

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202191127** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2021.10.05

(51) Int. Cl. **C08L 67/02** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2019.11.22

(54) **КОНЦЕНТРАТ ЦИКЛИЧЕСКОГО ОЛЕФИНОВОГО ПОЛИМЕРА ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ СЛОЖНОГО ПОЛИЭФИРА**

(31) **18208159.6**

(32) **2018.11.23**

(33) **EP**

(86) **PCT/NL2019/050775**

(87) **WO 2020/106156 2020.05.28**

(71) Заявитель:
ХОЛЛАНД КАЛОРЗ Н.В. (NL)

(72) Изобретатель:

**Веринк Йохан Йозеф Маринус,
Рулофс Юлес Каспар Альберт Антон
(NL)**

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) В настоящем изобретении предложены концентрат, содержащий циклический олефиновый полимер и диоксид титана, составную композицию, способ изготовления окрашенного сложного полиэфира, способ изготовления контейнеров на основе сложного полиэфира и контейнерное изделие. Концентрат согласно настоящему изобретению содержит 10-90% циклического олефинового полимера от общей массы концентрата и 20-80% диоксида титана от общей массы концентрата.

A1

202191127

202191127

A1

КОНЦЕНТРАТ ЦИКЛИЧЕСКОГО ОЛЕФИНОВОГО ПОЛИМЕРА ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНОГО ПОЛИЭФИРА

Настоящее изобретение относится к концентрату, содержащему циклический олефиновый полимер и диоксид титана, к составной композиции, к способу изготовления окрашенного сложного полиэфира, к способу изготовления контейнеров на основе сложного полиэфира и к контейнерному изделию.

Настоящее изобретение относится к применению циклических олефиновых полимеров в качестве замутняющих агентов для полиэфирных преформ и контейнеров, таких как бутылки.

В качестве упаковочного материала обычно используются пластмассы, такие как сложные полиэфиры. Например, полиэтилентерефталат (ПЭТ) является распространенным материалом, который применяется, например, для изготовления бутылок, пленок и упаковки, пригодной для использования в микроволновой печи.

Стандартная ПЭТ-упаковка не обеспечивает защиты от света в ультрафиолетовой (УФ) и видимой части электромагнитного спектра при длинах волн в диапазоне 320–700 нм. Ниже 320 нм ПЭТ поглощает свет и тем самым предотвращает воздействие света на чувствительные к свету соединения. В отличие от обычных бутылок из ПЭТ, которые имеют незначительный собственный уровень защиты от света, окрашенный ПЭТ обладает лучшей защитой от света.

Окраска выполняет важную практическую функцию. Например, конкретные цвета используют для защиты чувствительных к свету соединений от разрушения в результате воздействия ультрафиолетового и видимого света. Примерами продуктов, содержащих такие чувствительные к свету соединения, являются молочные продукты, например молоко, или напитки, например пиво и сок.

Следовательно, для защиты содержимого от разрушения в обычную ПЭТ-бутылку необходимо добавить блокирующее свет вещество. Этого можно достичь, например, путем примешивания красителя к ПЭТ

или нанесения содержащей пигмент светозащитной пленки вокруг бутылки. Другой способ защиты чувствительных к свету соединений от разрушения достигается путем использования многослойной бутылки, например, содержащей разные (окрашенные) полимеры, вместо однослойной.

Диоксид титана (TiO_2) является хорошо известным пигментом с высоким показателем преломления. Это неорганическое соединение применяется в пластмассовой промышленности вследствие его высокой кроющей способности, белизны, термостойкости и атмосферостойкости. Несмотря на благоприятные эффекты, применение диоксида титана также имеет недостатки.

Введение диоксида титана в ПЭТ упаковочный материал значительно снижает светопропускание, но не устраняет его полностью. Присутствие диоксида титана на уровне от низкого до умеренного тем не менее приводит к пропусканию света в критически важном видимом диапазоне. Благодаря введению высоких уровней диоксида титана в упаковочный материал (то есть 4 % или более в расчете на общую массу упаковочного материала) стало возможным получение непрозрачного материала с достаточно низкой степенью пропускания, позволяющей хранить молочные продукты в течение достаточно длительного времени.

Для дальнейшего уменьшения пропускания УФ и видимого света, которые пагубно влияют на срок хранения молочных продуктов, могут быть включены дополнительные светопоглощающие добавки. Их примерами являются (смешанные) оксиды металлов, технический углерод и органические добавки, такие как полиметилпентен и циклические олефиновые полимеры.

Например, в WO-A-2019/117725 описан концентрат, содержащий полиметилпентен и диоксид титана, с помощью которого могут быть изготовлены полиэфирные преформы и контейнеры. В то время как эти преформы и контейнеры содержат менее 4 мас. % диоксида титана, защита от света и белая окраска почти не затрагиваются.

В US-A-2015/0 041 839 описана отверждаемая электронным пучком полимерная композиция, имеющая улучшенную термостойкость. Раскрыты несколько смоляных композиций, включая одну композицию, содержащую 48 мас. % циклического полиолефинового сополимера (сополимер, состоящий из этиленовых и норборненовых звеньев, компании Mitsui Chemicals) в качестве смолы, 1 мас. % сшивающего агента, 21 мас. % оксида титана и несколько добавок. Полимерную композицию используют как таковую для формования формованного изделия. Поэтому в данном документе не раскрыт концентрат.

В KR-B-101 450 840 описана белая пористая полиэфирная пленка, содержащая 10 мас. % диоксида титана, 10 мас. % сополимера норборнена и этилена и производное полиэтилентерефталата.

В WO-A-2007/058506 раскрыты пористые однослойные полиэфирные пленки для применения в печати, маркировке, электронике и отображении. Пленка содержит ПЭТ, 12 мас. % диоксида титана, 13 мас. % циклического олефинового сополимера (сополимер норборнена и этилена) и отбеливающий агент.

Например, светозащитные свойства ПЭТ-бутылок могут быть улучшены путем использования многослойной структуры из полиэфира. Многослойные бутылки (например, структура из ПЭТ с TiO_2 /черный слой (ПЭТ)/ПЭТ с TiO_2) не пропускают свет, однако черный слой (посередине) просвечивает через бутылку, что приводит к появлению серой окраски. Кроме того, многослойная структура является относительно дорогой, более сложной в производстве, и возможность ее вторичного использования затруднена.

В WO-A-01/92012 раскрыта необходимость в белых полиэфирных многослойных пленках, обладающих очень высокой глянцеви́тостью, улучшенной обрабатываемостью и низкой себестоимостью. Полиэфирная пленка состоит по меньшей мере из одного несущего слоя и по меньшей мере одного покровного слоя, содержащего 3–10 мас. % циклического

олефинового сополимера (сополимер 2-норборнена и этилена) и необязательных добавок, таких как сульфат бария и диоксид титана.

Также возможны двухслойные структуры. При этом серый слой находится на внутренней стороне бутылки, а белый слой расположен на ее внешней стороне, что обеспечивает практически полную защиту как от УФ, так и от видимого света. Подавление окраски серого слоя требует большого количества диоксида титана. Использование больших количеств минеральных замутняющих агентов, таких как диоксид титана, привело к снижению срока службы форм для однослойных и многослойных структур вследствие повышенного абразивного износа оборудования.

Следовательно, существует промышленная потребность в разработке способа, позволяющего сохранить белую окраску и преодолеть потерю защиты от света при резком снижении содержания минеральных замутняющих агентов в ПЭТ-таре. Кроме того, необходимо разработать способ увеличения срока службы форм, используемых при производстве многослойной упаковки.

Кроме того, необходимо уменьшить влияние различных параметров выдувного формования на качество ПЭТ-тары. Кроме того, потребностями промышленности окрашенной ПЭТ-тары являются уменьшение массы продукции, улучшение способности к вторичному использованию и снижение стоимости сырья и издержек производства.

Задачей настоящего изобретения является преодоление одного или более недостатков, характерных для предшествующего уровня техники.

Еще одна задача настоящего изобретения состоит в обеспечении концентрата, при помощи которого могут быть изготовлены полиэфирные преформы и/или контейнеры с меньшим расходом сырья и издержками производства без существенной потери защиты от света и белой окраски.

Еще одна задача настоящего изобретения состоит в обеспечении концентрата, при помощи которого могут быть изготовлены однослойные и

многослойные полиэфирные упаковки, продлевающие срок службы форм, без существенной потери защиты от света и белой окраски.

Еще одна задача настоящего изобретения состоит в обеспечении способа изготовления полиэфирного контейнера и/или преформы с низким содержанием диоксида титана, в результате чего снижается масса продукции, затраты на сырье и издержки производства, без существенной потери защиты от света и белой окраски.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что одна или более из указанных задач могут быть решены, по меньшей мере частично, путем обеспечения концентрата, содержащего циклический олефиновый полимер и диоксид титана, для изготовления полиэфирных преформ и контейнеров.

Соответственно, согласно одному аспекту настоящего изобретения предложен концентрат, содержащий 10–90 % циклического олефинового полимера и 20–80 % диоксида титана в расчете на общую массу концентрата.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения предложена составная композиция, содержащая диоксид титана, циклический олефиновый полимер и сложный полиэфир, в которой количество диоксида титана составляет 20 % или менее, и количество циклического олефинового полимера составляет 1–15 %, в обоих случаях в расчете на общую массу составной композиции.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения предложен способ изготовления окрашенного сложного полиэфира, включающий изготовление окрашенного сложного полиэфира путем приведения сложного полиэфира в контакт с концентратом, описанным в настоящем документе, и/или с составной композицией, описанной в настоящем документе.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения предложен способ изготовления контейнеров на основе сложного полиэфира, пригодных для хранения твердых веществ и/или жидкостей и имеющих

коэффициент пропускания света 4 % или менее на 550 нм при толщине образца приблизительно 0,25–0,30 мм, причем указанный способ включает изготовление преформы для контейнеров на основе сложного полиэфира из сложного полиэфира и концентрата, описанного в настоящем документе, или из составной композиции, описанной в настоящем документе, а также формование преформы в контейнер.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения предложено контейнерное изделие, в котором количество циклического олефинового полимера составляет 5 % или менее и/или количество диоксида титана составляет 8 % или менее в расчете на общую массу контейнера на основе сложного полиэфира.

Настоящее изобретение обеспечивает концентрат, при помощи которого могут быть окрашены полиэфирные преформы и/или контейнеры с меньшим содержанием диоксида титана, массой и/или меньшими издержками производства, но без существенной потери защиты от света и/или белой окраски.

Согласно настоящему изобретению обеспечивается концентрат, содержащий диоксид титана и циклический олефиновый полимер, при помощи которого могут быть изготовлены однослойные и многослойные преформы и/или контейнеры на основе полиэфира с более низким содержанием абразивного диоксида титана. За счет более низкого содержания абразивного диоксида титана может быть уменьшено возможное неблагоприятное воздействие на срок службы форм.

В настоящем изобретении предложен концентрат, содержащий 10–90 % циклического олефинового полимера и 20–80 % диоксида титана в расчете на общую массу концентрата.

В настоящем документе термин «концентрат» обозначает вещество или композицию, которые могут быть соответствующим образом использованы в полимерной композиции (предпочтительно термопластичной полимерной композиции, например полиэфире). Вещество или композиция могут быть получены путем концентрирования

одного или более химических соединений. Концентрат обычно содержит компонент, присутствующий в концентрате в более высокой концентрации, чем предназначено для конечной полимерной композиции. Следовательно, в соответствии с настоящим изобретением концентрат согласно настоящему изобретению, предназначенный для применения при изготовлении преформ и/или контейнеров, имеет более высокое содержание циклических олефиновых полимеров и диоксида титана, чем получающиеся преформы и/или контейнеры. Преимущества концентрата состоят в простоте дозирования и возможности совместного добавления необходимых количеств циклического олефинового полимера и диоксида титана в полимерную композицию без чрезмерного добавления отдельных химических соединений и/или больших количеств иных нежелательных компонентов. Концентрат предназначен для включения в полимерную композицию и не используется в качестве покрытия на поверхности изделия. Как правило, концентрат можно охарактеризовать как промежуточный продукт, предназначенный в первую очередь для дальнейшей переработки с целью получения готовых полимерных продуктов. В данной области техники хорошо известно, что такие концентраты влияют на одно или более химических и/или физических свойств (например, светопропускание и окраску) полимерной композиции. В данной области техники термины «концентрат» и «суперконцентрат» используются взаимозаменяемо. В частности, 80 % или более от общей массы концентрата совместно составляют циклический олефиновый полимер и диоксид титана, предпочтительно 90 % или более, предпочтительно 95 % или более, например 98 % или более. При температуре изготовления концентрат может быть твердым или жидким. Предпочтительно концентрат является твердым при комнатной температуре и жидким при температуре изготовления. Кроме того, концентрат может быть смешан с одним или несколькими коммерчески доступными концентратами.

Концентрация циклического олефинового полимера в концентрате составляет от 10 % до 90 % в расчете на общую массу концентрата. В частности, содержание циклического олефинового полимера (COP) может составлять 25 % или более и 85 % или менее в расчете на общую массу концентрата. Предпочтительно количество циклического олефинового полимера в концентрате составляет 35–80 % в расчете на общую массу концентрата и более предпочтительно 49–78 %. Количества циклического олефинового полимера менее 15 % от общей массы концентрата могут привести к ненадлежащему диспергированию пигментов и технологическим сложностям при применении таких концентратов для производства упаковочных материалов, в то время как количества более 90 % от общей массы концентрата могут оказывать негативное влияние на экономическую эффективность производственного процесса.

Концентрация диоксида титана в составе концентрата составляет 10–80 % в расчете на общую массу концентрата. В частности, количество циклического олефинового полимера (COP) может составлять 15 % или более и 75 % или менее в расчете на общую массу концентрата. Предпочтительно количество циклического олефинового полимера в концентрате составляет 20–70 % от общей массы концентрата и более предпочтительно 30–70 %. Диоксид титана может присутствовать в виде различных форм, включая ильменит, рутил, анатаз, брукит, акаогит, метастабильные фазы, модификации высокого давления или их смеси. Предпочтительно диоксид титана присутствует в виде рутила, анатаза или их смеси. Подходящие сорта диоксида титана могут быть приобретены у таких компаний, как, например, DuPont, Crystal и Kronos.

В настоящем документе термин «циклический олефиновый полимер» обозначает циклические олефиновые гомополимеры, циклические олефиновые сополимеры и/или смесь циклических олефиновых гомополимеров и циклических олефиновых сополимеров. В то время как термин «циклические олефиновые гомополимеры» в настоящем

документе обозначает полимеры, состоящие из мономера одного сорта, термин «циклические олефиновые сополимеры» в настоящем документе обозначает полимеры, состоящие из по меньшей мере мономера и/или сомономера одного сорта. Циклические олефиновые сополимеры получают путем сополимеризации, например, этилена с циклическим олефиновым мономером, таким как норборнен, фенилнорборнен, дигидродициклопентадиен и тетрациклододецен, тетрациклододеценнорборнен, дициклопентадиен, диметилוקтагидронафталин и циклопентен. Циклические олефиновые мономеры представляют собой, например, норборнен, циклопентадиен или дициклопентадиен или их производные. Катализаторы Циглера-Натта и металлоценовые катализаторы обычно используются в процессах полимеризации. Пластмассы из циклических олефиновых сополимеров обладают превосходной прозрачностью, почти нулевым двулучепреломлением, низкой плотностью, низким водопоглощением и хорошей химической стойкостью.

Описанный в настоящем документе концентрат может состоять из одного или более циклических олефиновых гомополимеров. Циклический олефиновый гомополимер можно в общем случае рассматривать как гомополимер, состоящий из мономера одного сорта. Один или более циклических олефиновых гомополимеров могут состоять из, например, одного или более вышеупомянутых циклических олефиновых мономеров. В частности, норборнен, производные норборнена и производные циклопентена являются предпочтительными мономерами. Более предпочтительно один или более циклических олефиновых гомополимеров состоят из одного или более мономеров из производных норборнена и производных циклопентена.

Описанный в настоящем документе концентрат может состоять из одного или более циклических олефиновых сополимеров. Один или более циклических олефиновых сополимеров можно рассматривать как сополимер, состоящий из одного или более мономерных звеньев

алифатического олефина и одного или более мономерных звеньев циклического олефина. Алифатический олефиновый мономер может, например, представлять собой один или более мономеров, выбранных из группы, состоящей из этилена, пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена, 1-октена и 1-нонена. Предпочтительно алифатический олефиновый мономер представляет собой этилен и/или пропилен. Циклический олефиновый мономер может, например, представлять собой один или более мономеров, выбранных из группы, состоящей из норборнена, фенилнорборнена, тетрациклододеценнорборнена, дициклопентадиена, диметилноктагидронафталина и циклопентена. Предпочтительно циклический олефиновый мономер представляет собой одно или более производных норборнена и/или одно или более производных циклопентена. Алифатический олефиновый мономер и циклический олефиновый мономер могут далее сополимеризоваться с линейными и/или разветвленными алифатическими и/или ароматическими соединениями. Подходящие циклические олефиновые сополимеры, например, могут быть приобретены у компаний Mitsui Chemicals и TOPAS Advanced Polymers.

Циклический олефиновый полимер может представлять собой смесь циклических олефиновых гомополимеров и циклических олефиновых сополимеров в соотношении от 1 : 20 до 20 : 1. В частности, соотношение между циклическими олефиновыми гомополимерами и циклическими олефиновыми сополимерами может составлять от 1 : 10 до 10 : 1. Предпочтительно соотношение составляет от 1 : 5 до 5 : 1. Смесь может представлять собой по меньшей мере один циклический олефиновый гомополимер, содержащий один или более гомополимеров, выбранных из группы, состоящей из норборнена, производных норборнена и производных циклопентена, и по меньшей мере один циклический олефиновый сополимер, содержащий один или более сополимеров, выбранных из группы, состоящей из производных норборнена, производных циклопентена, этилена и пропилена. Предпочтительно смесь

циклических олефиновых гомополимеров и циклических олефиновых сополимеров состоит из производных норборнена и этилена или пропилена или производных циклопентена и этилена или пропилена.

Может быть получен концентрат, в котором циклический олефиновый полимер обычно имеет температуру плавления ($T_{пл}$) около 75–500 °С, например, около 100–450 °С. Если циклический олефиновый полимер содержит один или более циклических олефиновых гомополимеров, температура плавления может составлять около 100–450 °С, например, около 120–400 °С. Предпочтительно температура плавления составляет 125–350 °С. Если циклический олефиновый полимер содержит один или более циклических олефиновых сополимеров, температура плавления может составлять около 100–450 °С, например, около 120–400 °С. Предпочтительно температура плавления составляет 125–350 °С. В частности, если циклический олефиновый полимер содержит смесь циклических олефиновых гомополимеров и циклических олефиновых сополимеров, температура плавления может составлять около 100–450 °С, например, 125–350 °С.

Может быть получен концентрат, в котором циклический олефиновый полимер обычно имеет температуру стеклования ($T_{ст}$) около 75–250 °С, например, около 145–235 °С. Если циклический олефиновый полимер содержит один или более циклических олефиновых гомополимеров, температура стеклования может составлять около 75–250 °С, например, около 145–235 °С. Предпочтительно температура стеклования составляет 150–225 °С. Если циклический олефиновый полимер содержит один или более циклических олефиновых сополимеров, температура стеклования может составлять около 75–250 °С, например, около 140–235 °С. Предпочтительно температура стеклования составляет 150–225 °С. В частности, если циклический олефиновый полимер содержит смесь циклических олефиновых гомополимеров и циклических олефиновых сополимеров, температура стеклования может составлять около 75–250 °С, например, 145–235 °С.

Концентрат, содержащий диоксид титана и циклический олефиновый полимер, может дополнительно содержать один или более алифатических полимеров, таких как алифатические гомополимеры и/или алифатические сополимеры (то есть полимеры, не являющиеся циклическим олефиновым сополимером). Примерами таких алифатических полимеров являются полиэтилен и полипропилен. Добавление алифатического полимера в концентрат может снизить стоимость на единицу массы продукта, при этом оказывая незначительное отрицательное влияние на защиту от света. Алифатический полимер может присутствовать в концентрате в определенном количестве, не оказывая существенного влияния на светопропускание, окраску и другие требуемые свойства. Количество алифатического полимера в концентрате может составлять 40 % или менее в расчете на общую массу концентрата, например, 35 % или менее. Количество алифатического полимера в концентрате может составлять 30 % или менее в расчете на общую массу концентрата, например, 25 % или менее или 15 % или менее. Количество алифатического полимера в концентрате может составлять 0,5 % или более в расчете на общую массу концентрата, например, 5 % или более. Если количество алифатического полимера составляет более 40 % от общей массы концентрата, концентрат может не вносить достаточного вклада в светозащитные свойства преформы и/или контейнера.

Концентрат, содержащий диоксид титана и циклический олефиновый полимер, может дополнительно содержать один или более ароматических полимеров, таких как ароматические гомополимеры и/или ароматические сополимеры, в частности, ароматические полимеры, не являющиеся сложными полиэфирами. Примерами таких ароматических полимеров являются полистирол, полисульфон, полифенилсульфон и акрилонитрил-бутадиен-стирол. Добавление ароматического полимера в концентрат может снизить стоимость на единицу массы продукта, при этом оказывая незначительное отрицательное влияние на защиту от света. Ароматический полимер может присутствовать в концентрате в

определенном количестве, не оказывая существенного влияния на светопропускание, окраску и другие требуемые свойства. Количество ароматического полимера в концентрате может составлять 40 % или менее в расчете на общую массу концентрата, например, 35 % или менее. Количество ароматического полимера в концентрате может составлять 30 % или менее в расчете на общую массу концентрата, например, 25 % или менее или 15 % или менее. Количество ароматического полимера в концентрате может составлять 0,5 % или более в расчете на общую массу концентрата, например, 5 % или более. Если количество ароматического полимера составляет более 40 % от общей массы концентрата, концентрат может не вносить достаточного вклада в светозащитные свойства преформы и/или контейнера.

Концентрат, содержащий диоксид титана и циклический олефиновый полимер, может дополнительно содержать сложный полиэфир. Сложный полиэфир может представлять собой один или более сложных полиэфиров, выбранных из группы, состоящей из гомополимеров алифатических сложных полиэфиров, сополимеров алифатических сложных полиэфиров, сополимеров полуароматических сложных полиэфиров, гомополимеров полуароматических сложных полиэфиров, сополимеров ароматических сложных полиэфиров и гомополимеров ароматических сложных полиэфиров. Добавление сложного полиэфира в концентрат может снизить стоимость на единицу массы продукта, при этом оказывая незначительное отрицательное влияние на светопропускание. Количество сложного полиэфира в концентрате может составлять 80 % или менее в расчете на общую массу концентрата, например, 70 % или менее. Количество сложного полиэфира в концентрате может составлять 60 % или менее в расчете на общую массу концентрата, например, 50 % или менее или 30 % или менее. Количество полиэфира в концентрате может составлять 1 % или более в расчете на общую массу концентрата, например, 10 % или более. Если количество сложного полиэфира составляет более 80 % от общей массы концентрата, концентрат может не вносить достаточного

вклада в светозащитные свойства преформы и/или контейнера. Предпочтительно количество сложного полиэфира может составлять 1–30 % от общей массы концентрата.

Подходящие сложные полиэфиры включают продукт конденсации двухосновной кислоты и гликоля, например, продукт конденсации i) дикарбоновой кислоты или ангидрида и ii) гликоля. Как правило, двухосновная кислота включает ароматическую двухосновную кислоту либо ее сложный эфир или ангидрид, например, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту, нафталин-1,4-дикарбоновую кислоту, нафталин-2,6-дикарбоновую кислоту, фталевую кислоту, фталевый ангидрид, тетрагидрофталевый ангидрид, тримеллитовый ангидрид, дифеноксидан-4,4'-дикарбоновую кислоту, дифенил-4,4'-дикарбоновую кислоту и их смеси. Двухосновной кислотой также может быть алифатическая двухосновная кислота или ангидрид, например, адипиновая кислота, себациновая кислота, декан-1,10-дикарбоновая кислота, фумаровая кислота, янтарный ангидрид, янтарная кислота, циклогександиуксусная кислота, глутаровая кислота, азелаиновая кислота и их смеси. Также могут использоваться другие ароматические и алифатические двухосновные кислоты, известные специалисту в данной области. Предпочтительно двухосновная кислота представляет собой ароматическую двухосновную кислоту. Необязательно двухосновная кислота, представляющая собой ароматическую двухосновную кислоту, может дополнительно содержать 20 % или менее алифатической двухосновной кислоты от массы двухосновной кислоты.

Гликольный или диольный компонент сложного полиэфира включает этиленгликоль, пропиленгликоль, бутан-1,4-диол, диэтиленгликоль, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, неопентилгликоль, политетраметиленгликоль, 1,6-гексаметилдиол, пентан-1,5-диол, 3-метилпентандиол-(2,4), 2-метилпентандиол-(1,4), 2,2,4-триметилпентандиол-(1,3), 2-этилгександиол-(1,3), 2,2-диэтилпропандиол-(1,3), гександиол-(1,3), 1,4-ди(гидроксиэтокси)бензол, 2,2-бис(4-

гидроксициклогексил)пропан, 2,4-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметилциклобутан, 2,2-бис(3-гидроксиэтоксифенил)пропан, 2,2-бис(4-гидроксипропоксифенил)пропан, 1,4-дигидроксиметилциклогексан и их смеси. В качестве гликольного компонента полиэфира-разбавителя также можно использовать дополнительные гликоли, известные специалисту в данной области.

Предпочтительно сложный полиэфир представляет собой ПЭТ и, например, первичный бутылочный ПЭТ или вторичный ПЭТ (втор. ПЭТ), сополимер циклогександиметанол/ПЭТ (ПЭТГ), полиэтиленнафталат (ПЭН), полиэтиленфураноат (ПЭФ), полибутилентерефталат (ПБТ) и их смеси. Подходящие сложные полиэфиры также могут включать полимерные связи, боковые цепи и концевые группы, отличающиеся от формальных исходных соединений простых полиэфиров, указанных ранее.

Подходящие сложные полиэфиры, как правило, имеют характеристическую вязкость от 0,2 или более до 1,2 или менее при 25 °С и более предпочтительно от 0,6 или более до 0,9 или менее при 25 °С для средней смеси в растворе фенола и 1,1,2,2-тетрахлорэтана в соотношении 60/40. В случае ПЭТ величина характеристической вязкости 0,6 при 25 °С может соответствовать средневязкостной молекулярной массе 36 кДа, а значение характеристической вязкости 1,2 при 25 °С может соответствовать средневязкостной молекулярной массе 103 кДа. Характеристическая вязкость, описываемая в настоящем документе, определяется в соответствии с ASTM D4603 «Стандартный метод испытания для определения характеристической вязкости ПЭТ». Также могут применяться другие известные специалистам в данной области методы определения вязкости сложных полиэфиров, например, капиллярная реометрия.

Концентрат, содержащий диоксид титана и циклический олефиновый полимер, может дополнительно содержать один или более вышеуказанных алифатических полимеров (то есть полимеров, не являющихся циклическим олефиновым сополимером) и/или один или

более вышеуказанных ароматических полимеров, в частности ароматических полимеров, не являющихся сложными полиэфирами, и/или один или более вышеуказанных сложных полиэфиров.

Концентрат, содержащий диоксид титана и циклический олефиновый полимер, может дополнительно содержать одну или более светопоглощающих добавок для улучшения светопропускающих свойств конечной упаковки. Одна или более светопоглощающих добавок поглощают свет в диапазоне длин волн 200–2500 нм. В частности, одна или более светопоглощающих добавок поглощают свет в диапазоне длин волн 210–1500 нм, например, 250–1000 нм. Предпочтительно одна или более светопоглощающих добавок поглощают свет в диапазоне длин волн 275–780 нм, например, 300–750 нм. Одна или более светопоглощающих добавок могут представлять собой, например, органические соединения, неорганические соединения и/или их смесь.

Согласно одному варианту реализации описанный в настоящем документе концентрат, пригодный для окрашивания полимеров, таких как сложный полиэфир, содержит 50 % или более диоксида титана, 20% или менее воска и 30 % или менее сложного полиэфира и поглощает свет в диапазоне длин волн 250–1000 нм, например, 275–780 нм и предпочтительно 300–750 нм. В частности, воск представляет собой один или более элементов, выбранных из группы восков на основе природных масел, таких как моностеарат глицерина, стеарат магния, стеарат цинка, гидрированное касторовое масло, амидные воски, такие как стеарамид, этилен-*бис*-стеарамид, и синтетические воски, такие как моноэфиры стеариновой кислоты, полиэтоксигликолированные гликоли и производные, и сложные эфиры пентаэритрита, полиэтиленовые воски и этиленвинилацетатные воски. Концентрат может содержать одну или более дополнительных светопоглощающих добавок.

Органические светопоглощающие добавки могут представлять собой, например, одну или более добавок, выбранных из следующего перечня: анилиновый желтый 43 (номер CAS 19125-99-6/1226-96-9),

анилиновый желтый 72 (номер CAS 61813-98-7), анилиновый желтый 93 (номер CAS 4702-90-3/61969-52-6), анилиновый желтый 114 (номер CAS 75216-45-4), дисперсный желтый 64 (номер CAS 10319-14-9), дисперсный желтый 201 (номер CAS 80748-21-6), дисперсный желтый 241 (номер CAS 83249-52-9), анилиновый фиолетовый 36 (номер CAS 61951-89-1), анилиновый красный 23 (номер CAS 85-86-9), анилиновый красный 26 (номер CAS 4477-79-6), анилиновый красный 111 (номер CAS 82-38-2), анилиновый красный 135 (номер CAS 71902-17-5), анилиновый красный 149 (номер CAS 71902-18-6/21295-57-8), анилиновый красный 179 (номер CAS 89106-94-5), анилиновый красный 195 (номер CAS 164251-88-1), анилиновый красный 207 (номер CAS 15958-68-6), анилиновый зеленый 3 (номер CAS 128-80-3), анилиновый зеленый 28 (номер CAS 71839-01-5), дисперсный синий 60 (номер CAS 12217-80-0), анилиновый синий 36 (номер CAS 14233-37-5), анилиновый синий 97 (номер CAS 61969-44-6), анилиновый синий 101 (номер CAS 6737-68-4), анилиновый синий 104 (номер CAS 116-75-6), анилиновый оранжевый 60 (номер CAS 61969-47-9/6925-69-5), дисперсный оранжевый 47 (номер CAS 12236-03-2) и анилиновый черный 7 (номер CI 50415:1; номер CAS 8005-02-5). Подходящие органические светопоглощающие добавки могут быть приобретены, например, у компании Milliken.

Неорганические светопоглощающие добавки, которые могут уменьшать пропускание ультрафиолетового и видимого света, могут представлять собой один или более оксидов металлов, содержащих металлы из группы, состоящей из Ni, Fe, Mn, Ti, Co, Cr, Cu, Sn и Sb. Кроме того, для улучшения светозащитных свойств в концентрате могут присутствовать пигменты, состоящие из следующей группы: пигмент черный 11 (номер CI 77499; номер CAS 12227-89-3), пигмент черный 12 (номер CI 77543; номер CAS 68187-02-0), пигмент черный 28 (номер CI 77428; номер CAS 68186-91-4), пигмент черный 29 (номер CI 77498; номер CAS 68187-50-8), пигмент черный 30 (номер CI 77504; номер CAS 71631-15-7), пигмент черный 33 (номер CI 77537; номер CAS 68186-94-7 или 75864-

23-2), пигмент коричневый 29 (номер CI 77500; номер CAS 12737-27-8), пигмент синий (номер CI 77007; номер CAS 057455-37-5), пигмент зеленый 17 (номер CI 77288; номер CAS 1308-38-9) и их смеси. Эти пигменты могут быть приобретены, например, у компании The Shepherd Color Company. Примерами других светопоглощающих добавок являются алюминиевый порошок, графитовый углерод и технический углерод.

Одна или более вышеуказанных светопоглощающих добавок могут присутствовать в концентрате в количестве до 10 % в расчете на общую массу концентрата. В частности, количество, в котором одна или более светопоглощающих добавок присутствуют в концентрате, составляет 9 % или менее от общей массы концентрата, например, 8 % или менее, 7 % или менее, 6 % или менее, 5 % или менее, 4 % или менее, 3 % или менее, 2 % или менее или 1 % или менее. Предпочтительно количество светопоглощающих добавок находится в диапазоне 0–1 % от общей массы концентрата, например, 0,05–1 %. Содержание светопоглощающих добавок в количестве более 10 % от общей массы концентрата может отрицательно сказаться на экономической эффективности и/или привести к получению менее идеальных свойств. Количество менее 3 % от общей массы концентрата может улучшить показатели светопропускания конечной упаковки.

Концентрат согласно настоящему изобретению может дополнительно включать необязательные добавки, которые не оказывают негативного влияния на требуемые свойства преформ или изготовленных из них контейнеров. Необязательные добавки включают, но не ограничиваются ими, акцепторы, такие как акцепторы ацетальдегида и акцепторы кислорода, стабилизаторы, антиоксиданты, экранирующие видимый свет агенты, экранирующие УФ свет агенты, экструзионные добавки, осушители, наполнители, препятствующие закупориванию агенты, кристаллизационные добавки, модификаторы ударной прочности, добавки для улучшения (био)разлагаемости или горючести полимера и их смеси. Предпочтительно необязательные добавки используются в

определенном количестве для обеспечения необходимой окраски и/или для улучшения защиты от света преформ и/или изготовленных из них контейнеров. Необязательные добавки могут присутствовать в концентрате в определенном количестве, не оказывая негативного влияния на светопропускание, окраску и другие указанные требуемые свойства.

Добавки, в том числе необязательные, могут присутствовать в концентрате в количестве до 10 % в расчете на общую массу концентрата. В частности, эти добавки присутствуют в концентрате в количестве 7,5 % или менее в расчете на общую массу концентрата, например, 5 % или менее или 2,5 % или менее.

Описанный в настоящем документе концентрат может быть изготовлен путем приведения в соприкосновение циклического олефинового полимера с диоксидом титана. Процесс изготовления концентрата может проводиться при температуре, при которой диоксид титана может быть диспергирован в непрерывной фазе. При этом непрерывная фаза может содержать один или более алифатических полимеров и/или один или более ароматических полимеров, и/или один или более сложных полиэфиров, описанных в настоящем документе. Предпочтительно непрерывная фаза содержит циклический олефиновый полимер, описанный в настоящем документе. Более предпочтительно непрерывная фаза представляет собой циклический олефиновый полимер, если концентрат дополнительно не содержит один или более сложных полиэфиров и/или один или более алифатических полимеров, и/или один или более ароматических полимеров. Температура непрерывной фазы может приближаться к температуре плавления непрерывной фазы или превышать ее. Расплавленный концентрат может быть охлажден до температуры ниже температуры затвердевания при диспергировании диоксида титана в непрерывной фазе или среде, образуя твердый концентрат. Невозможность надлежащего диспергирования и/или гомогенизации диоксида титана может негативно повлиять на

эффективность концентрата при конечном применении. Например, это может оказать отрицательное влияние на защиту от света конечной упаковки.

Согласно настоящему изобретению предложена составная композиция, содержащая диоксид титана, циклический олефиновый полимер и сложный полиэфир, в которой количество диоксида титана составляет 20 % или менее и количество циклического олефинового полимера составляет 1–15 % в расчете на общую массу составной композиции.

Согласно одному варианту реализации предложена составная композиция, содержащая концентрат, описанный в настоящей заявке, и сложный полиэфир, в которой количество концентрата составляет около 2,5–30 % в расчете на общую массу составной композиции. В частности, составная композиция содержит концентрат в количестве 25 % или менее и 5 % или более от общей массы составной композиции.

Согласно одному варианту реализации предложен способ изготовления составной композиции, включающий изготовление составной композиции путем смешивания концентрата, описанного в настоящем документе, и сложного полиэфира, при этом количество концентрата составляет около 2,5–30 %, например, 5–25 % в расчете на общую массу составной композиции. Способ может дополнительно включать необязательную стадию, на которой добавляется дополнительный циклический олефиновый полимер и/или диоксид титана, и/или сложный полиэфир и смешивается перед смешиванием и/или во время смешивания, и/или после смешивания концентрата и сложного полиэфира. На необязательной стадии количество добавляемого циклического олефинового полимера составляет около 0,5–10 % от общей массы составной композиции. Количество добавляемого на необязательной стадии диоксида титана составляет около 0,5–15 % в расчете на общую массу составной композиции. В альтернативном варианте составная композиция может быть изготовлена путем смешивания отдельных

компонентов, таких как циклический олефиновый полимер, диоксид титана и сложный полиэфир.

Согласно другому варианту реализации предложен способ изготовления составной композиции, включающий изготовление составной композиции путем смешивания диоксида титана, циклического олефинового полимера и сложного полиэфира, при этом количество диоксида титана составляет 20 % или менее и количество циклического олефинового полимера составляет 1–15 % в расчете на общую массу составной композиции. Способ может дополнительно включать необязательную стадию, на которой добавляется концентрат, описанный в настоящем документе, и смешивается перед смешиванием и/или во время смешивания, и/или после смешивания диоксида титана, циклического олефинового полимера и сложного полиэфира. На необязательной стадии количество добавляемого концентрата составляет 1–10 % от общей массы составной композиции.

Описанная в настоящем документе составная композиция может применяться для изготовления однослойных и многослойных полиэфирных преформ и/или контейнеров с более низким содержанием абразивного диоксида титана, которые не сокращают срок службы форм.

Используемый в данном контексте термин «составная композиция» относится к композиции, в которой порошки смешаны с одним или бóльшим количеством других ингредиентов, в частности, со смолой, например, сложным полиэфиром. Такая композиция может непосредственно применяться для изготовления преформы. Термин «составная композиция» отличается от термина «концентрат» тем, что составная композиция содержит сложный полиэфир в значительно более высокой концентрации. Кроме того, составная композиция может быть изготовлена с использованием концентрата, описанного в настоящем документе, и/или с одним или бóльшим количеством других ингредиентов, в частности, со смолой, например, сложным полиэфиром, поэтому составная композиция может не являться концентратом. Составная

композиция может быть изготовлена с использованием диоксида титана, циклического олефинового полимера и одного или большего количества других ингредиентов, в частности, смолы, например, сложного полиэфира. Вследствие этого по сравнению с концентратом согласно настоящему изобретению составная композиция содержит более низкие концентрации циклического олефинового полимера и/или диоксида титана. Некоторые иллюстративные примеры смолы включают полиэфирные смолы, описанные в настоящем документе. В составной композиции также могут присутствовать дополнительные добавки.

Составная композиция может содержать смолу в количестве 99 % или менее и 65 % или более в расчете на общую массу составной композиции. В частности, количество смолы может составлять 70–98,5 % от общей массы составной композиции, например, 75–98 % или предпочтительно 85–97 %.

Составная композиция может содержать циклический олефиновый полимер в количестве 15 % или менее и 1 % или более в расчете на общую массу составной композиции. В частности, количество циклического олефинового полимера может составлять 1–12,5 % от общей массы составной композиции, например, 1–10 % или предпочтительно 1–5 %.

Составная композиция может содержать диоксид титана в количестве 20 % или менее от общей массы составной композиции. В частности, количество, в котором диоксид титана может присутствовать в составной композиции, составляет 15 % или менее от общей массы составной композиции, например, 14 % или менее, 13 % или менее, 12 % или менее, 11 % или менее, 10 % или менее, 9 % или менее, 8 % или менее, 7 % или менее, 6 % или менее, 5 % или менее, 4 % или менее, 3 % или менее, 2 % или менее или 1 % или менее. Предпочтительно составная композиция содержит диоксид титана в количестве 0,5 % или более от общей массы составной композиции. Более предпочтительно количество диоксида титана составляет от 0 % до 10 % в расчете на общую массу составной

композиции. Наиболее предпочтительное количество диоксида титана составляет от 2 % до 8 % в расчете на общую массу составной композиции.

Составная композиция, описанная в настоящем документе, может дополнительно содержать один или большее количество других ингредиентов, таких как вышеуказанные светопоглощающие добавки и/или необязательные добавки. Количество одного или большего числа других ингредиентов в составной композиции может составлять 10 % или менее в расчете на общую массу составной композиции. В частности, количество, в котором один или большее число других ингредиентов могут присутствовать в составной композиции, составляет 0,05 % или более и 7,5 % или менее от общей массы составной композиции, например, 7 % или менее, 6 % или менее, 5 % или менее, 4 % или менее, 3 % или менее, 2 % или менее или 1 % или менее. Предпочтительно количество одного или большего числа других ингредиентов составляет 0,05–5 % от общей массы составной композиции. Более предпочтительно количество одного или большего числа других ингредиентов в составной композиции составляет 0,05–3 % от общей массы составной композиции.

Составная композиция может содержать смолу, в частности сложный полиэфир, 1–15 % циклического олефинового полимера, например 1–5 %, и 20 мас. % или менее диоксида титана, например 0,5–15 %, в расчете на общую массу составной композиции.

Описанный в настоящем документе концентрат можно применять для окрашивания сложного полиэфира. Сложный полиэфир может представлять собой материалы на основе сложного полиэфира, включая ткани, волокна, преформы, пленки, каноз, дисплеи, голограммы, фильтры, изоляционные материалы, транспортные средства, инструменты и упаковку, но не ограничивается ими. В частности, предпочтительными являются преформы для бутылок, бутылки и другие контейнеры.

Согласно одному варианту реализации концентрат согласно настоящему изобретению можно применять в преформе для контейнеров. Такая преформа может содержать циклический олефиновый полимер в

количестве 10 % или менее от общей массы преформы. Предпочтительно количество, в котором циклический олефиновый полимер может присутствовать в преформе, составляет 9 % или менее от общей массы преформы, например, 8 % или менее, 7 % или менее, 6 % или менее, 5 % или менее, 4 % или менее 3 % или менее, 2 % или менее либо 1 % или менее. Предпочтительно циклический олефиновый полимер присутствует в количестве 0,5 % или более от общей массы преформы. Более предпочтительно количество циклического олефинового сополимера составляет от 1 % до 5 % от общей массы преформы. Если количество циклического олефинового сополимера составляет менее 1 % от общей массы преформы, светопропускание преформы может быть слишком высоким.

Преформа может содержать диоксид титана в количестве 15 % или менее от общей массы преформы. В частности, количество, в котором диоксид титана присутствует в преформе, составляет 14 % или менее от общей массы преформы, например, 13 % или менее, 12 % или менее, 11 % или менее, 10 % или менее, 9 % или менее, 8 % или менее, 7 % или менее, 6 % или менее, 5 % или менее, 4 % или менее, 3 % или менее, 2 % или менее или 1 % или менее. Предпочтительно диоксид титана присутствует в количестве 0,5 % или более от общей массы преформы. Более предпочтительное количество диоксида титана составляет от 0 до 8 % от общей массы преформы. Количество диоксида титана выше 15 % от общей массы преформы может отрицательно влиять на физические свойства преформы, например, выдувание преформы может быть затруднено, и могут ухудшиться механические свойства как контейнера, так и полимера. Если количество диоксида титана превышает 4 % от общей массы преформы, не требуется применение многослойных структур для получения необходимой защиты от света для контейнеров. Отсутствие диоксида титана в преформе оказывает негативное влияние на светозащитные свойства и требует использования более высоких

количеств, например, циклического олефинового полимера, что приводит к росту издержек и получению менее идеальных свойств.

Согласно настоящему изобретению предложен способ изготовления окрашенного полиэфира, включающий изготовление окрашенного полиэфира путем приведения сложного полиэфира в контакт с концентратом согласно настоящему изобретению и/или составной композицией согласно настоящему изобретению.

Окрашенный сложный полиэфир, изготовленный согласно описанному в настоящем документе способу изготовления окрашенного полиэфира, может представлять собой полиэфирную преформу для бутылок и других контейнеров. Окрашенный полиэфир может дополнительно представлять собой полиэфирную бутылку и/или другой контейнер.

Окрашенный сложный полиэфир может содержать циклический олефиновый полимер в количестве 10 % или менее от общей массы окрашенного сложного полиэфира. В частности, количество циклического олефинового полимера может составлять 0 % или более, 9 % или менее, 8 % или менее, 7 % или менее, 6 % или менее, 5 % или менее, 4 % или менее, 3 % или менее, 2 % или менее или 1 % или менее в расчете на общую массу окрашенного сложного полиэфира. Предпочтительно количество циклического олефинового полимера в окрашенном полиэфире составляет 0–6 % от общей массы окрашенного сложного полиэфира, более предпочтительно 1–5 %.

Окрашенный сложный полиэфир может содержать диоксид титана в количестве 15 % или менее от общей массы окрашенного сложного полиэфира. В частности, количество диоксида титана может составлять 0 % или более, 14 % или менее, 13 % или менее, 12 % или менее, 11 % или менее, 10 % или менее, 9 % или менее, 8 % или менее, 7 % или менее, 6 % или менее, 5 % или менее, 4 % или менее, 3 % или менее, 2 % или менее или 1 % или менее в расчете на общую массу окрашенного сложного полиэфира. Предпочтительно количество диоксида титана в окрашенном

сложном полиэфире составляет 0,5 % или более от общей массы окрашенного сложного полиэфира, более предпочтительно 0,5–10 % и еще более предпочтительно 2–8 %.

Настоящее изобретение также относится к способу изготовления контейнеров, пригодных для хранения твердых веществ и/или жидкостей, причем указанный способ включает изготовление преформы для указанных контейнеров. При этом контейнеры могут состоять из одного или нескольких полимерных материалов. В частности, предпочтительным является сложный полиэфир. Полиэфир не обязательно должен быть идентичен вышеуказанному сложному полиэфиру, который можно добавлять к концентрату, составной композиции и/или преформе. Преформа для контейнеров может содержать полиэфир и концентрат, сложный полиэфир и составную композицию или сложный полиэфир, концентрат и составную композицию. Контейнеры могут быть изготовлены путем формования, в частности, выдувного формования, например, экструзионно-выдувного формования, одноэтапного инжекционно-выдувного формования с вытяжкой или двухэтапного инжекционно-выдувного формования с вытяжкой.

Полимерный материал может представлять собой любое соединение, состоящее из повторяющихся мономерных звеньев. Мономерные звенья могут гомополимеризоваться и/или сополимеризоваться с линейными и/или разветвленными алифатическими и/или ароматическими соединениями. В частности, предпочтительным является сложный полиэфир. Сложный полиэфир не обязательно должен быть аналогичен сложному полиэфиру, который может присутствовать в концентрате, составной композиции и/или преформе, описанным в настоящем документе. Сложный полиэфир может представлять собой один или более сложных полиэфиров, выбранных из группы, состоящей из гомополимеров алифатических сложных полиэфиров, сополимеров алифатических сложных полиэфиров, сополимеров полуароматических сложных полиэфиров, гомополимеров

полуароматических сложных полиэфиров, сополимеров ароматических сложных полиэфиров и гомополимеров ароматических сложных полиэфиров, но не ограничивается ими. В частности, может быть выбран ПЭТ, ПЭТГ, ПБТ, ПЭФ и/или ПЭН. Подходящие полиэфиры также могут включать полимерные связи, боковые цепи и концевые группы, отличающиеся от формальных исходных соединений (простых) сложных полиэфиров, указанных ранее.

Изготовленные контейнеры могут иметь коэффициент пропускания 4 % или менее при измерении на длине волны 550 нм и средней толщине стенки 0,25 мм. Предпочтительно изготовленные контейнеры могут иметь коэффициент пропускания 4 % или менее при измерении в диапазоне длин волн 200–750 нм. В контексте настоящего изобретения это означает, что во всем спектральном диапазоне 200–750 нм пропускание не превышает 4 %. В частности, процент пропускания может составлять 1 % или менее, 2 % или менее или 3 % или менее. Предпочтительно пропускание составляет 0–2 % при измерении на длине волны примерно 550 нм и средней толщине стенки 0,25 мм. Более предпочтительно пропускание может составлять 0–0,5 % при измерении на длине волны примерно 550 нм и средней толщине стенки 0,25 мм. В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера образцы с большей средней толщиной стенки имеют более высокую непрозрачность.

Может быть изготовлен контейнер, в котором количество концентрата составляет 15 % или менее от общей массы контейнера. Предпочтительно количество, в котором концентрат присутствует в контейнере, составляет 14 % или менее от общей массы контейнера, например, 13 % или менее, 12 % или менее, 11 % или менее, 10 % или менее, 9 % или менее, 8 % или менее, 7 % или менее, 6 % или менее, 5 % или менее, 4 % или менее, 3 % или менее, 2 % или менее или 1 % или менее. Предпочтительно концентрат присутствует в количестве 0,5 % или более от общей массы контейнера, в частности 2–15 %, и более предпочтительно 4–10 %. Количество менее 2 % от общей массы контейнера может привести к

слишком низкому содержанию циклического олефинового полимера и диоксида титана в контейнере.

Настоящее изобретение также относится к контейнерам, которые могут быть изготовлены с применением i) концентрата и сложного полиэфира, ii) концентрата и преформы и/или сложного полиэфира, iii) составной композиции, концентрата и/или сложного полиэфира, iv) составной композиции и преформы согласно настоящему изобретению и/или путем осуществления способа изготовления контейнеров согласно настоящему изобретению.

Контейнер может содержать циклический олефиновый полимер в количестве 10 % или менее от общей массы контейнера. В частности, количество, в котором циклический олефиновый полимер может присутствовать в контейнере, составляет 9 % или менее от общей массы контейнера, например, 8 % или менее, 7 % или менее, 6 % или менее, 5 % или менее, 4 % или менее, 3 % или менее, 2 % или менее или 1 % или менее. Предпочтительно циклический олефиновый полимер присутствует в количестве 0,5 % или более от общей массы контейнера, более предпочтительно 0–6 % и еще более предпочтительно 1–5 %. Количество циклического олефинового полимера ниже 1 % от общей массы контейнера может привести к слишком высокому светопропусканию преформы в случае контейнера со средней толщиной стенки 0,25 мм.

Контейнер может содержать диоксид титана в количестве 15 % или менее от общей массы контейнера. В частности, количество, в котором диоксид титана может присутствовать в контейнере, составляет 14 % или менее от общей массы контейнера, например, 13 % или менее, 12 % или менее, 11 % или менее, 10 % или менее, 9 % или менее, 8 % или менее, 7 % или менее, 6 % или менее, 5 % или менее, 4 % или менее, 3 % или менее, 2 % или менее или 1 % или менее. Предпочтительно диоксид титана присутствует в количестве 0,5 % или более от общей массы контейнера, более предпочтительно 0,5–10 % и еще более предпочтительно 2–8 %.

Контейнер может дополнительно содержать один или более вышеописанных алифатических полимеров и/или ароматических полимеров. Предпочтительно алифатический(е) полимер(ы) и/или ароматический(е) полимер(ы) не являются аналогичными алифатическому(им) и/или ароматическому(им) полимеру(ам), присутствующим в концентрате. Соответственно, если контейнер содержит такие дополнительные алифатические полимеры, то эти дополнительные алифатические полимеры предпочтительно представляют собой алифатические полимеры, не являющиеся циклическим олефиновым полимером. Аналогичным образом, если контейнер содержит такие дополнительные ароматические полимеры, то эти дополнительные ароматические полимеры предпочтительно представляют собой ароматические полимеры, не являющиеся сложными полиэфирами.

Контейнер может содержать такой алифатический полимер в количестве 40 % или менее от общей массы контейнера. Предпочтительно количество алифатического полимера составляет 5 % или менее в расчете на общую массу контейнера. Более предпочтительно алифатический полимер (не являющийся циклическим олефиновым полимером) не присутствует в контейнере.

Контейнер может содержать 40 % или менее такого ароматического полимера (в частности, ароматического полимера, не являющегося сложным полиэфиром) от общей массы контейнера. Предпочтительно количество ароматического полимера составляет 5 % или менее в расчете на общую массу контейнера. Более предпочтительно контейнер не содержит ароматического полимера (не являющегося ароматическим сложным полиэфиром).

Настоящее изобретение описано со ссылкой на различные варианты реализации и способы. Специалисту в данной области очевидно, что признаки различных вариантов реализации и способов могут быть совмещены друг с другом.

Содержание всех приведенных в настоящем документе ссылок полностью включено посредством ссылки в той же степени, как если бы каждая ссылка была индивидуально и отдельно указана для включения посредством ссылки и изложена во всей ее полноте.

Использование единственного и множественного числа и близких объектов в контексте описания изобретения (в особенности в контексте формулы изобретения) должно толковаться как охватывающее как единственное, так и множественное число, если не указано иное или это явно не противоречит контексту. Термины «содержащий», «имеющий», «включающий» и «охватывающий» должны толковаться как открытые термины, то есть означающие «включающий нечто, но не ограниченный этим», если не указано иное. Подразумевается, что перечисление диапазонов величин служит просто сокращенным способом отдельной ссылки на каждое значение, входящее в диапазон, если не указано иное, и каждое отдельное значение включено в описание, как если бы оно было перечислено отдельно. Подразумевается, что использование всех без исключения приведенных в настоящем документе примеров или выражений, указывающих на примеры, например, «такой как», просто должно лучше освещать изобретение и не накладывает ограничения на объем изобретения, если не утверждается обратное. Никакие формулировки в описании не должны толковаться как указывающие на какой-либо незаявленный элемент как существенный для практической реализации изобретения. Для целей описания и прилагаемой формулы изобретения, если не указано иное, следует понимать, что всем числам, выражающим количества, проценты и т. д., во всех случаях предшествует термин «примерно». Кроме того, все диапазоны включают любую комбинацию описанных максимальных и минимальных точек и включают любые промежуточные диапазоны, которые могут быть перечислены отдельно или не перечислены.

В настоящем документе описаны предпочтительные варианты реализации изобретения. Изменения этих предпочтительных вариантов

реализации могут стать понятными специалистам среднего уровня в данной области после прочтения вышеупомянутого описания. Авторы изобретения ожидают, что квалифицированные специалисты будут использовать такие изменения по мере необходимости, и авторы предполагают, что изобретение будет реализовываться иначе, чем конкретно описано в настоящем документе. Соответственно, настоящее изобретение включает все модификации и эквиваленты объектов, перечисленных в приложенной формуле, в рамках применимых правовых норм. Кроме того, настоящее изобретение охватывает любые комбинации вышеописанных элементов во всех их возможных вариантах, если не указано иное или это явно не противоречит контексту. Формула изобретения должна толковаться как включающая альтернативные варианты реализации в той степени, которую позволяет предшествующий уровень техники.

В целях ясности и краткости описания в настоящем документе описаны признаки как часть одних и тех же или отдельных вариантов реализации, однако следует понимать, что объем изобретения может включать варианты реализации, имеющие комбинации всех или некоторых описанных признаков.

Далее изобретение будет проиллюстрировано более подробно в соответствии с конкретными примерами. Однако изобретение может быть реализовано во многих различных формах и не должно рассматриваться как ограниченное изложенными в настоящем документе вариантами реализации. Напротив, эти примеры вариантов реализации приведены для полноты настоящего описания и изложения объема изобретения для специалистов в данной области техники.

Примеры

Пример 1

Были изготовлены ПЭТ-бутылки, содержащие 3 мас. % выбранных полимеров. Эти полимеры представляли собой PP Hostalen XN112-I (статистический сополимер полипропилена компании LyondellBasell Industries), PMMA PLEXIGLAS® 8N (полиметилметакрилат компании Evonik Industries), HDPE Purell GF4760 (полиэтилен высокой плотности компании LyondellBasell Industries) и COC (компания TOPAS Advanced Polymers). Полиэфирные преформы (ПЭТ-смола Invista T94N (XB = 0,84 дл/г), преформа массой 25 г для бутылки объемом 0,5 литра с горловиной PCO) были изготовлены при помощи прибора Arburg Allrounder 320 (температурный режим экструдера и температура обогреваемого литника были установлены на 285 °C), оборудованного сушилкой Piovan T200 и блоком управления DB-60 (ПЭТ высушивали до точки росы -45 °C). Дозирование полимера в базовую ПЭТ-смолу осуществляли при помощи прибора Movacolor MCBalance. Преформы выдували при помощи прибора Corpoplast LB01 с применением стандартных параметров выдувания ПЭТ-бутылок. Кривые пропускания выдутых бутылок в диапазоне от 200 до 750 нм (толщина стенки 0,25 мм) были получены при помощи спектрометра Cary 5000, оборудованного интегрирующей сферой. Процент пропускания при 550 нм был определен по кривым пропускания и представлен на Фигуре 1. Как видно, при использовании циклического олефинового сополимера количество света, пропускаемого на критической длине волны 550 нм и ниже, значительно меньше, чем в случае выбранных стандартов при концентрации 3 %.

Пример 2

Смесь 800 г полимера и 1200 г диоксида титана смешивали и обрабатывали на лабораторном экструдере (APV, двухшнековый, 19 мм) с температурным режимом от 270 до 240 °C при 300 об/мин. Массовый процент включенного в концентрат полимера составлял 40 %; массовый процент включенного в концентрат диоксида титана составлял 60 %.

Были изготовлены несколько концентратов с выбранными полимерами-носителями из Примера 1 в соответствии с вышеописанным методом. Концентраты, содержащие эти полимеры, использовали для изготовления полиэфирных преформ и бутылок.

Окрашивающие концентраты использовали для изготовления полиэфирных (ПЭТ) преформ (смола Invista T94N ($XB = 0,84$ дл/г), преформа массой 25 г для бутылки объемом 0,5 литра с горловиной PCO) при помощи прибора Arburg Allrounder 320 (температурный режим экструдера и температура обогреваемого литника были установлены на $285\text{ }^{\circ}\text{C}$), оборудованного сушилкой Piovan T200 и блоком управления DB-60 (ПЭТ высушивали до точки росы $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$). Дозирование окрашивающих концентратов в количестве 4,5 мас. % осуществляли при помощи прибора Movacolor MCSBalance. Преформы выдували при помощи прибора Corpoplast LB01 с применением стандартных параметров выдувания ПЭТ-бутылок. Кривые пропускания выдутых бутылок в диапазоне от 200 до 750 нм были получены при помощи спектрометра Cary 5000, оборудованного интегрирующей сферой. Процент пропускания при 550 нм был определен по кривым пропускания и представлен на Фигуре 2. Как видно, применение циклического олефинового сополимера приводит к значениям пропускания менее 3 % относительно сравнительных промышленных носителей.

Пример 3

Дополнительно исследовали бутылки с окрашенными концентратами из Примера 2. Светопропускание бутылки с СОС в качестве носителя составило 2,4 %. Для соответствия этому коэффициенту пропускания бутылки были изготовлены с концентратом, содержащим ПЭТ в качестве смолы-носителя при различных уровнях дозирования. Это соответствовало уровню дозирования 6,2 % этого концентрата. Содержание диоксида титана определяли путем проведения испытания на зольность на бутылках путем нагревания окрашенного сложного полиэфира при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

в течение 6 часов в печи Carbolite (тип CSF1100). Как видно из Фигуры 3, количество диоксида титана в бутылке согласно настоящему изобретению было значительно ниже.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что для достижения светопропускания 0,2 % при 550 нм количество диоксида титана в бутылках было значительно ниже в случае заявленного изобретения.

Формула изобретения

1. Концентрат, содержащий 10–90 % циклического олефинового полимера от общей массы концентрата и 20–80 % диоксида титана от общей массы концентрата.
2. Концентрат по п. 1, в котором циклический олефиновый полимер представляет собой один или более циклических олефиновых сополимеров.
3. Концентрат по п. 1 или п. 2, в котором циклический олефин представляет собой один или более циклических олефиновых гомополимеров.
4. Концентрат по любому из пп. 1–3, в котором циклический олефиновый полимер представляет собой одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из циклических олефиновых полимеров, выбранных из группы, состоящей из сополимера этилена и норборнена, сополимера этилена и фенилнорборнена, сополимера этилена и тетрациклододеценнорборнена, сополимера этилена и дициклопентадиена, гомополимера норборнена, гомополимера фенилнорборнена, гомополимера тетрациклододеценнорборнена и гомополимера дициклопентадиена.
5. Концентрат по любому из пп. 1–4, дополнительно содержащий один или более полимеров, выбранных из группы, состоящей из сложного полиэфира, алифатического полимера и ароматического полимера.
6. Концентрат по п. 5, в котором сложный полиэфир представляет собой одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из гомополимеров алифатических сложных полиэфиров, сополимеров алифатических сложных полиэфиров, сополимеров полуароматических

сложных полиэфиров, гомополимеров полуароматических сложных полиэфиров, сополимеров ароматических сложных полиэфиров и гомополимеров ароматических сложных полиэфиров.

7. Концентрат по п. 5 или п. 6, в котором ароматический полимер представляет собой одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из полистирола, полисульфона, полифенилсульфона и акрилонитрил-бутадиен-стирола.

8. Концентрат по любому из пп. 5–7, в котором алифатический полимер представляет собой одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из полиэтилена и полипропилена.

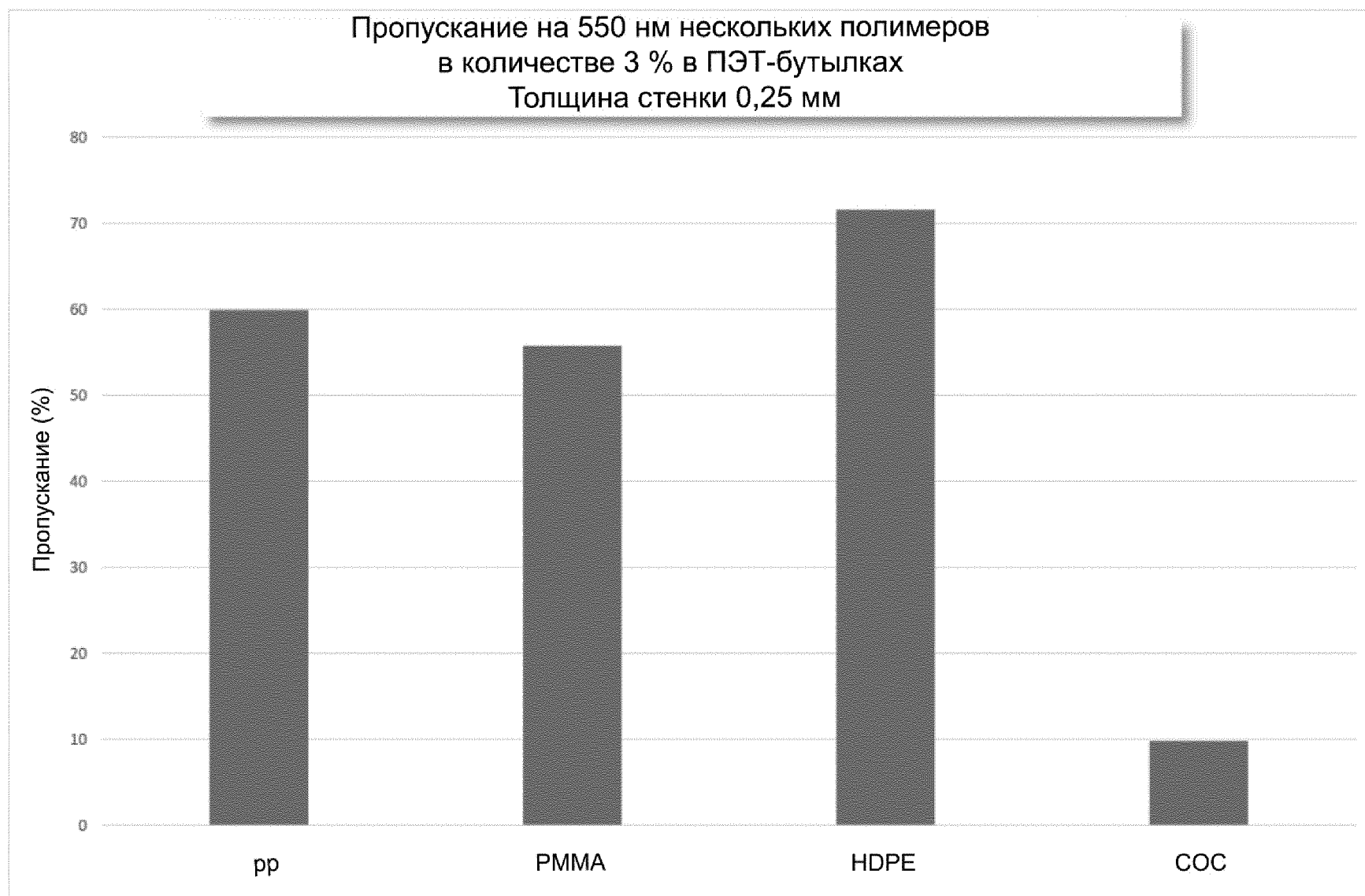
9. Концентрат по любому из пп. 1–8, дополнительно содержащий светопоглощающую добавку, причем светопоглощающая добавка предпочтительно представляет собой пигмент и/или краситель.

10. Составная композиция, содержащая диоксид титана, циклический олефиновый полимер и сложный полиэфир, в которой количество диоксида титана составляет 20 % от общей массы составной композиции или менее и количество циклического олефинового полимера составляет 1–15 % от общей массы составной композиции.

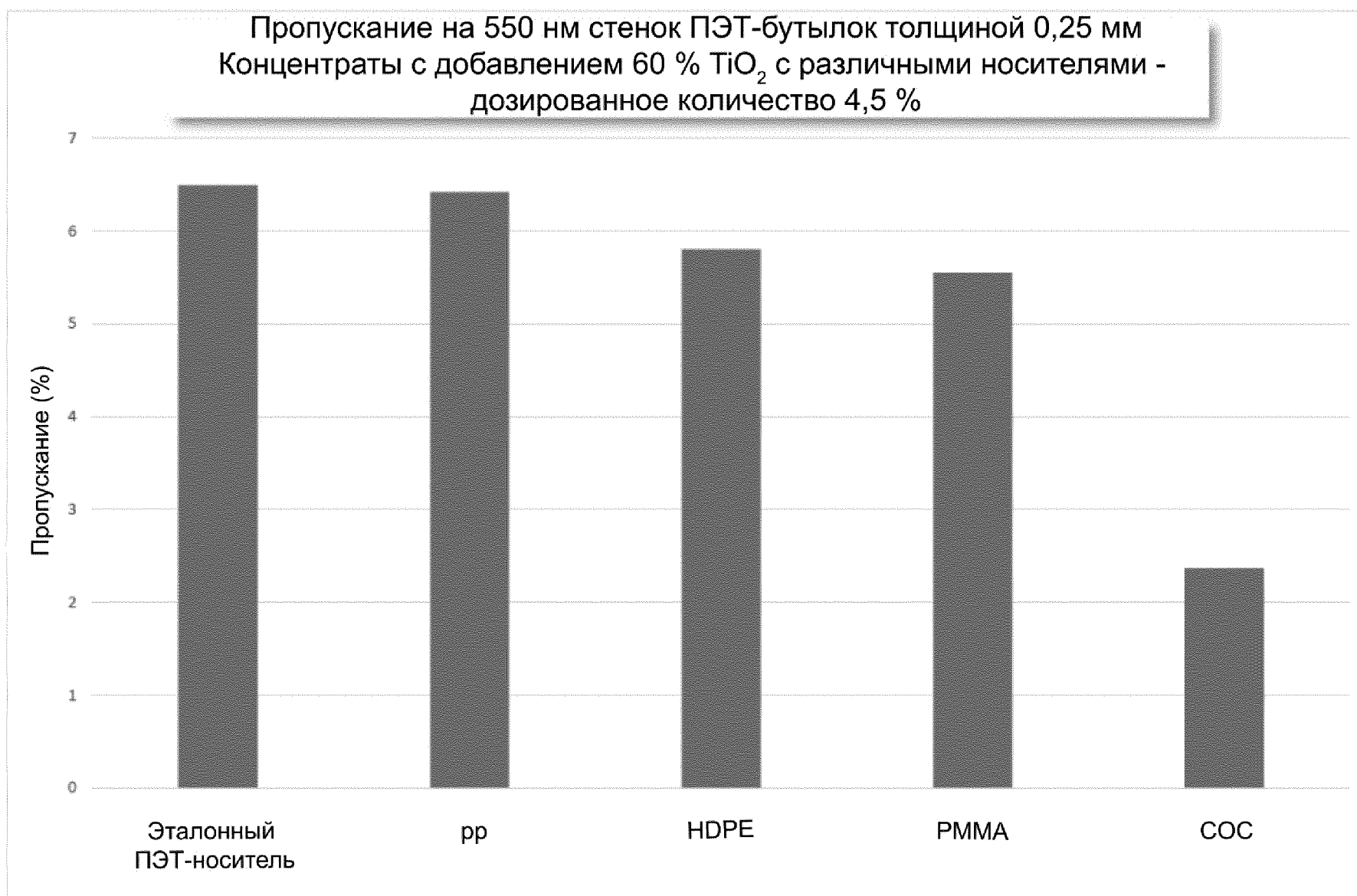
11. Способ изготовления окрашенного сложного полиэфира, включающий изготовление окрашенного сложного полиэфира путем приведения сложного полиэфира в контакт с концентратом по любому из пп. 1–9 и/или составной композицией по п. 10.

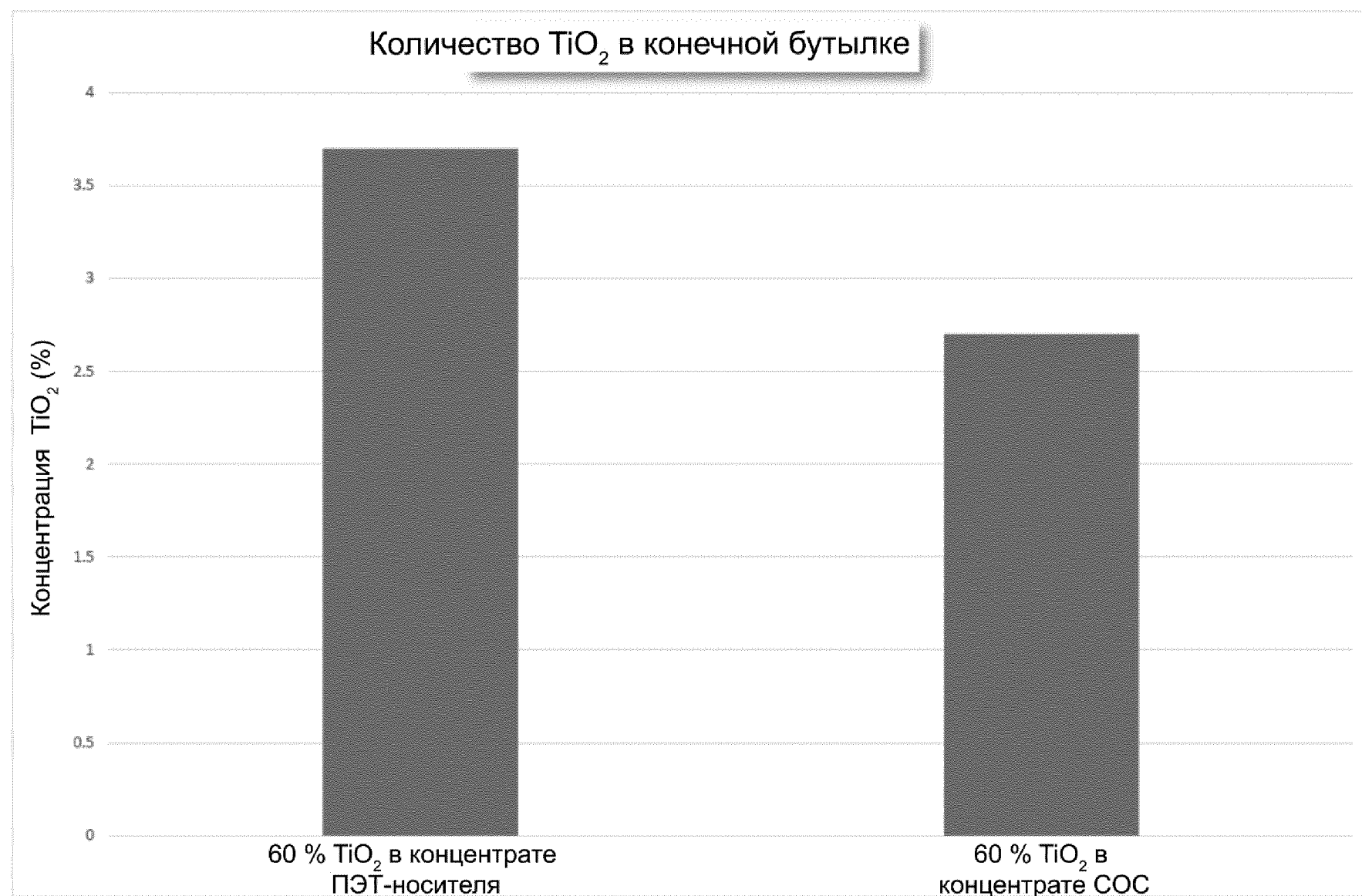
12. Способ по п. 11, в котором окрашенный сложный полиэфир представляет собой полиэфирную преформу для бутылок или других контейнеров.

13. Способ по п. 11 или п. 12, в котором окрашенный сложный полиэфир представляет собой полиэфирную бутылку и/или другой контейнер.
14. Способ по любому из пп. 11–13, в котором окрашенный сложный полиэфир содержит циклический олефиновый полимер в количестве 5 % или менее от общей массы окрашенного сложного полиэфира.
15. Способ по любому из пп. 11–14, в котором окрашенный сложный полиэфир содержит диоксид титана в количестве 8 % или менее от общей массы окрашенного сложного полиэфира.
16. Способ изготовления контейнеров на основе сложного полиэфира, пригодных для хранения твердых веществ и/или жидкостей и имеющих коэффициент пропускания 4 % или менее на 550 нм при толщине образца 0,25–0,30 мм, причем указанный способ включает изготовление преформы для контейнеров на основе сложного полиэфира из сложного полиэфира и концентрата по любому из пп. 1–9 и/или из составной композиции по п. 10, а также формование преформы в контейнер.
17. Способ по п. 16, в котором количество концентрата составляет 3–8 % от общей массы контейнера на основе сложного полиэфира.
18. Контейнерное изделие, полученное способом по п. 16 или п. 17, в котором количество циклического олефинового полимера составляет 5 % или менее от общей массы контейнера на основе сложного полиэфира и/или количество диоксида титана составляет 8 % или менее от общей массы контейнера на основе сложного полиэфира.



Фигура 1





Фигура 3