольку они близки к максимуму, ожидаемому от кристаллизованной смолы.

Данные ДСК подтвердили, что при низкой ХВ кристаллизация происходит легко.

Многослойные бутылки.

Многослойная бутылка обеспечивает уникальный способ изучения смолы с низкой ХВ. Смола для бутылок обеспечивает форму и прочность при выдувании бутылки, при этом 10-15 мас.% тонкого среднего слоя с низкой ХВ позволяет проводить визуальное исследование кристаллизации отдельно от смолы для бутылок (фиг. 3).

Аппарат компании Kortec использовали для изготовления многослойных преформ. Многослойное изделие имеет тип АВА, где А -смола для бутылок, а В - смола посередине с низкой ХВ. Использовали преформу массой 19 г для изготовления малопорционной 330 мл бутылки. Расчетный коэффициент вытяжки составил 10:1. Для получения ответов по однородности среднего слоя, учитывая большую разницу в вязкости, к смоле среднего слоя добавили янтарно-желтый краситель (ColorMatrix 269-10249-1, 0,0625 мас.%). Это соответствовало приблизительно 1 молекуле красителя на 3000 молекул мономера ПЭТФ.

Для двух наборов различных условий ряд комбинаций средних и наружных-внутренних слоев отливали в форму, а затем раздували. Всего было 12 вариантов преформ (от А до К) с соответствующими вариантами изготовления литьем с раздувом. В приведенной ниже таблице представлены данные варианты. Все, кроме одного варианта, имели средний слой, составляющий 10 мас.% преформы.

Таблица II. Варианты смол для многослойной преформы

PTI-ID	Слой А	Слой В		Описание
		IV	% мас.	
A	B90A	B90A	10%	Контрольный - бесцветный
B	B90A	0,58	10%	Monofil- бесцветный
C	B90A	0,52	10%	CR- кристаллизованный
D	B90A	0,44	10%	PTR
E	B90A	0,37	10%	PTR
F	B90A	0,43 TiO ₂	10%	PTR, 1000 м.д.
G	B90A	0,56 TiO ₂	10%	3990, 2000 м.д.
H	L40A	0,37	10%	PTR
I	L40A	0,43 TiO ₂	10%	PTR, 1000 м.д.
J	L40A	L40A	10%	Контрольный - бесцветный
K	B90A	0,56 TiO ₂	15%	3990, 2000 м.д.
L	B90A	B90A	10%	Контрольный - окрашенный

Указанные варианты включают в себя каждую из шести смол от низкой до промежуточной ХВ вместе с базовой смолой B90A и двумя смолами с L40A в качестве базовой смолы для уменьшения разницы в вязкости для образцов с более низкой ХВ. Имелось три контрольных образца - B90A и L40A с красителем и только один B90A без красителя в качестве меры предосторожности в случае, если малая молекула красителя способствует барьерным характеристикам.

Процесс литья был начат с использованием B90A для всех слоев, чтобы получить стабильные условия процесса, служащие в качестве контрольных. Последующие опыты проводили со следующей смолой с более низкой ХВ для среднего слоя и затем с последующей смолой с более низкой ХВ. Это было сделано для уменьшения расхождения по вязкости и управления параметрами машины для контроля одно-

родности среднего слоя. Сложнее было работать с более низкой ХВ. Проблема заключалась в том, что средний слой был продвинут слишком далеко до конца и неизолированным у основания, либо средний слой был в большей степени у основания, а не около горловины. Эти две проблемы необходимо было сбалансировать, затем отобрали наиболее качественные преформы.

Слой А отливали более горячим, чтобы снизить вязкость расплава компонента с высокой ХВ, а слой В, компонент с низкой ХВ, отливали более холодным для повышения вязкости расплава. Однако слишком большое охлаждение вызвало кристаллизацию, как показала ДСК для более низких ХВ.

Формование раздувом.

12 наборов преформ были формованы раздувом до 300 мл бутылок. Для каждого запуска требуется регулировка зоны нагрева преформы, чтобы обеспечить хорошее распределение веса между верхней, средней и нижней частями.

На первом этапе провели опыт с 900 бутылками в час, при 40 с нагрева в зоне предварительного нагрева (варианты от А до L). Для дополнительных четырех вариантов провели опыт с 450 бутылками в час, приблизительно при 90 с предварительного нагрева. Это опытные варианты А2, D2, E2 и F2, как перечислено в таблице ниже. Причина предоставления более продолжительного времени предварительного нагрева заключается в том, чтобы убедиться, что дополнительный нагрев стимулирует кристаллизацию.

Проверку на расслаивание производили посредством приложения силы к бутылкам, но его не обнаружили. Из всех бутылок, только бутылки из смолы 0,56 ХВ с содержанием 2000 м.д. TiO_2 имели наибольшие трудности с управлением распределением веса. Указанные варианты перечислены в таблице ниже, причем полные технические характеристики аппарата приведены в приложении для дальнейшего использования.

Таблица IV. Варианты выдувных форм

PTI-ID	Слой А	Слой В		Описание	Время нагрева преформы	
		IV	% мас.		40 сек	90 сек
A	B90A	B90A	10%	Контрольный - бесцветный	A1	A2
B	B90A	0,58	10%	Monofil- бесцветный	B1	
C	B90A	0,52	10%	CR- кристаллизованный	C1	
D	B90A	0,44	10%	PTR	D1	D2
E	B90A	0,37	10%	PTR	E1	E2
F	B90A	0,43 TiO_2	10%	PTR, 1000 м.д.	F1	F2
G	B90A	0,56 TiO_2	10%	3990, 2000 м.д.	G1	
H	L40A	0,37	10%	PTR	H1	
I	L40A	0,43 TiO_2	10%	PTR, 1000 м.д.	I1	
J	L40A	L40A	10%	Контрольный - бесцветный	J1	
K	B90A	0,56 TiO_2	15%	3990, 2000 м.д.	K1	
L	B90A	B90A	10%	Контрольный - окрашенный	L1	

Визуально, среди прозрачных смол, бутылка из смолы 0,37 ХВ имела заметную матовость, подтверждающую повышенную кристаллизацию.

Стимулирование образования зародышей кристаллизации в бутылке посредством ПЭТФ с низкой ХВ

Смолу с низкой ХВ (0,37 ХВ) перемешали со смолой B90A с 0,84 ХВ и отлили в диски на машине Mini-Jector при массовом соотношении 15%, 25% и 50%, вместе с контрольной смолой B90A с 0,84 ХВ. Изготовили два набора дисков: толстые 0,15" (3,81 мм) и тонкие 0,10" (2,54 мм). Были исследованы кристаллизация и матовость этих дисков.

Формованный отливом образец диска измельчили и запустили исследование кристаллизации в аппарате ДСК компании TA. Аппарат запустили с тремя циклами нагрева - образец нагрели для расплавления до 300°C в первом цикле, быстро охладили до 50°C, повторно нагрели для расплавления во втором

цикле, а затем охладили обратно с постоянной скоростью в третьем цикле.

ДСК при первом нагреве обеспечивает понимание двух процессов - уровень кристалличности в формованных литьем дисках и, что более интересно, стимулирование образования зародышей кристаллизации из-за присутствия смолы с низкой ХВ. На графике фиг. 4 ниже проиллюстрированы сдвиги между 15 мас.% смолы (синий) и контрольным образцом (красный) только со смолой для бутылок (0% с низкой ХВ). Пик кристаллизации преждевременно начинается с 17°C и отмечается бимодальный пик. Это большое изменение для только 15% добавления смолы с низкой ХВ. Более отчетливо это видно на фиг. 5, где предоставлены остальные данные. Точка плавления сдвигается до слегка более высокой температуры, что указывает на образование более стабильных или более крупных кристаллов. Тенденции второго и третьего циклов нагрева ориентированы в аналогичном направлении.

На втором графике ДСК, фиг. 5, проиллюстрированы все формованные литьем образцы вместе со смолой 0,72 ХВ в качестве дополнительного контроля, чтобы показать, что сдвиг в пиках не является средством идентификации среднего ХВ, когда смолы 0,37 и 0,84 ХВ смешиваются пропорционально. Сдвиг от 0,84 до 0,72 ХВ составляет лишь 3°C в первом цикле нагрева. Средняя ХВ для 25 мас.% смеси со смолой с низкой ХВ составляет 0,72, и пиковый сдвиг для этого диска составляет 20°C. Это явное указание на то, что пиковый сдвиг обусловлен смолой с низкой ХВ, образующей зародыши кристаллизации в матричном растворе. На всех этих графиках все тенденции ориентированы в одном направлении - к более легкой кристаллизации и большей кристалличности.

Данные кристаллизации на фиг. 7 представляют собой первый цикл нагрева и отражают кристаллизацию, достигаемую в процессе литьевого прессования диска. Тенденция демонстрирует устойчивое увеличение кристаллизации при увеличении доли компонента с более низкой ХВ. Увеличение кристалличности с 3,1 до 5,1% для 15 мас.% смеси представляет собой значительный скачок, составляющий около 65% по сравнению с контрольной смолой. Ожидается, что это число будет намного выше для фактической преформы, потому что практически нет смешивания в пресс-штоковом инжекторе для диска, а настоящий экструдер будет намного более эффективно рассеивать смолу с низкой ХВ в качестве инициатора образования зародышей. Наиболее вероятное дозирование для испытаний с преформами будет составлять 15 мас.% или менее.

Данные по матовости демонстрируют постоянное увеличение уровня матовости, поскольку увеличивается мас.% смолы с низкой ХВ (фиг. 6). На графике проиллюстрирована тенденция для двух наборов дисков. Для каждого случая было изготовлено четыре диска, за исключением трех дисков, содержащих 50 мас.% Каждый из результатов этих измерений нанесен на график в виде отдельной точки, чтобы продемонстрировать разброс в аппроксимации. Более толстый диск демонстрирует более высокую матовость из-за большей протяженности пути, а также влияния сравнительно более медленной скорости остывания. В наиболее экстремальном случае с 50 мас.%, более толстый диск дает значительно более высокий уровень матовости, составляющий 63%. Это отображается выше верхнего края области графика.

Интересно отметить, что толщина стенки для небольшой преформы 19 г (330 мл) бутылки составляет 0,14" (3,56 мм) и подобна стенке более толстого диска, составляющей 0,15" (3,81 мм). Это означает, что более толстый формованный литьем диск является лучшим предиктором как для матовости, так и для кристаллизации преформ. Однако, дисперсия смолы с низкой ХВ в смоле для бутылок ХВ так же хороша, как физическое перемешивание гранул смолы, подаваемых в инжектор диска. В отличие от экструдера, в пресс-штоковом инжекторе для диска не происходит смешивания. Значения матовости в фактической преформе могут быть выше или ниже в зависимости от размера и количества частиц-зародышей кристаллизации.

Очевидно, что в свете вышеприведенных положений возможны многочисленные модификации и вариации данного изобретения. Поэтому следует понимать, что в рамках прилагаемой формулы изобретения данное изобретение может быть осуществлено иначе, чем описано, например, в данном документе.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Формованная емкость, имеющая внутреннюю полость, образованную полимерной пленочной стенкой, причем полимерная пленочная стенка имеет А-В-А многослойную структуру, причем А-слои представляют собой наружные пленки, выполненные из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с высокой характеристической вязкостью, а В-слой представляет собой барьерную пленку, выполненную из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с низкой характеристической вязкостью;

причем барьерная пленка имеет толщину, составляющую 3-10% от общей толщины А-В-А многослойной структуры;

причем характеристическая вязкость (ХВ) раствора ПЭТФ с высокой характеристической вязкостью находится в интервале между 0,65 и 1,30 дл/г, а ХВ раствора ПЭТФ с низкой характеристической вязкостью составляет 0,55 дл/г или менее,

при этом указанная формованная емкость является элементом, выбранным из группы, состоящей из: емкости, изготовленной литьем под давлением, емкости, формованной с раздувом и вытяжкой, и емкости, изготовленной экструзионно-раздувным формованием.

2. Емкость по п.1, в которой массовая доля (мас.%) ПЭТФ с низкой характеристической вязкостью находится в интервале между 2 и 50 мас.% полимерной пленочной стенки.

3. Емкость по п.1, в которой ХВ ПЭТФ с высокой характеристической вязкостью находится в интервале от 0,70 до 0,9 дл/г.

4. Емкость по п.1, в которой полимерная пленочная стенка не содержит газоизоляционных добавок от активного O_2/CO_2 .

5. Емкость по п.1, в которой эффективность газоизоляции емкости остается, по существу, неизменной с течением времени в условиях окружающей среды, например, в условиях влажности или температуры окружающей среды.

6. Емкость, имеющая внутреннюю полость, образованную полимерной пленочной стенкой, причем полимерная пленочная стенка имеет А-В-А многослойную структуру, причем А-слои представляют собой наружные пленки, выполненные из полимерной композиции, содержащей ПЭТФ с высокой характеристической вязкостью, а В-слой представляет собой барьерную пленку, выполненную из ПЭТФ с низкой характеристической вязкостью;

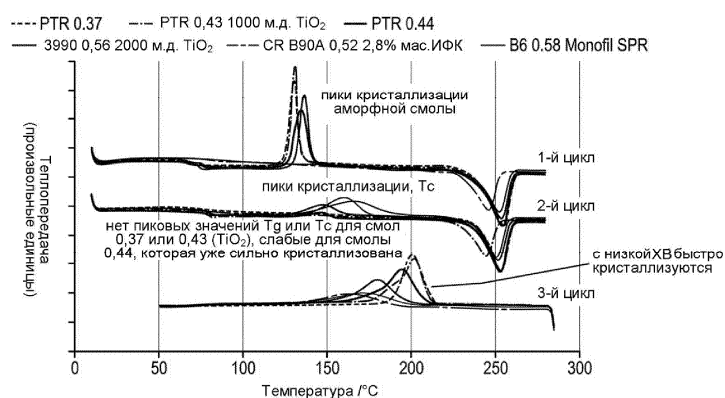
причем ХВ ПЭТФ с высокой характеристической вязкостью находится в интервале между 0,65 и 1,30 дл/г, а ХВ ПЭТФ с низкой характеристической вязкостью составляет 0,55 дл/г или менее;

при этом ПЭТФ с низкой характеристической вязкостью содержит поглощающую ИК излучение добавку повторного нагрева, при том, что добавка повторного нагрева составляет массовую долю ПЭТФ полимера с низкой ХВ, равной 25 или более миллионных долей (м.д.),

при этом указанная емкость является элементом, выбранным из группы, состоящей из емкости, изготовленной литьем под давлением, емкости, формованной с раздувом и вытяжкой, емкости, изготовленной экструзионно-раздувным формованием и термоформованной емкости.

7. Емкость по п.6, в которой эффективность газоизоляции емкости остается, по существу, неизменной с течением времени в условиях окружающей среды.

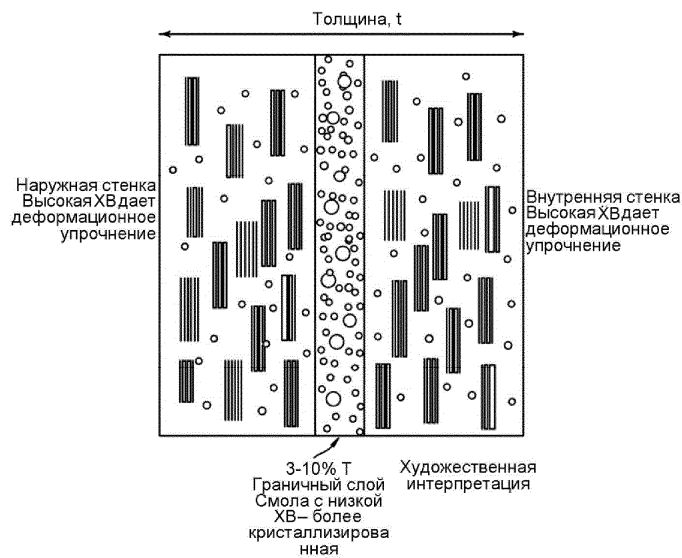
Кривые ДСК для смол с низкой ХВ



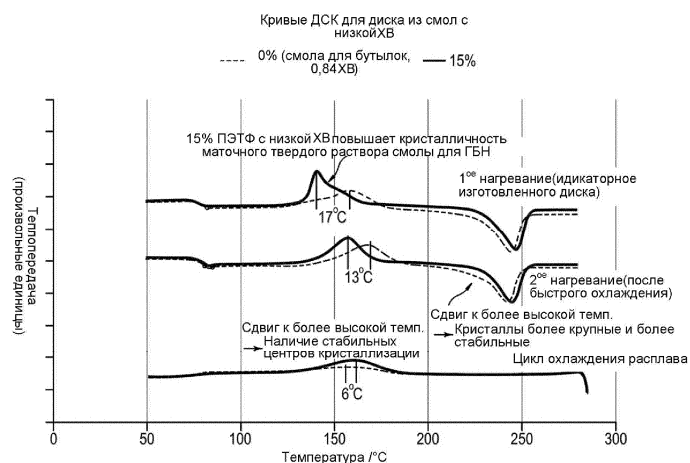
Фиг. 1



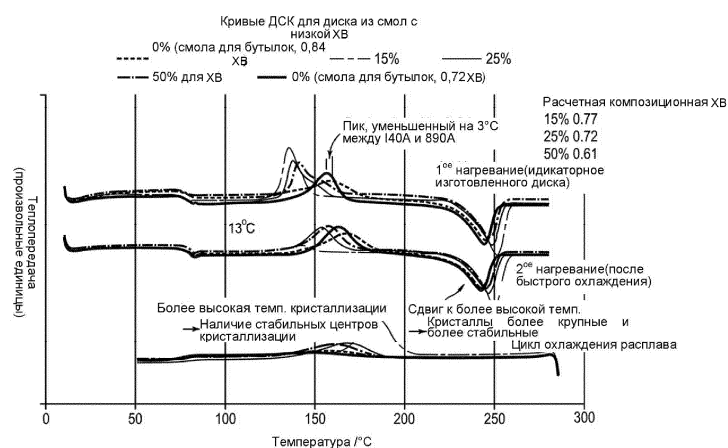
Фиг. 2



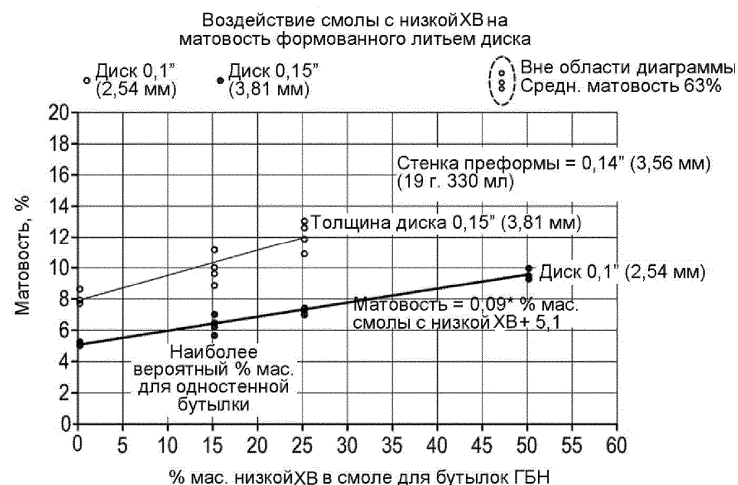
Фиг. 3



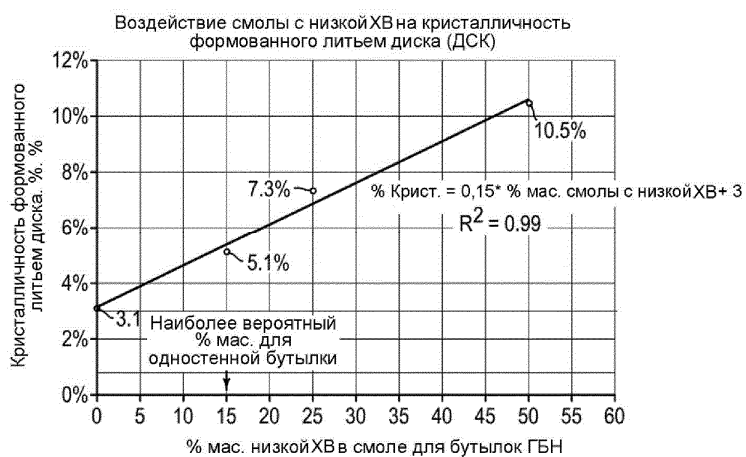
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2