



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

B29C 45/00 (2006.01)*B29C 49/06* (2006.01)*B29C 45/22* (2006.01)*C08G 63/82* (2006.01)*C08G 63/78* (2006.01)*C08G 63/189* (2006.01)*C08L 67/02* (2006.01)*B01J 21/00* (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007148553/04, 15.11.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.11.2005(30) Конвенционный приоритет:
07.06.2005 US 11/146,918
14.11.2005 US 11/164,181

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2009

(45) Опубликовано: 20.07.2010 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: JP 61-195155 A, 29.08.1986. СНЕЖКОВ В.
ПЭТ: УВЕРЕННАЯ ПОСТУПЬ. -
PakkoGraff, №3, 2001. JP 05-339357 A,
21.12.1993. EP 0899285 A, 03.03.1999. RU
2183557 C2, 20.06.2002. RU 2003106701 A,
27.09.2004. RU 2264917 C2, 27.11.2005.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 09.01.2008(86) Заявка РСТ:
US 2005/041572 (15.11.2005)(87) Публикация РСТ:
WO 2006/132671 (14.12.2006)Адрес для переписки:
191186, Санкт-Петербург, а/я 230, "АРС-
ПАТЕНТ", пат.пов. С.В.Новоселовой

(72) Автор(ы):

ШИ Юй (US),
Шиэвон Роберт Дж. (US),
УОЛТЕРС Шантель (US),
КРИДЖЕЛ Роберт (US),
Хуан Сяоянь (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДЗЕ КОКА-КОЛА КОМПАНИ (US)

(54) ПОЛИЭФИРНЫЙ КОНТЕЙНЕР С УЛУЧШЕННЫМ ГАЗОВЫМ БАРЬЕРОМ И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

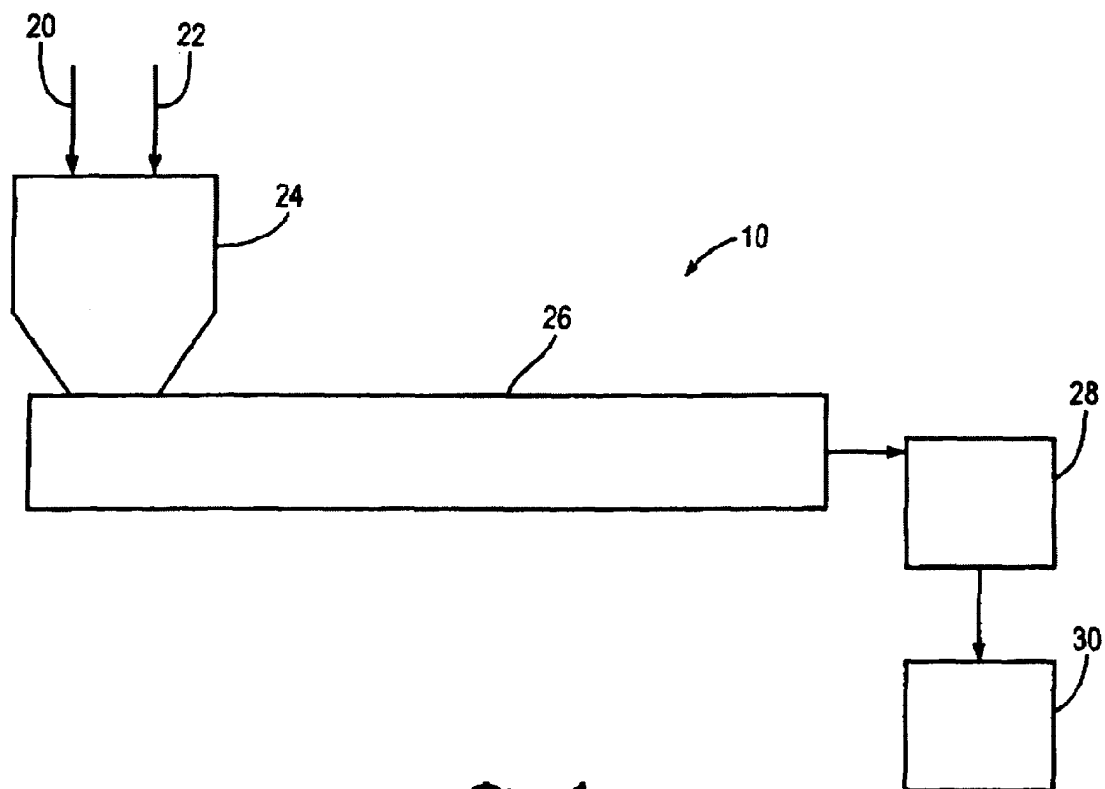
(57) Реферат:

Изобретение относится к полиэфирному контейнеру с улучшенными газобарьерными свойствами, пригодного для хранения упакованного газированного безалкогольного напитка. Описывается контейнер, содержащий полиэфирную композицию с характеристической вязкостью 0,65-1,0 дл/г, включающую полиэфир, изготовленный с использованием первого катализатора

поликонденсации, выбранного из металлов групп 3, 4, 13 и 14 Периодической системы элементов и каталитического остатка одного первого катализатора поликонденсации, и химически активную добавку, улучшающую газовый барьер, в количестве 0,01-10 мас.%. В качестве активной добавки используют соединение формулы $R_1OOC-AR-COOR_2$, где AR - фенилен и нафтален, R_1 и R_2 - C_1 - C_{10} алкильная, фенильная и нафтильная группа.

Предложенный контейнер, содержащий барьерную добавку, позволяет увеличить срок хранения его содержимого на 20% по

сравнению с контейнером без добавки. 15 з.п. ф-лы, 4 ил., 5 табл.



Фиг. 1

RU 2394681 C2

RU 2394681 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B29C 45/00 (2006.01)*B29C 49/06* (2006.01)*B29C 45/22* (2006.01)*C08G 63/82* (2006.01)*C08G 63/78* (2006.01)*C08G 63/189* (2006.01)*C08L 67/02* (2006.01)*B01J 21/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007148553/04**, 15.11.2005(24) Effective date for property rights:
15.11.2005(30) Priority:
07.06.2005 US 11/146,918
14.11.2005 US 11/164,181(43) Application published: **20.07.2009**(45) Date of publication: **20.07.2010 Bull. 20**(85) Commencement of national phase: **09.01.2008**(86) PCT application:
US 2005/041572 (15.11.2005)(87) PCT publication:
WO 2006/132671 (14.12.2006)Mail address:
**191186, Sankt-Peterburg, a/ja 230, "ARS-
PATENT", pat.pov. S.V.Novoselovoj**

(72) Inventor(s):

**ShI Juj (US),
Shiehvon Robert Dzh. (US),
UOLTERS Shantel' (US),
KRIDZhEL Robert (US),
Khuan Sjaojan' (US)**

(73) Proprietor(s):

DZE KOKA-KOLA KOMPANI (US)**(54) POLYESTER CONTAINER WITH ENHANCED GAS BARRIER AND METHOD OF MAKING SAID CONTAINER**

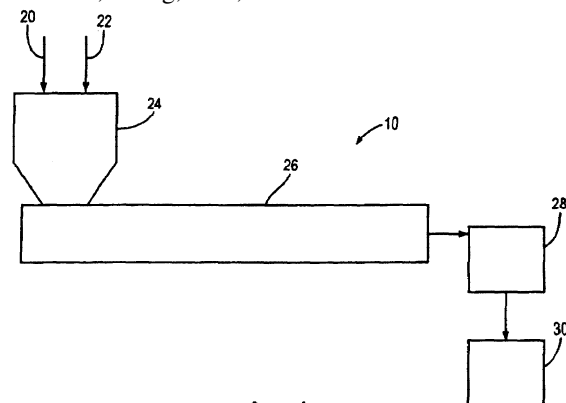
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a polyester container with enhanced gas-barrier properties, suitable for storing carbonated soft drinks. The invention describes a container which contains a polyester composition with intrinsic viscosity of 0.65-1.0 dl/g, which contains polyester prepared using a first polycondensation catalyst selected from group 3, 4, 13 and 14 metals and a catalyst residue of the first polycondensation catalyst and a chemically active additive which enhances the gas barrier, in amount of 0.01-10 wt %. The active additive used is a compound of formula $R_1OOC-AR-COOR_2$, where AR is phenylene and naphthalene, R_1 and R_2 denote a C_1-C_{10} alkyl, phenyl and a naphthyl group.

EFFECT: proposed container contains a barrier additive which increases shelf life of its contents by 20% compared to a container without the additive.

16 cl, 4 dwg, 5 tbl, 3 ex

**Фиг. 1**

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к полиэфирным контейнерам. Более конкретно, настоящее изобретение относится к полиэфирным контейнерам с улучшенным газовым барьером.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Полиэтилентерефталат и его сополимеры (далее ПЭТ), широко используются в производстве контейнеров для газированных безалкогольных напитков, сока, воды и т.п., благодаря свойственному им превосходному сочетанию прозрачности, механических и газобарьерных свойств. Несмотря на эти превосходные характеристики, недостаточный газовый барьер ПЭТ к кислороду и углекислому газу ограничивает возможности применения ПЭТ для малоразмерных упаковок, а также для упаковки чувствительных к кислороду продуктов, таких как пиво, сок и чаесодержащие напитки. В упаковочной промышленности существует большая потребность в дальнейшем улучшении газобарьерных свойств ПЭТ.

Сравнительно высокая проницаемость ПЭТ для углекислого газа ограничивает использование малоразмерных ПЭТ контейнеров для упаковки газированных безалкогольных напитков. Скорость проникновения углекислого газа через ПЭТ контейнеры составляет от 3 до 14 см³ в день, или интенсивность потерь составляет от 1,5 до 2% при комнатной температуре в зависимости от размера контейнера. Маленькие контейнеры имеют большее отношение площади поверхности к объему, в результате чего относительная интенсивность потерь возрастает. По этой причине в настоящее время ПЭТ используется для изготовления только больших контейнеров для упаковки газированных безалкогольных напитков, тогда как для малых объемов газированных безалкогольных напитков используются металлические банки и стеклянные контейнеры.

Количество углекислого газа, сохраняющееся в упакованном газированном безалкогольном напитке, определяет срок его хранения. Обычно контейнеры для газированных безалкогольных напитков наполняют приблизительно четырьмя объемами углекислого газа по отношению к объему воды. В основном принято считать, что срок хранения упакованного газированного безалкогольного напитка истекает тогда, когда потеря углекислого газа из контейнера в результате утечки через боковую стенку контейнера и крышку составляет 17,5%. Таким образом, проницаемость ПЭТ для углекислого газа определяет срок хранения упакованного газированного напитка и, следовательно, пригодность ПЭТ в качестве упаковочного материала.

Для улучшения газобарьерных свойств ПЭТ к молекулам газа уже разработано или разрабатывается множество технологий. Например, разработано наружное или внутреннее покрытие для улучшения газового барьера ПЭТ контейнеров. Обычно покрытие представляет собой неорганический или органический высоконепроницаемый слой и замедляет диффузию газов. Однако осуществление этой технологии требует оборудования для нанесения покрытий, обычно не используемого в производстве упакованных напитков, и, следовательно, значительных капиталовложений, повышенного энергопотребления и увеличения занимаемой площади. Многие предприятия, производящие упакованные напитки, уже испытывают недостаток в свободном пространстве, и занятие дополнительной площади нежелательно.

Кроме того, разработаны многослойные контейнеры с высоконепроницаемым слоем, расположенным между двумя или более слоями ПЭТ. Осуществление этой

технологии также требует значительных капиталовложений, и расслаивание контейнера неблагоприятно воздействует на его внешний вид, барьерные и механические свойства.

Предпочтительным решением может быть использование барьерной добавки к ПЭТ или полимера с природными барьерными свойствами. Такое решение не требует дополнительных капиталовложений, и, следовательно, не имеет ограничений, связанных с другими технологиями. Кроме того, барьерная добавка может вводиться в процессе литьевого формования, что придает большую гибкость последующим операциям.

В журнале Polymer Science, Часть В 7, 35-40 (1969) L.M.Robeson и J.A.Faucher сообщают, что определенные добавки могут вводиться в полимеры для повышения их модулей и газобарьерных свойств за счет механизма пластификации. Эта статья описывает использование добавок с поликарбонатом, поливинилхлоридом, полифениленоксидом и полиэтиленоксидом.

В патентном документе WO 01/12521, Plotzker et al. предлагается использование добавок, выбранных из 4-гидроксibenзоатов и соответствующих молекул для улучшения газобарьерных свойств ПЭТ. Эта опубликованная патентная заявка описывает барьерные добавки, имеющие следующую структуру:

HO-Ar-COOR, HO-Ar-COOR₁COO-Ar-OH, HO-Ar-CONHR, HO-Ar-CO-NHR₃-COO-Ar-OH, HO-Ar-CONHR₂NHCO-Ar-OH

В указанной структуре Ar выбирается из группы, содержащей замещенные или незамещенные фенилен или нафтаден, и R₁, R₂ и R₃ выбираются из группы, содержащей C₁-C₆-алкильные группы, фенильную группу и нафтильную группу.

Указанные известные добавки обеспечивают только умеренное улучшение барьера ПЭТ: менее чем в 2,1 раза для кислородного барьера в соответствии с лучшими примерами с уровнем загрузки 5% по массе. Однако при этом уровне загрузки происходит существенная деструкция ПЭТ и значительное падение характеристической вязкости. Хотя снижение уровня загрузки добавки уменьшает деструкцию ПЭТ, оно так же настолько уменьшает благоприятное воздействие на барьерные свойства, что использование этих добавок не приносит выгоды при применении для упаковки газированных безалкогольных напитков или чувствительных к кислороду продуктов. Отчасти потеря характеристической вязкости происходит в результате добавления низкомолекулярной добавки. Дополнительная потеря характеристической вязкости происходит тогда, когда добавки содержат функциональные группы, способные вступать в реакцию с ПЭТ и вызывающие падение молекулярного веса. Добавки с химически активными функциональными группами обычно лучше растворяются в ПЭТ, и, таким образом, не создают дымчатости в бутылке. ПЭТ со значительно сниженной характеристической вязкостью не может использоваться для изготовления контейнеров, формованных с раздувом, таких как контейнеры для напитков. Кроме того, пониженная характеристическая вязкость ПЭТ ухудшает механические свойства контейнеров, такие как ползучесть, ударная прочность и т.п. К тому же ПЭТ контейнеры, изготовленные из ПЭТ с низкой характеристической вязкостью, имеют низкое сопротивление растрескиванию при напряжении, что нежелательно при использовании контейнеров.

Для улучшения газового барьера ПЭТ модифицируется, или смешивается с другими компонентами. Примерами являются полиэтиленнафталат/ПЭТ сополимеры и смеси, ПЭТ, модифицированный изофталатом, ПЭТ, смешанный с полиэтиленизофталатом

или полиамидом, таким как нейлон, ПЭТ, модифицированный диолами на основе резорцина. Для достижения умеренного улучшения газового барьера ПЭТ сополимера (в 2 раза или более) модификация обычно составляет более чем 10-20% по массе или мол. % от суммы сомономеров. При таком высоком уровне модификации ПЭТ происходит критическое изменение вытяжки ПЭТ, так что заготовка ПЭТ контейнера обычной конструкции не может использоваться для изготовления контейнеров. Использование этих ПЭТ сополимеров для формования заготовок обычных ПЭТ контейнеров приводит к получению заготовки, которую нельзя полностью вытянуть, и из которой очень трудно, или даже невозможно, изготовить контейнер. Даже если такой контейнер будет изготовлен, он не будет обладать улучшенными барьерными свойствами, а его физические свойства ухудшатся, так что он не сможет использоваться для упаковки газированных безалкогольных напитков.

Патенты США №№5888598 и 6150450 раскрывают модернизированную заготовку ПЭТ контейнера с утолщенными боковыми стенками, позволяющими компенсировать увеличенный коэффициент вытяжки. Однако для изготовления этой утолщенной заготовки требуются новые формы и, следовательно, дополнительные капиталовложения. Кроме того, изготовление утолщенных заготовок отличается низкой производительностью, поскольку охлаждение и нагревание заготовки с утолщенной стенкой занимает больше времени. К тому же, в ПЭТ, смешанном с полиамидом, таким как нейлон, проявляются желтизна и дымчатость, и он не имеет прозрачности обычного ПЭТ.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение удовлетворяет указанную потребность в контейнерах с улучшенным газовым барьером посредством создания полиэфирного контейнера с улучшенными газобарьерными свойствами, содержащего полиэфирную композицию, имеющую характеристическую вязкость от 0,65 дл/г до 1,0 дл/г и содержащую полиэфир и химически активную добавку, улучшающую газовый барьер. Полиэфир изготавливается с использованием, по меньшей мере, одного первого катализатора поликонденсации, предпочтительно выбранного из группы, содержащей металлы групп 3, 4, 13 и 14 Периодической системы элементов, и содержит каталитический остаток, оставшийся в полиэфире после его формирования. Каталитический остаток содержит, по меньшей мере, часть, по меньшей мере, одного первого катализатора поликонденсации. Благодаря выбору первого катализатора поликонденсации полиэфирный контейнер в соответствии с настоящим изобретением имеет относительно высокий газовый барьер без существенного ухудшения физических свойств. В особенности выбор первого катализатора поликонденсации из групп 3, 4, 13 и 14 Периодической системы элементов ослабляет или предотвращает реакцию химически активной газобарьерной добавки с полиэфиром и, таким образом, уменьшает или предотвращает снижение молекулярного веса полиэфира. Соответственно, полиэфирная композиция сохраняет высокую характеристическую вязкость и проявляет относительно низкий уровень падения характеристической вязкости. В ПЭТ, изготовленных с использованием катализаторов, не входящих в группы 3, 4, 13 и 14, каталитический остаток может катализировать реакцию химически активной барьерной добавки с полиэфиром и вызвать чрезмерное падение характеристической вязкости полиэфира.

Кроме того, в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения выбранный первый катализатор поликонденсации может быть эффективно деактивирован веществом, деактивирующим катализатор,

снижающим химическую активность каталитического остатка по отношению к полиэфиру. Таким образом, настоящее изобретение позволяет химически активной органической добавке, улучшающей газовый барьер, действовать в полиэфирной композиции без интерференции от каталитического остатка.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения полиэфир в полиэфирной композиции содержит сополимер на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ сополимер). В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения полиэфир включает в себя ПЭТ сополимер, содержащий менее 20% модификации компонента двухосновными кислотами и/или менее 10% модификации компонента диолами в расчете на 100 мол. % двукислотного компонента и на 100 мол. % диолового компонента.

Предпочтительно полиэфирная композиция включает в себя полиэфир, содержащий каталитические остатки из металлов групп 3 и 4 Периодической системы элементов, или групп 13 и 14 Периодической системы элементов. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения каталитические остатки содержат титан, алюминий, германий или галлий.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящее изобретение относится к способу улучшения газобарьерных свойств полиэфирной композиции, включающему в себя смешивание полиэфира с химически активной добавкой, улучшающей газовый барьер, для формирования полиэфирной композиции, имеющей характеристическую вязкость от 0,65 дл/г до 1,0 дл/г. Полиэфир изготавливается с использованием, по меньшей мере, одного первого катализатора поликонденсации, выбранного из группы, содержащей металлы группы 3, 4, 13 и 14 Периодической системы элементов. Полиэфирная композиция содержит каталитический остаток, оставшийся в полиэфире после его формирования, и каталитический остаток содержит, по меньшей мере, часть, по меньшей мере, одного первого катализатора поликонденсации. Полиэфирная композиция формуется в контейнер.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения этап смешивания включает в себя также этапы нагревания полиэфира в твердой форме для плавления полиэфира, имеющего свободный объем, добавления к полиэфиру органической добавки, улучшающей газовый барьер, и смешивания органической добавки, улучшающей газовый барьер, с расплавленным полиэфиром при таких условиях, что, по меньшей мере, часть органической добавки, улучшающей газовый барьер, не вступает в реакцию с полиэфиром и располагается в свободном объеме полиэфира.

Кроме того, в соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения, этап формования контейнера включает в себя формование с раздувом и вытяжкой. В соответствии с отдельными вариантами осуществления настоящего изобретения предлагаются полиэфирные контейнеры, такие как ПЭТ контейнеры, с улучшенным газовым барьером и, в особенности, с улучшенным барьером к углекислому газу и кислороду. Это делает контейнеры в соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения особенно подходящими для упаковки газированных безалкогольных напитков, а также напитков и продуктов, чувствительных к кислороду. В соответствии с отдельными вариантами осуществления настоящего изобретения этот улучшенный газовый барьер достигается при сохранении приемлемых физических свойств и прозрачности.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения вещество, деактивирующее катализатор поликонденсации, смешивается с

полиэфирной композицией и снижает химическую активность каталитического остатка.

Другие задачи, признаки и преимущества настоящего изобретения будут понятны из следующего описания, чертежей и формулы изобретения.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

На Фиг.1 схематически представлена система для изготовления ПЭТ контейнера в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения.

На Фиг.2 представлен вертикальный разрез формованной заготовки контейнера, изготовленной в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения.

На Фиг.3 представлен вертикальный разрез контейнера, формованного с раздувом и вытяжкой, изготовленного из заготовки по Фиг.2 в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения.

На Фиг.4 представлен общий вид упакованного напитка, изготовленного в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения.

СВЕДЕНИЯ. ПОДТВЕРЖДАЮЩИЕ ВОЗМОЖНОСТЬ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к полиэфирному контейнеру с улучшенным газовым барьером и способу изготовления такого контейнера. Как подробно описано ниже, в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения предлагается полиэфирный контейнер с улучшенным газовым барьером, оптической прозрачностью и хорошими физическими свойствами.

Настоящее изобретение применимо к любому полиэфиру и пригодно для использования, при котором необходим высокий газовый барьер. Полиэфиры, которые могут использоваться в соответствии с настоящим изобретением, включают в себя ПЭТ сополимеры, полиэтилен нафталат, полиэтилен изофталат и т.п. ПЭТ сополимеры особенно предпочтительны, поскольку они используются для изготовления многих барьерных изделий, таких как пленки и контейнеры. Не исключаящими примерами таких контейнеров являются бутылки, цилиндрические емкости, бутылки в форме графина, охладители и т.п.

ПЭТ сополимеры, пригодные для использования в соответствии с настоящим изобретением, содержат диоловый компонент, имеющий повторяющиеся элементарные звенья из этиленгликоля, и двукислотный компонент, имеющий повторяющиеся звенья из терефталевой кислоты. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения ПЭТ предпочтительно включает в себя ПЭТ сополимер, содержащий менее 20% компонента, модифицированного двухосновными кислотами, и/или менее 10% компонента, модифицированного диолами в расчете на 100 мол. % двукислотного компонента и на 100 мол. % диолового компонента. Такие ПЭТ сополимеры хорошо известны.

В соответствии с настоящим изобретением органические добавки, улучшающие газовый барьер, выбираются в зависимости от их сродства к соответствующему полиэфиру, такому как ПЭТ сополимер, и склонности не вступать в реакцию с соответствующим полиэфиром. Полиэфиры, включая ПЭТ сополимеры, имеют свободный объем между полимерными цепочками. Как известно специалистам, размер свободного объема в полиэфирах, таких как ПЭТ сополимеры, определяет их барьер к молекулам газа. Чем меньше свободный объем, тем меньше диффузия газа и тем выше барьер к молекулам газа. Следовательно, эффективные добавки должны иметь хорошее сродство к полиэфирам. Сродство добавки к соответствующему полиэфиру

должно быть достаточно близким, чтобы добавка могла быть плотно внедрена между полимерными цепочками, чтобы заполнить свободный объем при смешивании добавки с полиэфиром, например, в процессе формования полиэфира из расплава. Предпочтительно эффективные добавки, заполняющие свободный объем полиэфира, также действуют как антипластификаторы, ограничивающие подвижность полимерной цепочки, уменьшающие диффузию и, таким образом, проникание газовых молекул.

Предпочтительно органическая добавка, улучшающая газовый барьер, по меньшей мере, частично располагается в свободном объеме полиэфира между полиэфирными цепочками и затвердевает в свободном объеме, когда смесь охлаждается при комнатной температуре после формования из расплава. Если сродство добавки слишком низкое, она не может рассеяться в полиэфире на молекулярном уровне и заполнить свободный объем полиэфира. Добавки с низким сродством могут, на самом деле, разделить полиэфирные цепочки и действовать как пластификатор, увеличивая свободный объем и повышая газопроницаемость полиэфира, а также приводя к недостаточной оптической прозрачности изготавливаемых изделий.

Органические соединения, структурно сходные с соответствующим полиэфиром, обычно имеют хорошее сродство к полиэфиру. В соответствии с настоящим изобретением органические добавки, улучшающие газовый барьер, предпочтительно имеют один или более молекулярных структурных компонентов, общих с соответствующим полиэфиром, к которому они добавляются. Например, если полиэфир содержит алкильные, фенильные или нафтильные группы, органические добавки со сродством к полиэфиру должны так же иметь некоторые из этих молекулярных структурных компонентов.

Сродство органического соединения, которое предположительно рассматривается как улучшающее барьер, можно прогнозировать на основании схожести параметра растворимости предполагаемой добавки с параметром растворимости полиэфира. Чем ближе параметры растворимости предполагаемой добавки и полиэфира, тем выше сродство и дисперсия предполагаемой добавки в полиэфире на молекулярном уровне для заполнения свободного объема и увеличения газового барьера полиэфира. Специалисты могут подсчитать параметр растворимости соединений, используя правила присоединения группы, такие как в способе Хоя, описанном в работе Krevelen D.W. Van, Properties of Polymers, published Elsevier, 3rd completely revised edition, 1990.

В соответствии с настоящим изобретением параметр растворимости органической добавки, улучшающей газовый барьер, не более чем на 20% меньше или больше, чем параметр растворимости полиэфира. Предпочтительно параметр растворимости вещества органической добавки, улучшающей газовый барьер, не более чем на 15% меньше или больше, чем параметр растворимости полиэфира, и более предпочтительно параметр растворимости органической добавки, улучшающей газовый барьер, не более чем на 10% меньше или больше, чем параметр растворимости полиэфира.

Таким образом, в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения соответствующий способ улучшения газобарьерных свойств полиэфирной композиции включает в себя смешивание полиэфира с химически активной добавкой, улучшающей газовый барьер, для формирования полиэфирной композиции, имеющей характеристическую вязкость от 0,65 дл/г до 1,0 дл/г. Полиэфир изготавливается с использованием, по меньшей мере, одного первого катализатора поликонденсации, выбранного из группы, содержащей металлы групп 3, 4, 13 и 14

периодической системы элементов. Полиэфирная композиция содержит каталитический остаток, оставшийся в полиэфире после его формирования, а каталитический остаток содержит, по меньшей мере, часть, по меньшей мере, одного первого катализатора поликонденсации. В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения каталитический остаток присутствует в полиэфирной композиции в количестве только до 250 частей на миллион (ppm), и предпочтительно меньше. Полиэфирная композиция формируется в контейнер.

При использовании этого способа соответствующие химически активные органические добавки, улучшающие газовый барьер, для использования с ПЭТ сополимерами в соответствии с настоящим изобретением включают в себя добавки, принадлежащие к группам, описываемым как эфиры, диэфиры, амиды, диамины, полиамиды, имиды, диимиды, полиимиды, неуглеродные эфиры, неуглеродные диэфиры, неуглеродные полиэфиры, такие как фосфатные эфиры или серноокислые эфиры, алкоголи, диалкоголи, полиалкоголи, включающие в себя фенолы и соединения фенольного типа, и соединения, вступающие в реакцию с разрывом цикла, такие как циклические эфиры, циклические амиды, ангидриды и эпоксиды.

Особенно предпочтительные химически активные органические добавки, улучшающие газовый барьер, для использования с ПЭТ сополимерами в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения включают в себя добавки, имеющие химическую формулу $R_1OOC-AR-COOR_2$, где AR выбирается из группы, состоящий из фенилена и нафталена, и R1 и R2 выбираются из группы, состоящей из C1-C6 алкильных групп, фенильной группы и нафтильной группы. В этом случае под химически активными добавками, улучшающими газовый барьер, подразумеваются добавки, приводящие к значительно большей потере характеристической вязкости, чем обычно происходит в результате разбавляющего действия добавки, когда добавки сочетаются с ПЭТ сополимером, изготовленным с использованием обычного катализатора поликонденсации, такого как сурьма. В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения, R1 и R2 выбираются из группы, состоящей из C1-C6 алкильных групп, фенильной группы и нафтильной группы. В соответствии с частным вариантом осуществления настоящего изобретения соответствующие органические добавки, улучшающие газовый барьер для ПЭТ сополимеров, выбираются из группы, состоящей из диметилтерефталата, диметил изофталата, 2,6-метилнафталата, диэтил-терефталата и диэтилизифталата.

Органическая добавка, улучшающая газовый барьер, и полиэфир могут подвергаться реакции переэтерификации, в результате чего возникают проблемы с использованием контейнера, такие как снижение характеристической вязкости полиэфирной композиции до неприемлемых уровней, как указано выше. Один из способов решения этой проблемы состоит в деактивации всякого остаточного катализатора поликонденсации в полиэфире. Полагают, что реакция переэтерификации в ПЭТ сополимере катализируется остаточным катализатором поликонденсации. Один из способов деактивации этих катализаторов состоит в добавлении деактивирующих катализатор соединений, таких как фосфорсодержащие соединения, к полиэфирной композиции. После деактивации катализаторы не катализируют реакцию переэтерификации, и такая реакция замедляется в процессе формования из расплава полиэфира, такого как ПЭТ сополимер, и смешивания с улучшающей газовый барьер добавкой. Фосфорсодержащие соединения включают в себя и органические, и неорганические соединения. Неограничивающими примерами

таких соединений являются фосфорная кислота, полифосфорная кислота и трис(2,4-ди-1-бутилфенил) фосфит, трис монононилфенил фосфит. Эти добавки обычно добавляются к полимерной композиции в количествах менее 2000 частей на миллион. Однако степень этой деактивации недостаточна для того, чтобы избежать деструкции полиэфирной композиции в результате реакции с органическими добавками, улучшающими газовый барьер, если определенные катализаторы поликонденсации используются в формировании полиэфирной композиции посредством реакции поликонденсации.

В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения полиэфирная композиция содержит второй катализатор поликонденсации, выбранный из группы, состоящей из кобальта, сурьмы, цинка, марганца, магния, цезия, кальция и кадмия. Второй катализатор поликонденсации присутствует в полиэфирной композиции в количестве только до 3 частей на миллион полиэфирной композиции, поскольку такие катализаторы имеют тенденцию снижать характеристическую вязкость полиэфирной композиции. В частности, химическая активность таких традиционных катализаторов поликонденсации, как кобальт, сурьма, цинк, марганец, магний, цезий, кальций и кадмий, не снижается до степени, необходимой, чтобы сделать использование фосфорсодержащих деактивирующих веществ жизнеспособной альтернативой по сравнению со значительным уменьшением содержания металлических каталитических остатков, содержащих кобальт, сурьму, цинк, марганец, магний, цезий, кальций или кадмий, или их уничтожением.

Реакция между улучшающей газовый барьер органической добавкой и полиэфирной композицией может снизить характеристическую вязкость полиэфирной композиции и, в результате, заготовки контейнера. Как указано выше, ПЭТ со значительно сниженной характеристической вязкостью не может использоваться для формования с раздувом контейнеров, таких как контейнеры для напитков, поскольку из ПЭТ с пониженной характеристической вязкостью формуруются контейнеры с низкими механическими характеристиками, такими как ползучесть, ударная прочность и т.п. Кроме того, ПЭТ контейнеры, сформованные из ПЭТ с пониженной характеристической вязкостью, имеют низкую стойкость к растрескиванию под воздействием напряжений при использовании для газированных безалкогольных напитков. Для изготовления заготовок контейнеров и контейнеров с адекватными физическими свойствами и характеристической вязкостью, достаточной для эффективного формования заготовок и формования с раздувом контейнеров из таких заготовок, предпочтительны полиэфирные композиции, имеющие характеристическую вязкость, по меньшей мере, 0,65, более предпочтительно от приблизительно 0,65 до приблизительно 1,0 и наиболее предпочтительно от приблизительно 0,70 до приблизительно 0,86. Все значения характеристической вязкости приведены здесь в дл/г и измерены в соответствии со стандартом ASTM D4603-96, согласно которому характеристическая вязкость полимеров на основе ПЭТ измеряется при 30°C с концентрацией 0,5 мас.% в 60/40% (по массе) растворе фенол/1,1,2,2-тетрахлорэтан. Как указано выше, полиэфир, включающий в себя остаточные катализаторы с минимальным содержанием кобальта, сурьмы, цинка, марганца, магния, цезия, кальция и кадмия, или с их отсутствием, существенно уменьшает снижение характеристической вязкости. Предпочтительно общее содержание кобальта, сурьмы, цинка, марганца, магния, цезия, кальция и кадмия составляет менее 3 частей на миллион.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения соответствующие улучшающие газовый барьер органические добавки для ПЭТ

полимеров и сополимеров смешиваются с полиэфиром, содержащим металлические каталитические остатки на основе титана и алюминия и не имеющим остатков, содержащих кобальт, сурьму, цинк, марганец, магний, цезий, кальций или кадмий. О других пригодных органических добавках, улучшающих газовый барьер, для ПЭТ сополимеров и других полиэфиров специалисты узнают из настоящего описания.

Таким образом, выбор катализатора в изготовлении полиэфира позволяет осуществить настоящее изобретение. Катализаторы на основе титана и алюминия показывают превосходные результаты в смысле минимизации потери характеристической вязкости в результате реакции с химически активной добавкой, улучшающей газовый барьер, тогда как полимерные смолы, использующие катализаторы, сокатализаторы или добавки на основе кобальта, сурьмы, цинка, марганца, магния, цезия, кальция и кадмия мало влияют на снижение потери характеристической вязкости. При использовании марганцевых и кобальтовых сокатализаторов деактивирующее или связывающее соединение, такое как полифосфорная кислота или другие фосфорные соединения, обычно добавляются для предотвращения деполимеризации на втором этапе изготовления полимера. Однако приведенные ниже примеры показывают, что такие деактивирующие соединения не могут деактивировать марганец или кобальт до степени, необходимой для практического использования химически активных органических добавок, улучшающих газовый барьер. Как указано выше, дополнительные каталитически активные металлы для изготовления ПЭТ полимера, который может использоваться в соответствии с настоящим изобретением, относятся к группам 3 и 4 Периодической системы элементов, а также к группам 13 и 14. Периодичность элементов в современной Периодической системе предполагает, что вещества, относящиеся к одной группе, имеют сходную химическую активность. Таким образом, цирконий и гафний могут использоваться как аналоги титановых катализаторов, а галлий, индий и таллий могут использоваться в качестве аналогов алюминия. Германий, олово и свинец из группы 14 также должны иметь химическую активность, позволяющую использовать их в соответствии с настоящим изобретением.

Вещество, деактивирующее катализатор поликонденсации, может по потребности (необязательно) добавляться в полиэфирную композицию в количестве, достаточном для деактивации остатка катализатора поликонденсации в полиэфирной композиции, так чтобы химически активная органическая добавка, улучшающая газовый барьер, могла в достаточной степени улучшить газобарьерные свойства полиэфирной композиции и готового полиэфирного контейнера. В соответствии с настоящим изобретением вещество, деактивирующее остаток катализатора поликонденсации, содержится в полиэфирной композиции в количестве от 10 до 500 частей на миллион по массе полиэфирной композиции, и предпочтительно содержится в полиэфирной композиции в количестве от 100 до 500 частей на миллион по массе полиэфирной композиции.

Таким же образом вещество органической добавки, улучшающей газовый барьер, добавляется в полиэфирную композицию в количестве, достаточном для улучшения газобарьерных свойств полиэфира. В соответствии с одним из вариантов настоящего изобретения полиэфир содержится в количестве от 99,99% до 90% по массе полиэфирной композиции, а органическая добавка, улучшающая газовый барьер, содержится в полиэфирной композиции в количестве от 0,01% до приблизительно 10% по массе полиэфирной композиции. В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения ПЭТ сополимер содержится в полиэфирной

композиции в количестве от 99,99% до приблизительно 95% по массе полиэфирной композиции, а добавка содержится в полиэфирной композиции в количестве от приблизительно 0,01% до приблизительно 5% по массе полиэфирной композиции. В соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения ПЭТ сополимер содержится в полиэфирной композиции в количестве от

приблизительно 97% до приблизительно 95% по массе полиэфирной композиции, а добавка содержится в полиэфирной композиции в количестве от приблизительно 3% до приблизительно 5% по массе полиэфирной композиции.

В соответствии с различными вариантами осуществления настоящего изобретения органическая добавка, улучшающая газовый барьер, и вещество, деактивирующее катализатор поликонденсации, объединяются с полиэфирной композицией посредством смешивания полиэфира, содержащего каталитический остаток, и вещества органической добавки, улучшающей газовый барьер, и вещества, деактивирующего катализатор поликонденсации, в условиях формования из расплава, включающего в себя нагревание полиэфира в твердой форме для плавления полиэфира, добавление органической добавки, улучшающей газовый барьер, и вещества, деактивирующего катализатор поликонденсации, к полиэфирной композиции, и смешивание органической добавки, улучшающей газовый барьер, и вещества, деактивирующего катализатор поликонденсации, с расплавленным полиэфиром при таких условиях, что, по меньшей мере, часть органической добавки, улучшающей газовый барьер, не вступает в реакцию с полиэфиром и располагается в свободном объеме полиэфира. Формование из расплава ПЭТ сополимеров осуществляется при температурах, например, от приблизительно 270°C до приблизительно 300°C. В соответствии с приведенными вариантами осуществления настоящего изобретения смесь органической добавки, улучшающей газовый барьер, и полиэфира выдерживается при температурах формования из расплава менее пяти минут, и предпочтительно - от приблизительно одной до трех минут. За это время осуществляется соответствующее смешивание компонентов, но не происходит избыточной реакции между органической добавкой, улучшающей газовый барьер, и полиэфиром.

Поскольку механизмом улучшения барьера является заполнение свободного объема полиэфира, как только добавка, улучшающая барьер, внедряется в полиэфирную цепочку в результате химической реакции, она уже не может свободно передвигаться для заполнения свободного объема полиэфира, и ее эффективность в улучшении газового барьера уменьшается. Таким образом, в процессе формования из расплава полиэфира, такого как ПЭТ сополимер, и органической добавки, улучшающей газовый барьер, температура расплава и длительность цикла предпочтительно минимизируются, чтобы минимизировать возможность протекания реакции между полиэфиром и добавкой. Низкая температура плавления и короткая длительность цикла уже применялись в литьевом формовании для уменьшения деградации ПЭТ сополимеров и сбережения энергии в процессе производства. Обычная температура формования ПЭТ сополимера из расплава составляет от 270°C до 300°C, а продолжительность плавления обычно составляет меньше двух минут. Для ослабления реакции между органической добавкой, улучшающей газовый барьер, и ПЭТ сополимером, литьевое формование предпочтительно осуществляется при наименьшей возможной температуре и наименьшей продолжительности цикла.

Как сказано выше, полиэфирная композиция в соответствии с настоящим изобретением используется для изготовления контейнеров в тех случаях, когда

необходим улучшенный газовый барьер. Коротко говоря, такие контейнеры изготавливаются посредством формования указанных полиэфирных композиций в желаемые контейнеры обычными способами, такими как формование из расплава. Соответствующие процессы формования из расплава включают в себя, но не исключительно, литьевое формование, экструзию, термическое формование и формование прессованием. Особенно предпочтительным способом изготовления контейнеров согласно настоящему изобретению является формование с раздувом и вытяжкой.

На Фиг.1 представлена система 10 в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения для изготовления жесткой заготовки 12 контейнера (Фиг.2) и жесткого контейнера 14 (Фиг.3) из этой заготовки. Как показано на Фиг.1, твердые гранулы 20 ПЭТ сополимера, органическая добавка, улучшающая газовый барьер, такая как диметилтерефталат (DMT) 22, и, необязательно, вещество, деактивирующее катализатор, добавляют в подающее устройство или питатель 24, подающий компоненты в плавильный экструдер 26, в котором компоненты расплавляются и смешиваются. Затем плавильный экструдер 26 экструдировывает расплавленную смесь ПЭТ сополимера, органической добавки, улучшающей газовый барьер, и, необязательно, вещества, деактивирующего катализатор, в устройство 28 литьевого формования для формования заготовки 12. Заготовка охлаждается и удаляется из устройства 28 литьевого формования и подается в устройство 30 формования с раздувом и вытяжкой, которое формует с раздувом и вытяжкой заготовку 12 в готовый жесткий контейнер 14.

Как указано выше, продолжительность плавления при изготовлении заготовки предпочтительно менее пяти минут и более предпочтительно от приблизительно одной до приблизительно трех минут. Температуры плавления составляют предпочтительно от 270°C до приблизительно 300°C и более предпочтительно от приблизительно 270°C до приблизительно 290°C. Время плавления начинается, когда ПЭТ сополимер, вещество, деактивирующее катализатор, и органическая добавка, улучшающая газовый барьер, поступают в плавильный экструдер 26 и начинают плавиться, и кончается после впрыска расплавленной смеси в форму для литья под давлением для формования заготовки 12.

Как хорошо известно специалистам, контейнеры могут изготавливаться формованием с раздувом заготовки контейнера. Примеры соответствующих конструкций заготовки и контейнера раскрыты в патенте США №5888598.

На Фиг.2 представлена заготовка 12 полиэфирного контейнера. Заготовка 12 изготовлена литьем под давлением полимера на основе ПЭТ и содержит резьбовой венчик 112, заканчивающийся на нижнем конце укупорочным фланцем 114. Под укупорочным фланцем 114 имеется в основном цилиндрическая часть 116, заканчивающаяся частью 118 с постепенно увеличивающимся наружным диаметром, обеспечивающим увеличение толщины стенки. Под частью 118 имеется вытянутое тулово 120.

Заготовка 12, представленная на Фиг.2, формуется с раздувом и вытяжкой для получения контейнера 14, представленного на Фиг.3 и 4. Контейнер 14 имеет корпус 124, содержащий резьбовой венчик 126, определяющий входное отверстие 128, укупорочный фланец 130 под резьбовым венчиком, конусообразную часть 132, отходящую от укупорочного фланца, тулово 134, проходящее под конусообразной частью, и основание 136 в нижней части контейнера. Контейнер 22 соответственно используется для изготовления упакованного напитка 138, как показано на Фиг.4.

Упакованный напиток 138 включает в себя напиток, такой как газированный безалкогольный напиток, помещенный в контейнер 14, и колпачок 140, укупоривающий отверстие 128 контейнера.

Заготовка 12, контейнер 14 и упакованный напиток 138 являются только примерами использования заготовки согласно настоящему изобретению. Следует понимать, что устройство и процесс согласно настоящему изобретению могут использоваться для изготовления заготовок и контейнеров различной конфигурации.

Настоящее изобретение описано выше и далее проиллюстрировано при помощи примеров, которые не должны рассматриваться, как ограничивающие каким-либо образом область настоящего изобретения. Напротив, следует понимать, что могут существовать другие различные варианты осуществления, модификации и эквиваленты, не выходящие за рамки настоящего изобретения и прилагаемой формулы, к которым после прочтения настоящего описания могут обращаться специалисты.

Пример 1

Экспериментальный ПЭТ полимер был изготовлен с использованием титанового катализатора. Полимер не содержал сурьмы, кобальта, цинка или марганца. ПЭТ сополимер высушивался в ночное время при температуре 140°C в вакуумной печи для достижения уровня влажности менее 50 частей на миллион. Добавки высушивались в вакуумной печи при температуре 100°C в течение 2 часов для удаления поверхностной влаги. ПЭТ сополимер и диметилтерефталат (DMT) или диметилизофталат (DMI) при уровнях загрузки 3 мас.% смешивались и затем формовались под давлением в установке лабораторного масштаба для литья под давлением фирмы «Арбург» для изготовления заготовки весом 24,5 г, предназначенной для контейнера объемом 500 мл. Затем заготовки формовались с раздувом при помощи выдувной формовочной машины Sidel SBO 2/3 для изготовления приемлемых бутылок объемом 500 мл. Скорость утечки кислорода из бутылок измерялась с использованием лабораторного инструмента Мосоп 2/60 при температуре 22,2°C и относительной влажности 50% с 99%N₂/1%H₂ интенсивностью продувки 10 мл/мин. Результаты представлены в Таблице 1. Кроме того, в этой таблице представлены значения характеристической вязкости заготовки, измеренные в соответствии со стандартом ASTM D 4603-96 при 30°C с концентрацией 0,5 мас.% в 60/40% (по массе) растворе фенол/1,1,2,2-тетрахлорэтан. И диметилтерефталат, и диметилизофталат имеют приемлемую характеристическую вязкость для полиэфирных композиций, содержащих полиэфир, имеющий титановый каталитический остаток.

Таблица 1				
Барьерные добавки	Барьерная добавка CAS №	Скорость утечки кислорода (см ³ /упак/день)	Показатель улучшения барьера (BIF)	Характеристическая вязкость, измеренная на заготовках
Контрольный ПЭТ		0,046	1,00	0,75
3% диметилтерефталат	120-61-6	0,034	1,35	0,72
3% диметилизофталат	1459-93-4	0,030	1,53	0,74

Пример 2

Коммерчески доступный бутылочный ПЭТ сополимер, изготовленный компанией Eastman Chemical, Kingsport, TN, с менее 3 мол. % циклогександиметаноловой модификации к диолу, использовался в качестве контрольного образца. ПЭТ сополимер высушивался в ночное время при температуре 140°C в вакуумной печи для достижения уровня влажности менее 50

частей на миллион. Добавки высушивались в вакуумной печи при температуре 100°C в течение 2 часов для удаления поверхностной влаги. ПЭТ сополимер и добавка при уровнях загрузки 5 мас.% смешивались и затем формовались под давлением в установке лабораторного масштаба для литья под давлением фирмы «Арбург» для изготовления заготовки весом 26,5 г. Затем заготовки формовались с раздувом при помощи выдувной формовочной машины Sidel SBO 2/3 для изготовления приемлемых бутылок объемом 600 мл. Затем барьерные характеристики бутылок были измерены при помощи инструмента инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) в соответствии со способом, раскрытым в патенте США №5473161. В Таблице 2 представлены значения срока хранения в неделях. Чем больше срок хранения, тем лучше барьер. Повышение срока хранения на 20% или более рассматривается, как эффективное. Срок хранения контейнера определяется временем, в течение которого упаковка удерживает CO₂ при контролируемых условиях при температуре 22°C и относительной влажности 50%. Значения приведены для потери CO₂ 17,5% для бутылок, содержащих углекислый газ при давлении, эквивалентном четырем объемам CO₂ на один объем воды, и измерены с использованием инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR). Значения увеличения срока хранения рассчитаны из отношения бутылки с добавкой к бутылке из такого же полимера без добавки.

Таблица 2			
Барьерная добавка	Барьерная добавка, CAS №	Срок хранения, недели	Увеличение срока хранения, %
Контрольный ПЭТ Eastman		8,7	0
5% диметилтерефталат (DMT)	120-61-6	11,1	27,6
5% диметилизофталат (DMI)	1459-93-4	13,7	57,5
5% диэтилфталат (DEP)	84-66-2	10,7	23
5% дифенилфталат (DPP)	84-62-8	10,7	23

Как показано в Таблице 2, добавление улучшающих газовый барьер добавок было эффективно при уровне загрузки 5 мас.%. Кроме того, чем ближе параметры растворимости добавки и ПЭТ, тем лучше газобарьерные свойства, как было указано выше.

В патенте США №6150454 описывается композиция ПЭТ/ПЭИ (полиэтиленизофталат) с улучшенными барьерными характеристиками по сравнению с обычным бутылочным ПЭТ. При использовании номинального уровня загрузки PIA 10 мол. % было получено максимальное увеличение срока хранения 25% по CO₂. В вышеприведенном примере уровень загрузки 5 мас.% диметилизофталата переводится в номинальный уровень загрузки PIA 5,67 мол. %, если весь диметилизофталат вступает в реакцию и внедряется в цепочку ПЭТ, что значительно ниже номинального уровня загрузки 10 мол. %, о котором сообщается в патенте США №6150454. Снижение уровня загрузки в нашем примере приводит к увеличению срока хранения на 57,5%, по сравнению с 25% увеличения срока хранения, полученного при номинальном уровне загрузки 10 мол. % PIA, внедренного в ПЭТ цепочку, как описано в патенте США №6150454. Эти результаты показывают, что улучшение газового барьера от использования диметилизофталата происходит не за счет доли диметилизофталата, внедренной в ПЭТ цепочку, как в патенте США №6150454, но скорее за счет уменьшения свободного объема и антипластификации.

Пример 3

Чтобы показать влияние выбора катализатора на характеристическую вязкость

полимерной композиции, несколько различных полимерных смол были подвергнуты химическому анализу на содержание металлов, чтобы убедиться в том, что в них отсутствуют остатки кобальта, сурьмы, цинка, марганца, магния, цезия, кальция и кадмия. Катализатор и концентрация металлических остатков представлены в Таблице 3.

Таблица 3

Концентрация, частей на миллион (мкг/г)	Wellman T1818	Zimmer CC3	8006 M & G	CB12 Vordian	Mitsui C135	Toyobo SB-PET	Toyobo GS-IPET	1101E Invista	Blank
Li	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,14	0,61	0,79	0,31	0,83	0,34	0,15	0,10	0,32
Al	0,20	1,00	1,50	0,28	13,00	0,41	17,00	0,23	0,47
Ca	0,00	0,00	1,20	2,30	13,00	0,00	0,87	0,00	1,80
Ti	28,00	21,00	1,80	0,30	63,00	0,26	0,46	0,13	0,28
Mn	0,29	0,52	0,84	0,13	0,50	0,05	0,05	0,18	0,06
Co	25,00	0,52	0,26	1,10	0,35	0,06	0,06	35,00	0,34
Zn	0,11	0,29	0,93	1,50	0,97	0,13	0,38	0,15	0,94
Sb	0,94	0,36	210,00	200,00	0,30	220,00	0,11	210,00	0,01
Fe	0,21	1,40	19,00	0,39	1,40	0,46	0,40	0,36	2,20

В следующих полимерах в основном отсутствовал кобальт, сурьма, цинк, марганец, магний, цезий, кальций и кадмий: Zimmer CC3, Mitsui C135, Toyobo GS-IPET.

Полимеры, представленные в Таблице 3, соединялись с диметилизофталатом и/или диметилтерефталатом так же, как это описано в Примере 1, и была измерена характеристическая вязкость заготовки или экструдата. Некоторые образцы были смешаны с различными фосфорными деактивирующими или связывающими соединениями для демонстрации бесполезности введения деактивирующих соединений. Результаты измерения характеристической вязкости приведены в Таблице 4.

Таблица 4				
Полимер	Добавка	Уровень	Характеристическая вязкость	Δ характеристической вязкости
Invista 1101E	-	Контрольный	0,802	0
	DMT	3%	0,677	0,125
	DMT	5%	0,546	0,256
	DMI	3%	0,701	0,101
	DMI	5%	0,610	0,192
	DMT/Ultrinox 626 ¹	5%/0,5%	0,563	0,239
	DMI/ Ultrinox 626 ¹	5%/0,5%	0,707	0,095
	DMT/PPA ²	5%/30 ppm	0,494	0,308
	DMI/PPA ²	5%/30 ppm	0,641	0,161
Vordian CB12	-	Контрольный	0,76	0
	DMT/Clariant CE ³	3%/0,5%	0,72	0,040
	DMI/Clariant CE ³	3%/0,5%	0,71	0,050
	DMI	3%	0,69	0,07

5	Zimmer CC3	-	Контрольный	0,75	0
		DMT	3%	0,72	0,03
		DMI	3%	0,74	0,01
		DMT/CDPO ⁴	3%/500 ppm	0,72	0,03
		DMI/CDPO ⁴	3%/500 ppm	0,74	0,01
10	Mitsui	-	Контрольный	0,73	0
		DMT	3%	0,63	0,10
		DMI	3%	0,65	0,08
	M & G 8006	-	Контрольный	0,75	0
		DMT	3%	0,59	0,16
15		DMI	3%	0,66	0,09
	WellmanTi818	-	Контрольный	0,73	0
		DMT	3%	0,51	0,22
		DMI	3%	0,61	0,12
	Toyobo GS-IPET	-	Контрольный	0,82	0
20		DMI	3%	0,77	0,05
	Futura	-	Контрольный	0,79	0
		DMI	3%	0,80	-0,01
		DMI/ Ultranox 626	3%/0,2%	0,80	-0,01
	¹ Ultranox 626 - фосфорное соединение, добавляемое для удаления избыточных каталитических остатков переходных металлов. ² PPA - полифосфорная кислота; также удаляет избыточные каталитические остатки переходных металлов. ³ Удлинитель цепей («СЕ») ⁴ CDPO - также поглотитель металлов на основе фосфора.				

Разница в характеристической вязкости полимера Zimmer, Toyobo GS-IPET и полимера Futura соответствует предпочтительным вариантам осуществления настоящего изобретения. Использование деактивирующих соединений было недостаточным для того, чтобы расширить границы технологии для включения кобальта, сурьмы, цинка, марганца, магния, цезия, кальция и кадмия. Газовый барьер к кислороду и углекислому газу для полимеров Zimmer и Toyobo GS-IPET представлен в Таблице 5.

Таблица 5					
Полимер	Добавка	Уровень	CO ₂ BIF ¹	O ₂ BIF ¹	BIF для данного полимера ²
Zimmer CC3	DMT	3%	-	1,35	1,30 (O ₂)
Zimmer CC3	DMI	3%	-	1,54	1,49(O ₂)
Toyobo GS-IPET	DMI	3%	1,27	-	1,47 (CO ₂)
¹ BiF измеряется в сравнении с одинаковыми базовыми полимерами. ² Zimmer CC3 сравнивался с полимером Invista 1101E, и Toyobo GS-IPET сравнивался с полимером Vordian CB12.					

Следует понимать, что все указанное относится к конкретным вариантам осуществления настоящего изобретения, и возможны различные изменения в рамках настоящего изобретения, определенных прилагаемой формулой.

Формула изобретения

1. Контейнер, содержащий полиэфирную композицию, включающую: полиэфир, изготовленный с использованием, по меньшей мере, одного первого катализатора поликонденсации, выбранного из группы, содержащей металлы групп 3, 4, 13 и 14 Периодической системы элементов, и содержащий каталитический остаток, оставшийся в полиэфире после его формирования, причем каталитический остаток содержит, по меньшей мере, часть, по меньшей мере, одного первого катализатора поликонденсации; и химически активную органическую добавку, улучшающую газовый барьер, в

количестве, достаточном для улучшения газобарьерных свойств полиэфира, причем органическая добавка, улучшающая газовый барьер, представляет собой соединение, имеющее химическую формулу $R_1OOC-AR-COOR_2$, где AR выбран из группы, состоящей из фенилена и нафтадена, и R_1 и R_2 выбраны из группы, состоящей из C_1 - C_{10} алкильных групп, фенильной группы и нафтильной группы;

причем полиэфирная композиция имеет характеристическую вязкость от 0,65 дл/г до 1,0 дл/г.

2. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что полиэфирная композиция имеет характеристическую вязкость от приблизительно 0,70 дл/г до приблизительно 0,86 дл/г.

3. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что полиэфирная композиция имеет характеристическую вязкость от приблизительно 0,75 дл/г до приблизительно 0,86 дл/г.

4. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что, по меньшей мере, один первый катализатор конденсации выбран из группы, содержащей титан, алюминий, германий и галлий.

5. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что он дополнительно содержит второй катализатор поликонденсации, выбранный из группы, содержащей кобальт, сурьму, цинк, марганец, магний, цезий, кальций и кадмий, причем второй катализатор поликонденсации присутствует в полиэфирной композиции в количестве до 3 частей на миллион частей полиэфира.

6. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что полиэфир имеет первый параметр растворимости и свободный объем, а органическая добавка, улучшающая газовый барьер, имеет второй параметр растворимости, причем, по меньшей мере, часть добавки не вступает в реакцию с полиэфиром и располагается в свободном объеме полиэфира, и второй параметр растворимости не больше, чем на 20% меньше или больше первого параметра растворимости.

7. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что полиэфир присутствует в полиэфирной композиции в количестве от приблизительно 99,99% до приблизительно 90% по массе полиэфирной композиции, а органическая добавка, улучшающая газовый барьер, присутствует в полиэфирной композиции в количестве от приблизительно 0,01% до 10% по массе полиэфирной композиции.

8. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что полиэфир содержит сополимер на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ сополимер).

9. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что полиэфир содержит сополимер на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ сополимер), содержащий менее 20% модификации компонента двухосновными кислотами и/или менее 10% модификации компонента диолами в расчете на 100 мол.% двуокислотного компонента и на 100 мол.% диолового компонента.

10. Контейнер по п.9, отличающийся тем, что органическая добавка, улучшающая газовый барьер, представляет собой соединение, имеющее химическую формулу $R_1OOC-AR-COOR_2$, причем AR выбран из группы, содержащей фенилен и нафтаден, и R_1 и R_2 выбраны из группы, содержащей C_1 - C_6 алкильные группы, фенильную группу и нафтильную группу.

11. Контейнер по п.9, отличающийся тем, что органическая добавка, улучшающая газовый барьер, представляет собой соединение, выбираемое из группы, содержащей диметилтерефталат, диметилизофталат, 2,6-диметилнафтадат, диэтилтерефталат и диэтилизофталат.

12. Контейнер по п.9, отличающийся тем, что ПЭТ сополимер присутствует в полиэфирной композиции в количестве от приблизительно 99,99% до

приблизительно 90% по массе полиэфирной композиции, а органическая добавка, улучшающая газовый барьер, присутствует в полиэфирной композиции в количестве от приблизительно 0,01% до приблизительно 10% по массе полиэфирной композиции.

5 13. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что полиэфирная композиция дополнительно содержит соединение, деактивирующее катализатор поликонденсации, для снижения химической активности каталитического остатка по отношению к полиэфиру.

10 14. Контейнер по п.13, отличающийся тем, что соединение, деактивирующее катализатор поликонденсации, присутствует в полиэфирной композиции в количестве от приблизительно 50 частей на миллион до приблизительно 500 частей на миллион.

15 15. Контейнер по п.1, отличающийся тем, что представляет собой жесткий контейнер, формованный с раздувом и вытяжкой, содержащий основание, открытый венчик и тулово, проходящее от основания до открытого венчика.

16. Контейнер по п.15, отличающийся тем, что он пригоден для изготовления упакованного напитка.

20

25

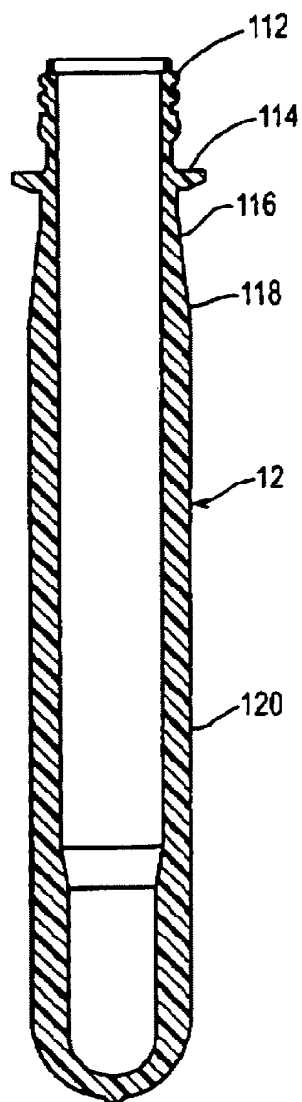
30

35

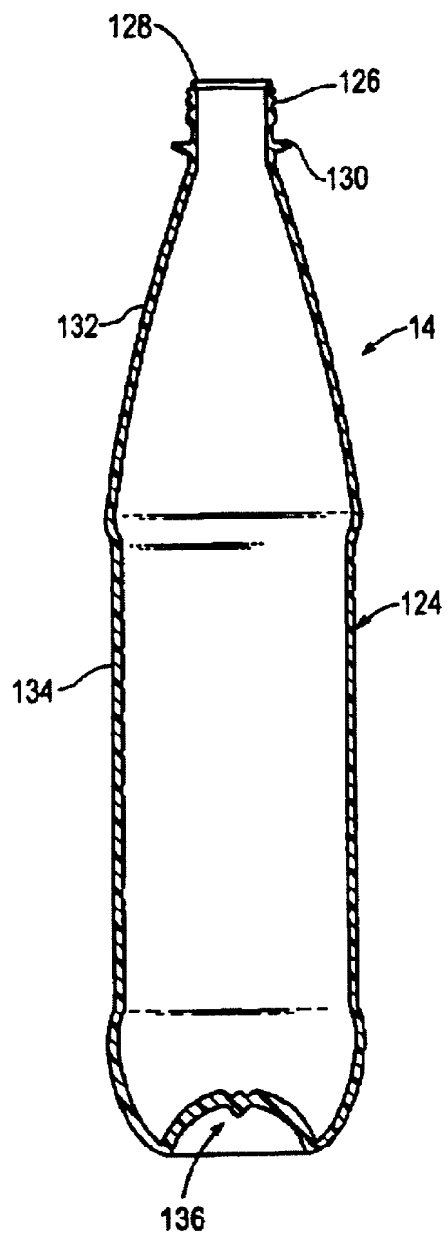
40

45

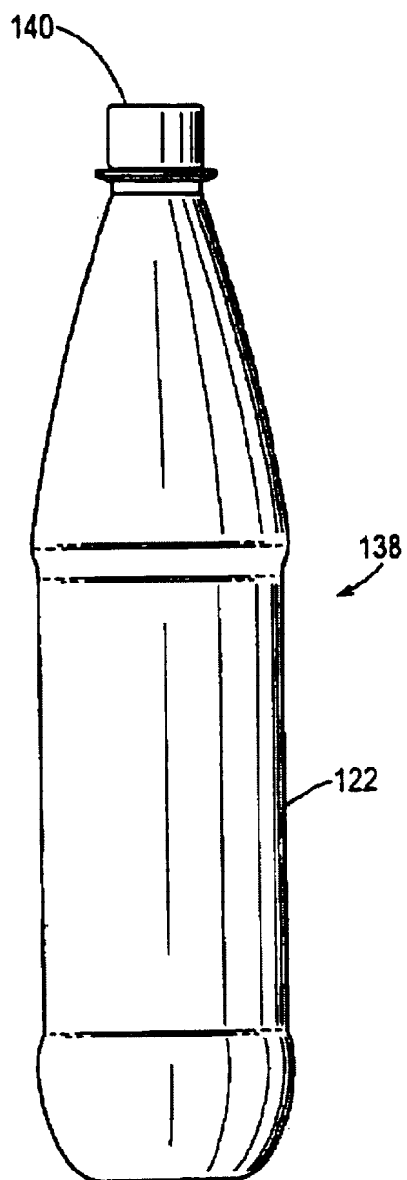
50



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4