PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
2000 -3522

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
C 09 K 3/10
C 08 L 23/10
//(C 08 L 23/10, C 08 L 23:16)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16.12.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.12.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/98204397**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.05.2001**
(Věstník č. 5/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/10009**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/39238**

(71) Přihlašovatel:
MONTELL TECHNOLOGY COMPANY B. V.,
Hoofddorp, NL;

(72) Původce:
Pitteri Silvio, Bruxelles, BE;
Schweda Rainer, Pfungstadt, DE;
Engelini Antonella, Ferrara, IT;

(74) Zástupce:
Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Uzávěr pro láhve a způsob jeho výroby

(57) Anotace:

Uzávěry pro láhve jsou tvořeny olefinovým polymerem A, obsahujícím polymer 1) 90 až 100, s výhodou 92 až 98 a zvláště výhodně 94 až 98 % hmotn. krystalického propylenového homopolymeru nebo kopolymeru s náhodným uspořádáním, s komonomerem, zvoleným z ethylenu a C4 až C10alfaolefinu, přičemž tyto polymery obsahují alespoň 94, s výhodou alespoň 96 % hmotn. frakce, nerozpustné v xylenu při teplotě místnosti, a polymer 2) do 10, s výhodou 2 až 8 a zvláště výhodně 2 až 6 % hmotn. elastomerního kopolymeru ethylenu s propylenem nebo C4 až C10alfaolefinu nebo směsi těchto látek a popř. 0,5 až 10 % hmotn. dienu. Tento elastomerní kopolymer obsahuje 40 až 85 % mol. ethylenu. Za předpokladu, že množství polymeru 2 je nulové, volí se polymer 1 ze svrchu uvedených náhodných kopolymerů. Při způsobu výroby se olefinový polymer A zpracuje lisováním nebo se odlévá vstřikováním.

CZ 2000 - 3522 A3

20.12.00 2050-3522

Uzávěry pro láhve a způsob jejich výroby

Oblast techniky

Vynález se týká uzávěrů pro láhve, vyrobených z pryskyřic na bazi olefinových polymerů. Zvláště se vynález týká šroubovacích uzávěrů pro láhve.

Dosavadní stav techniky

Použití thermoplastických olefinových polymerních pryskyřic pro výrobu uzávěrů pro láhve je samo o sobě známé. Zvláště je známé použití propylenových homopolymerů a polyethylenů s vysokou hustotou.

Láhve, vyrobené z takových polymerů, jsou široce používány na celém světě, např. pro distribuci nápojů. Použití je však omezené vzhledem k tomu, že láhve, opatřené takovými uzávěry, není možno podrobit tepelnému zpracování při vyšších teplotách, např. pasteurizačním cyklům, běžně prováděným při teplotách 80 až 90 °C. Pasteurizovatelné polyolefinové uzávěry jsou popsány v patentovém spisu GB 1 387 556. Podle tohoto patentového spisu mohou uzávěry láhví být zahřívány na teplotu až 75 °C.

Je zřejmé, že by bylo zapotřebí pasteurizovat nápoje v láhvích při vyšších teplotách. Jako příklady nápojů, které by měly být pasteurizovány, je možno uvést nealkoholické nápoje, zvláště mošty, ovocné šťávy a některé nápoje, obohacené oxidem uhličitým. Je žádoucí provádět pasteurizační cykly při teplotě vyšší než 75 °C, obvykle v rozmezí 77 až 88 °C. Doba pasteurizace je obvykle 10 až 50 minut, častěji 10 až 30 minut.

Vzhledem k menší mechanické pevnosti a odolnosti proti působení vyšší teploty v případě až dosud používaných olefinových polymerů, nemohou známé uzávěry pro láhve snést vyšší tlak obsahu láhve v průběhu pasteurizace. V důsledku těchto vlastností mají plyn i kapalina tendenci v průběhu pasteurizace uniknout nebo může dokonce dojít k otevření uzávěru a jeho oddělení od láhve.

Nyní bylo neočekávaně zjištěno, že uzávěry pro láhve, vyrobené z určitého typu polypropylenu, je možno podrobit vyšším teplotám, zvláště v průběhu pasteurizačních cyklů. Vynález si klade za úkol navrhnout uzávěry pro láhve, schopné snést působení vyšší teploty, zvláště při pasteurizaci. Měl by být překonán zvláště problém křehkosti uzávěru tak, aby bylo možno pasteurizovat láhve, opatřené uzávěry při teplotách vyšších než 75 °C po poměrně dlouhou dobu, např. 10 až 75 minut, aniž by vznikaly problémy, k nimž dochází při použití dosud známých uzávěrů. Mimo to by se neměly uzávěry při vyšší teplotě nijak deformovat a měly by být vhodné pro styk s potravinami a nápoji.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří uzávěry pro láhve, které jsou tvořeny nebo v podstatě tvořeny olefinovým polymerem A, obsahujícím

1) 90 až 100, s výhodou 92 až 98 a zvláště 94 až 98 % hmotnostních krystalického propylenového homopolymeru nebo kopolymeru s náhodným uspořádáním, s komonomerem, zvoleným z ethylenu a C4-C10-alfa-olefinu, přičemž tyto polymery obsahují alespoň 94, s výhodou alespoň 96 % hmotnostních frakce, nerozpustné v silenu při teplotě místnosti, polymeru 1 a

2) 0 až 10, s výhodou 2 až 8 a zvláště 2 až 6 % hmotnostních elastomerního kopolymeru ethylenu s propylenem nebo C4-C10-alfa-

-olefinu nebo směsi těchto látek a popř. 0,5 až 10 % hmotnostních dienu, přičemž tento elastomerní kopolymer obsahuje 40 až 85 % molárních ethylenu, polymer 2,
za předpokladu, že v případě, že množství polymeru 2 je 0 % hmotnostních, volí se polymer 1 ze svrchu uvedených náhodných kopolymerů.

Polymer A má typicky elastický modul v ohybu FM při teplotě 23 °C alespoň 1620, s výhodou 1650 až 2500 MPa, pevnost v tahu při teplotě 23 °C alespoň 33, s výhodou až 45 MPa a rázovou houževnatost IZOD při teplotě 0 °C alespoň 2,5, s výhodou až 20 kJ/m^2.

Uvedený polymer A má hodnotu VICAT nejméně 150, s výhodou 155 a zvláště až 160 °C.

Způsoby měření svrchu uvedených vlastností a frakce, nerozpustné v xylenu budou dále popsány.

Polymer 1 je s výhodou propylenový homopolymer. V případě, že jsou jako polymer 1 použity kopolymery, jsou výhodné kopolymery propylenu s komonomerem, který se volí ze skupiny ethylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten a 1-okten. Nejvýhodnějšími komonomery jsou ethylen a buten-1. Obsah komonomerů se obvykle pohybuje v rozmezí 0,5 až 6, s výhodou 2 až 5 % hmotnostních.

Hodnota MFRL pro polymer A se typicky pohybuje v rozmezí 0,3 až 100, s výhodou 0,7 až 30 a zvláště 1 až 15 g/10 min.

Vhodným příkladem svrchu uvedeného polymeru 1 je krystalický propylenový polymer se širokou distribucí molekulové hmotnosti, dále

uváděný jako polymer I, na bazi poměru M_w/M_n. Výhodný je zejména propylenový homopolymer.

Polymer I má typicky hodnotu M_w/M_n v rozmezí 5 až 60, s výhodou 5 až 30. Vnitřní viskozita pro tento polymer, stanovená v tetrahydronaftalenu při teplotě 135 °C se může pohybovat např. v rozmezí 1,2 až 7 dl/g.

Vhodnými příklady polymeru I mohou být polymery, které obsahují 10 až 65 % hmotnostních frakce (i) s vysokou molekulovou hmotností a 35 až 60 % hmotnostních frakce (ii) s nízkou molekulovou hmotností, jak je popsáno v EP 573862.

Polymer 2 se s výhodou volí z kopolymerů ethylenu a propylenu, kopolymerů ethylenu a butenu-1, kopolymerů ethylenu, propylenu a C4-C10-alfa-olefinu s obsahem 5 až 15 % molárních alfa-olefinu.

S výhodou obsahuje polymer 2 0 až 40 % hmotnostních frakce, nerozpustné v xylenu při teplotě místnosti.

Polymer 2 může být přidáván v čistém stavu nebo ve formě směsi s krystalickými polyolefiny. Uvedenou směsí je možno zcela nebo zčásti nahradit polymer 2. Vhodným příkladem takových směsí mohou být thermoplastické elastomerní olefinové polymery.

Vynález se tedy rovněž týká uzávěru pro láhve, obsahujících směs polymerů 1 a thermoplastického elastomerního olefinového polymeru, obsahujícího následující složky v % hmotnostních:

a) 70 až 97, s výhodou 78 až 97 % propylenového homopolymeru, obsahujícího více než 90 %, s výhodou více než 94 % frakce, nerozpustné v xylenu při teplotě místnosti nebo krystalického kopolymeru propylenu s ethylenem nebo s C4-C10-alfa-olefinem nebo se směsí těchto látek s obsahem více než 85 % hmotnostních

propylenu, při čemž kopolymer obsahuje nejméně 85 % hmotnostních frakce, nerozpustné v xylenu při teplotě místnosti,

b) 0 až 10, s výhodou 1 až 10 % krystalického kopolymeru s obsahem ethylenu, nerozpustného v xylenu při teplotě místnosti a

c) 3 až 20, s výhodou 3 až 12 % amorfního kopolymeru ethylenu s propylenem a nebo C4-C10-1-olefinem a popřípadě 1 až 10 % dienu, rozpustného v xylenu při teplotě místnosti a obsahujícího 20 až 75 % ethylenu.

V tomto případě je svrchu uvedený polymer 2 tvořen součtem složek (b) a (c).

Uvedená směs s výhodou obsahuje 30 až 80 % hmotnostních polymeru I a 20 až 70 % hmotnostních thermoplastického elastomerního olefinového polymeru, vztaženo na celkové množství směsi, s výhodou 40 až 60 % hmotnostních polymeru I a 60 až 40 % hmotnostních thermoplastického elastomerního olefinového polymeru.

Ve výhodném provedení jsou polymer I a složka (a) thermoplastického elastomerního olefinového polymeru tvořeny propylenovými homopolymery a celkové množství ethylenu je 4 % hmotnostní nebo nižší.

Teplotou místnosti se v průběhu přihlášky rozumí teplota 25 °C.

V typických případech má thermoplastický elastomerní olefinový polymer podle vynálezu elastický modul v ohybu při teplotě 23 °C v rozmezí 1300 až 1600 MPa.

Příkladem dienu, vhodného pro přípravu složky (c) mohou být 1,4-hexadien, 1,5-hexadien, dicyklopentadien, ethylidennorbornen,

1,6-oktadien a vinylnorbornen. Výhodným dienem je ethylidennorbornen.

Jako příklad C4-C10-alfa-olefinů, vhodných pro přípravu různých složek thermoplastického elastomerního olefinového polymeru, je možno uvést tytéž složky, které již byly uvedeny svrchu.

Složkou (c) je s výhodou amorfní kopolymer ethylenu a propylenu, kopolymer ethylenu, propylenu a dienu nebo kopolymer ethylenu, propylenu a butenu-1.

V případě, že složkou (c) je terpolymer, je použitým alfaolefinem termonomer, přítomný s výhodou v množství 3 až 10 % hmotnostních.

Polymer A může být získán tak, že se odděleně připraví polymer 1 a polymer 2 a pak se obě složky smísí v roztaveném stavu, nebo je možno polymer A připravit přímo syntézou v přídatném polymeračním stupni po polymeraci polymeru 1.

Polymer I a svrchu uvedený thermoplastický elastomerní olefinový polymer je možno připravit smísením jednotlivých polymerů nebo s výhodou přímo polymerací v jednotlivých stupních při použití dvou nebo většího počtu reaktorů a za přítomnosti specifických katalyzátorů Ziegler-Natta.

Obvykle se postupuje tak, že se polymer 1 vytvoří v prvním polymeračním stupni, načež se v dalších stupních polymerují příslušné monomery za vzniku polymeru 2 nebo thermoplastického elastomerního olefinového polymeru.

V případě polymeru I se frakce (i) připravuje před frakcí (ii).

Polymeraci je možno uskutečnit v inertní atmosféře po jednotlivých vsázkách nebo kontinuálně známým způsobem v kapalné fázi v přítomnosti nebo nepřítomnosti inertního ředidla, nebo v plynné fázi nebo ve směsi kapalné a plynné fáze. Výhodné je postup provádět v plynné fázi.

Výhodným postupem pro přípravu thermoplastického elastomerního olefinového polymeru je dvoustupňová polymerace, která zahrnuje přípravu složky (a) v kapalném monomeru a pak přípravu složek (b) a (c) v plynné fázi.

V průběhu polymerace je možno přidávat vodík nebo jiné známé regulátory molekulové hmotnosti podle potřeby jako látky pro přenos řetězců k řízení molekulové hmotnosti. Při vhodném dávkování regulátoru molekulové hmotnosti v různých stupních, je možno dosáhnout svrchu uvedených hodnot pro vnitřní viskozitu a MFRL.

Reakční doba a reakční teplota nejsou kritickými hodnotami. Teplota se však s výhodou pohybuje v rozmezí 20 až 100 °C.

Typická reakční teplota při výrobě složky (a) a při výrobě složek (b) a (c) může být stejná nebo odlišná. Obvykle se reakční teplota při výrobě složky (a) pohybuje v rozmezí 40 až 90, s výhodou 50 až 80 °C. Složky (b) a (c) se typicky připravují při teplotě 50 až 80 °C, s výhodou 65 až 80 °C.

Reakci je možno uskutečnit za atmosferického tlaku až tlaku 7 MPa, s výhodou při tlaku 1 až 4 MPa při polymeraci v kapalné fázi a 0,1 až 3 MPa, s výhodou 0,5 až 3 MPa při polymeraci v plynné fázi. Typická doba reakce je 30 minut až 8 hodin.

Vhodnými inertními uhlovodíkovými ředidly jsou nasycené uhlovodíky, jako propan, butan, hexan a heptan.

Katalyzátor, užitý pro výrobu svrchu uvedených polymerů je možno uvést předem do styku s malým množstvím olefinu v předpolymeračním stupni. Tato prepolymerizace zlepšuje účinnost katalyzátoru i morfologii polymerů.

Uvedený postup se provádí tak, že se katalyzátor uvede do suspenze v rozpouštědle typu uhlovodíku, jako hexanu nebo heptanu a postup se provádí při teplotě místnosti až teplotě 60 °C po dobu, dostatečnou k produkci množství polymerů, které odpovídá 0,5 až 3násobku hmotnosti pevné složky. Postup je také možno provádět v kapalném propylenu za svrchu uvedených teplotních podmínek, čímž se získají množství polymerů až 1000 g na gram katalyzátoru.

Katalyzátor, použitý pro výrobu polymeru I, je s výhodou charakterizován tím, že při jeho použití je možno získat propylenové polymery s frakcí, nerozpustnou v xylenu při teplotě 25 °C, tvořící 90 % hmotnostních nebo vyšší množství, s výhodou více než 94 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství polymeru. Mimo to je citlivost na regulátory molekulové hmotnosti dostatečně vysoká k tomu, aby bylo možno získat homopolymery propylenu s frakcí s vysokou molekulovou hmotností a s frakcí s nízkou molekulovou hmotností.

Způsoby výroby propylenového polymeru I s širokou distribucí molekulové hmotnosti jsou popsány např. v EP 573 862.

Katalyzátor, použitý při výrobě polymeru I a termoplastického elastomerního olefinového polymeru je možno připravit tak, že se uvede do styku:

(a) pevná složka katalyzátoru, tvořená sloučeninou titanu s alespoň jednou vazbou mezi titanem a halogenem a donorem elektronů, přičemž obě tyto složky jsou uloženy na halogenidu hořečnatém v jeho aktivní formě,

(b) alkylhlinitá sloučenina a popř.

(c) externí donor elektronů.

Pevná složka katalyzátoru (a) se svrchu uvedenými vlastními i katalyzátory jsou z literatury známé. Zvláště výhodné jsou katalyzátory, popsané v US 4 399 054 a EP 45 977 a 395 083.

Obecně je možno uvést, že pevné složky katalyzátoru, používané v těchto katalyzátorech, obsahují jako donor elektronů sloučeninu ze skupiny étherů, ketonů, laktonů, sloučenin s obsahem atomů dusíku, fosforu a/nebo síry, a esterů mono- a dikarboxylových kyselin. Zvláště vhodnými donory elektronů jsou estery kyseliny ftalové, jako diisobutylftalát, dioktylftalát, difenylftalát a benzylbutylftalát.

Další vhodnými donory elektronů jsou 1,3-diethery vzorce:

$(R^{I})(R^{II})C(CH_2OR^{III})(CH_2OR^{IV})$

kde R^{I} a R^{II}, stejné nebo odlišné znamenají C1-C18alkyl, C3--C18cykloalkyl nebo C7-C18aryl,
R^{III} a R^{IV}, stejné nebo odlišné znamenají C1-C4alkylové zbytky nebo jde o 1,3-diethery, v nichž uhlíkový atom v poloze 2 náleží cyklické nebo polycyklické struktuře, tvořené 5, 6 nebo 7 atomů uhlíku a obsahující 2 nebo 3 nenasycené vazby.

Ethery tohoto typu jsou popsány ve zveřejněných evropských patentových přihláškách 361493 a 728769.

Jako příklady těchto dietherů lze uvést 2-methyl-2-isopropyl-1,3--dimethoxypropan, 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropan, 2-isopropyl-2--cyklopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2-isopropyl-2-isoamyl-1,3--dimethoxypropan a 9,9-bis(methoxymethyl)fluoren.

Svrchu uvedené polymery a směsi polymerů je možno mísit s obvyklými přísadami pro polymery, jako jsou stabilizátory, pigmenty apod., nukleační činidla, jako p-terc.butylbenzoát, 1,3- a 2,4-dibenzylidensorbitol, benzoát sodný, mastek a také s obvyklými přísadami pro uzávěry láhví, jako jsou antistatické a kluzné látky.

Pro přípravu takových směsí je možno použít jakékoliv běžné zařízení, např. vytlačovací zařízení.

Jak již bylo uvedeno, hodnoty MFRL pro polymer A se typicky pohybují v rozmezí 0,3 až 100 g/10 min. Tyto hodnoty je možno získat přímo při polymeraci nebo postupně chemickou degradací polymeru, po ukončení polymeračního postupu. Chemickou degradaci je možno uskutečnit pomocí iniciátorů tvorby volných radikálů, jako jsou organické peroxidy. Příkladem organických peroxidů mohou být (2,5--dimethyl-2,5-diterc.butylperoxy)hexan a dikumylperoxid. Postup se provádí při použití vhodného množství iniciátoru tvorby volných radikálů v inertní atmosféře, např. pod dusíkem. Postup je také možno provádět známým způsobem za obvyklých podmínek.

Uzávěry láhví podle vynálezu je možno připravit lisováním ze svrchu uvedeného alfa-olefinového polymeru s hodnotou MFRL 0,8 až 6 g/10 min. Avšak odlévání vstřikováním je možno použít také v případě, že hodnota MFRL jsou alespoň 2 g/10 min, s výhodou 3 až 20/10 min. Odlévání vstřikováním se provádí běžným způsobem.

Uzávěry láhví podle vynálezu mohou mít běžné rozměry a běžnou hmotnost obvyklých uzávěrů, používaných pro pasteurizaci. Zejména mohou mít standardní rozměry a hmotnost šroubovacích uzávěrů pro láhve, které nejsou určeny pro pasteurizaci. Obvykle mají tyto uzávěry vnitřní průměr v rozmezí 12 až 48 mm a hmotnost 0,5 až 10 g. Uzávěry pro nealkoholické nápoje mají typicky vnitřní průměr 28 mm, výšku 20 mm, tloušťku stěny 0,8 až 1,8 mm a hmotnost 2,5 až 4 g.

Uzávěry láhví podle vynálezu mohou být opatřeny těsnícím páskem. Mimo to mohou obsahovat těsnicí zátku, zaručující nepropustnost pro plyn nebo kapalinu nebo zvláštní pryžové těsnění.

Uzávěry pro láhve uvedeného typu je možno použít všude tam, kde láhve mají být podrobeny vyšším teplotám, vzhledem ke svým dobrým mechanickým vlastnostem při vyšších teplotách. Uzávěry láhví podle vynálezu jsou zvláště vhodné pro pasteurizační cykly svrchu uvedeného typu, i pro případy, kdy je nutno uchovávat uzavřené láhve při vyšších teplotách po delší dobu.

Pro stanovení vlastností polymerů a výsledných směsí polymerů byly užity následující analytické metody.

Rychlost toku taveniny (MFRL): ASTM-D 1238, podmínky L
Vnitřní viskozita: stanoví se v tetrahydronaftalenu při 135 °C
Obsah ethylenu: stanoví se spektroskopií v infračerveném světle
Frakce, rozpustné a nerozpustné v xylenu při 25 °C: 2,5 g polymeru se rozpustí ve 250 ml xylenu za míchání při teplotě 135 °C. Po 20 minutách se roztok nechá zchladnout na 25 °C za stálého míchání a pak se nechá 30 minut stát. Vytvořená sraženina se odfiltruje přes filtrační papír, roztok se odpaří v proudu dusíku a odparek se suší ve vakuu při teplotě 80 °C až do stálé hmotnosti. Pak je možno vypočítat

množství polymeru, rozpustného a nerozpustného v xylenu při teplotě místnosti v % hmotnostních.

M_w/M_n: měří se chromatografií na gelu

Index polydisperzity (PI): měření distribuce molekulové hmotnosti v polymeru. Pro stanovení hodnoty PI se stanoví modul oddělení při nízké hodnotě, např. při 500 Pa, při teplotě 200 °C při použití rheometru RMS-800 s paralelními deskami (Rheometrics USA), pracuje se při frekvenci oscilace, zvyšující se od 0,01 rad/s až do 100 rad/s. Ze získané hodnoty je možno odvodit hodnotu PI při použití následující rovnice:

$PI = 54,6 \times (\text{modul oddělení})^{-1,76}$

kde modul oddělení MS je definován jako

MS = (frekvence při G'=500 Pa)/(frekvence při G''=500 Pa)

kde G' je modul uložení a G'' je nízký modul.

Modul elasticity v ohybu (FM): ISO 178

Průtažnost: ISO/R 527

Pevnost v tahu: ISO 527

Rázová houževnatost IZOD: ISO 180/1A

Teplota deformace za tepla (HDT): ISO 75

VICAT: ISO 306

Praktické provedení vynálezu bude osvětleno následujícími příklady, které však nemají sloužit k omezení rozsahu vynálezu.

Polymerní směsi, užité v příkladech

• Směs (A) je propylenový polymer s hodnotou MFRL 1,9 g/10 min a je možno jej připravit chemickou degradací prekursoru působením příslušného množství organického peroxidu. Materiál, podrobený degradaci má hodnotu MFRL 1,2/10 min, frakce, rozpustná v xylenu je obsažena v množství 6,5 % hmotnostních, vnitřní viskozita frakce, rozpustné v xylenu (bez olejů) je 3 dl/g, směs má následující složení:

- 95,2 % hmotnostních propylenového homopolymeru s obsahem frakce, rozpustné v xylenu 2,5 % hmotnostních, hodnota PI = 4,7 a hodnota M_w/M_n = 7,6 a
- 4,8 % hmotnostních kopolymeru ethylenu a propylenu s obsahem ethylenu 48 % hmotnostních. Frakce kopolymeru, rozpustná v xylenu tvoří 86 % hmotnostních kopolymeru a obsahuje 28,2 % hmotnostních ethylenu.

Prekursorová směs se získává kontinuálně v sérii tří propojených reaktorů, přičemž homopolymer propylenu se vyrábí v prvních dvou reaktorech a kopolymer ethylenu a propylenu se vyrábí ve třetím reaktoru. Polymerace se provádí v přítomnosti katalyzátoru, získaného tak, že se uvede do styku pevná složka katalyzátoru, obsahující chlorid titaničitý a diisobutylftalát na chloridu hořečnatém v aktivní formě, triethylaluminium a dicyklopentyldimethoxysilan jako donor elektronů.

• Polymer (B) je propylenový homopolymer s hodnotou MFRL 3,5 g/10 min, frakce, rozpustná v xylenu tvoří 1,8 % hmotnostních, PI = 6 a M_w/M_n = 9,3. Homopolymer obsahuje jako nukleační činidlo 1800 ppm 3,4-dibenzyliden sorbitolu.

Polymer se vyrábí stejným způsobem jako směs A s tím rozdílem, že odpadá třetí polymerační stupeň.

Výsledky polymerace při výrobě směsi A a polymeru B jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Složení polymeru	A	B
První reaktor		
Polymer (% hmot.)	47,6	52
MFRL (g/10 min)	0,3	0,3-0,4
Druhý reaktor		
Polymer (% hmot.)	47,6	48
MFRL (g/10 min)	1,4	-
Třetí reaktor		
Polymer (% hmot)	4,8	0

• Směs (C) je propylenový polymer s hodnotou MFRL 4,6 g/10 min, který je možno připravit chemickou degradací prekursorové směsi působením příslušného množství organických peroxidů. Směs, která se podrobí degradaci, má hodnotu MFRL 3,0 g/10 min a frakce, rozpustná v xylenu (bez olejů) tvoří 8,4 % hmotnostních, vnitřní viskozita frakce, rozpustné v xylenu (bez olejů) je 2,3 dl/g, směs má následující složení:
- 93 % hmotnostních homopolymeru propylenu s hodnotou MFRL 3,1 g/10 min, frakce rozpustná v xylenu tvoří 2,5 % hmotnostních, hodnota PI = 4,2 a M_w/M_n = 6,9 a
- 7 % hmotnostních amorfního kopolymeru ethylenu a propylenu, obsahujícího 48 % ethylenu. Frakce kopolymeru, rozpustná v xylenu tvoří 86 % a obsahuje 32 % hmotnostních ethylenu.

• Směs (D) je thermoplastický elastomerní olefinový polymer s hodnotou MFRL 6,0 g/10 min a je možno ji připravit chemickou degradací prekursorové směsi působením příslušného množství organických peroxidů. Prekursorová směs má hodnotu MFRL 4,0 g/10 min a vnitřní viskozitu frakce, rozpustné v xylenu (bez olejů) 2,3 dl/g, směs má následující složení:

- 91,5 % krystalického propylenového homopolymeru s obsahem 2,5 % frakce, rozpustné v xylenu a
- 8,5 % kopolymeru ethylenu a propylenu s obsahem 60 % hmotnostních ethylenu. Frakce kopolymeru, rozpustná v xylenu tvoří 72 % hmotnostních a obsahuje 40 % hmotnostních ethylenu.

Směsi C a D je možno připravit postupnou polymerací v přítomnosti vysoce stereospecifického katalyzátoru Ziegler-Natta na chloridu hořečnatém.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Pelety polymeru A, obsahující 5500 ppm amidu kyseliny erukové, 3000 ppm glycerolmonostearátu a 1100 ppm benzoátu sodného se připraví vytlačováním v zařízení Werner ZSK 280 (L/D = 16, průměr 280 mm), zařízení pracuje při teplotě v rozmezí 235 až 240 °C.

Vzorky se připraví odléváním vstřikováním při použití pelet polymerů získaných vytlačováním. Vzorky se připravují v souladu s normou ISO 1873-2.

Příklad 2

Postupuje se způsobem podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo směsi A užije směs C.

Příklad 3

Opakuje se způsob podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se užije směs polymeru B a směsi D místo směsi A. Poměr polymeru B ke směsi D je 1:1.

Srovnávací příklad 1c

Opakuje se způsob podle příkladu 1, s tím rozdílem, že se místo směsi A užije směs D.

V tabulce 2 jsou uvedeny mechanické vlastnosti, stanovené při použití zkušebních vzorků, připravených z materiálů podle příkladů 1-3 a srovnávacího příkladu 1c.

Příklad 4

Pelety, získané vytlačováním v příkladu 3 se zpracují pomocí odlévání vstřikováním na běžné šroubovací uzávěry. Tyto uzávěry, určené pro nealkoholické nápoje mají hmotnost 3 g a jsou opatřeny pryžovým těsněním a přídržným páskem.

Podmínky zpracování ve formě pro vstřikování s 32 dutinami jsou následující:
Teplota zásobníku: 210 až 230 °C
Teplota potrubí: 221 až 260 °C
Teplota vody: 15 °C
Doba vstřikování: 0,33 s
Doba po uvolnění tlaku: 0,90 s
Doba přívodu: 3,14 s
Bylo použito zařízení Netstall Synergy 240 (Netstal).

Láhve, opatřené uvedenými šroubovacími uzávěry byly naplněné limonádou s obsahem oxidu uhličitého 5,0 g/l. Pak byly láhve podrobeny pasteurizaci při teplotě 77 °C po dobu 50 min. Síla, jíž je zapotřebí k utažení nebo otevření uzávěru je 1,15 kg.cm.

V průběhu pasteurizace nedošlo k uvolnění šroubovacích uzávěrů z láhví ani k úniku kapaliny. Po pasteurizaci je obsah plynu v láhvích 4,13 g/l (nejnižší požadovaný obsah CO_2 je 3,5 g/l).

Příklad 5

Opakuje se způsob podle příkladu 4 s tím rozdílem, že se užije směs 25 % hmotnostních polymeru B a 75 % hmotnostních směsi D.

Ani v tomto případě nedošlo v průběhu pasteurizace k uvolnění uzávěrů ani k úniku kapaliny. Obsah plynu v láhvích po ukončení pasteurizace byl 4,06 g/l.

Srovnávací příklad 2c

Opakuje se způsob podle příkladu 5 s tím rozdílem, že se k výrobě uzávěru užije směs D.

V tomto případě došlo v průběhu pasteurizace k uvolnění některých uzávěrů z láhví, přičemž některé uzávěry zcela odpadly a jiné uzávěry byly poněkud odšroubovány, takže uniklo určité množství plynu a někdy i kapaliny v průběhu pasteurizačního cyklu nebo po ukončení tohoto cyklu.

Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce 2.

20.12.00

Tabulka 2

Příklad	1	2	3	1c
FM při 23 °C (MPa)	1800	1730	1675	1470
FM při 80 °C (MPa)	600	500	565	485
Pevnost při 23 °C (MPa)	35,5	33,9	34,1	30,2
Pevnost při 80 °C (MPa)	16,7	14,6	16,1	13,5
Průtažnost při 23 °C (%)	7,2	7,3	8,2	8,1
Průtažnost při 80 °C (%)	19,5	19,4	20,2	20,6
Prodloužení při přetržení při 23 °C (%)	70	160	305	270
Prodloužení při přetržení při 80 °C (%)	> 180	> 180	> 180	> 180
Houževnatost Izod při 23 °C (kJ/m^2)	46	8,4	7,6	7,7
Houževnatost Izod při 0 °C (kJ/m^2)	5,4	4,3	3,1	5,0
Houževnatost Izod při -20 °C (kJ/m^2)	3,7	3,6	2,6	3,7
VICAT 1 kg (°C)	157	155	156,5	152

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Uzávěry pro láhve, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou tvořeny nebo v podstatě tvořeny olefinovým polymerem A, obsahujícím

1) 90 až 100, s výhodou 92 až 98 a zvláště 94 až 98 % hmotnostních krystalického propylenového homopolymeru nebo kopolymeru s náhodným uspořádáním, s komonomerem, zvoleným z ethylenu a C4-C10-alfa-olefinu, přičemž tyto polymery obsahují alespoň 94, s výhodou alespoň 96 % hmotnostních frakce, nerozpustné v silenu při teplotě místnosti, polymeru 1 a

2) 0 až 10, s výhodou 2 až 8 a zvláště 2 až 6 % hmotnostních elastomerního kopolymeru ethylenu s propylenem nebo C4-C10-alfa-olefinu nebo směsi těchto látek a popř. 0,5 až 10 % hmotnostních dienu, přičemž tento elastomerní kopolymer obsahuje 40 až 85 % molárních ethylenu, polymer 2,

za předpokladu, že v případě, že množství polymeru 2 je 0 % hmotnostních, volí se polymer 1 ze svrchu uvedených náhodných kopolymerů, přičemž polymer A má typicky elastický modul v ohybu FM při teplotě 23 °C alespoň 1620, s výhodou 1650 až 2500 MPa, pevnost v tahu při teplotě 23 °C alespoň 33 MPa a rázovou houževnatost IZOD při teplotě 0 °C alespoň 2,5 kJ/m^2.

2. Uzávěry podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že směs olefinových polymerů A má hodnotu MFR podle ASTM D 1238, podmínky L, v rozmezí 0,3 až 100 g/10 min.

3. Uzávěry podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že směs olefinových polymerů A byla podrobena chemické degradaci.

4. Uzávěry podle nároku 1, 2 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymer 1 je krystalický propylenový polymer s hodnotou poměru M_w/M_n v rozmezí 5 až 60.

5. Uzávěry podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymerem 1 je propylenový homopolymer.

6. Uzávěry podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že olefinový polymer A je směs, obsahující v % hmotnostních
A) 30 až 80 % krystalického propylenového polymeru podle nároku 4 a
B) 20 až 70 % thermoplastického elastomerního olefinového polymerního materiálu, obsahujícího

a) 70 až 97 %, s výhodou 78 až 97 % propylenového homopolymeru, obsahujícího více než 90 %, s výhodou více než 94 % frakce, nerozpustné v xylenu při teplotě místnosti nebo krystalického propylenového kopolymeru s ethylenem nebo C4-C10alfa-olefinem nebo směsí těchto látek s obsahem více než 85 % hmotnostních propylenu, kopolymer obsahuje alespoň 85 % hmotnostních frakce, nerozpustné v xylenu při teplotě místnosti,

b) 0 až 10 %, s výhodou 1 až 10 % krystalického kopolymeru s obsahem ethylenu, nerozpustného v xylenu při teplotě místnosti a

c) 3 až 20 %, s výhodou 3 až 12 % amorfního kopolymeru ethylenu s propylenem a/nebo C4-C10-1-olefinem a popř. 1 až 10 % dienu, rozpustného v xylenu při teplotě místnosti, kopolymer obsahuje 20 až 75 % ethylenu,
za předpokladu, že celkový obsah frakcí (b) a (c) je až 10 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost směsi.

7. Uzávěry podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymer 1 a složka (a) jsou homopolymery propylenu a celkový obsah ethylenu je 4 % hmotnostní, vztaženo na hmotnost směsi.

8. Uzávěry podle nároků 6 nebo 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že thermoplastický elastomerní olefinový polymer má modul elasticity v ohybu při 23 °C v rozmezí 1300 až 1600 MPa.

9. Uzávěry podle některého z nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jde o šroubovací uzávěr.

10. Láhve, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou opatřeny uzávěry podle některého z nároků 1 až 9.

11. Způsob výroby uzávěrů podle některého z nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se olefinový polymer A zpracuje lisováním.

12. Způsob výroby uzávěrů podle některého z nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se olefinový polymer A zpracuje odléváním vstřikováním.

Zastupuje: