



УКРАЇНА

(19) UA (11) 56191 (13) C2

(51) 7 B65D81/26, B32B27/36, B65D1/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) ТЕРМОПЛАСТИЧНИЙ КОНТЕЙНЕР ДЛЯ ЗБЕРІГАННЯ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ, ТЕРМОПЛАСТИЧНА ПЛЯШКА, СПОСІБ ЇЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА БАГАТОШАРОВИЙ ТЕРМОПЛАСТИЧНИЙ КОНТЕЙНЕР**

1

2

(21) 99042268

(22) 22 09 1997

(24) 15 05 2003

(86) PCT/US97/16711, 22 09 1997

(31) 08/717,370

(32) 23 09 1996

(33) US

(31) 60/040,394

(32) 11 03 1997

(33) US

(46) 15 05 2003, Бюл. № 5, 2003 р.

(72) Кахілл Пол Джеймс, US, Акерпей Дональд Ф., US, Барскі Роман Ф., US, Чіанг Вейлонг, US, Джонсон Давід С., US, Нидерек Вальтер М., US, Роттер Джордж Едмунд, US, Чен Стівен Вай, US

(73) БІПІ КОРПОРЕЙШН НОРТ АМЕРИКА ІНК, US

(56) EP 380830, 08 08 1990

US 5021515, 04 06 1991

US 5310497, 10 05 1994

(57) 1 Термопластичний контейнер для зберігання харчових продуктів характеризується практично повною відсутністю проникності кисню, який має ємність в інтервалі 0,03-4л і багатошарову стінку з загальною товщиною в інтервалі 0,1-2мм, при цьому принаймні один шар стінки містить блок-співполіконденсат, який містить переважно сегменти поліконденсату і сегменти олігомеру олефіну в кількості, що забезпечує спроможність поглинати кисень, причому зазначений олігомер має молекулярну вагу в інтервалі 1000-3000

2 Контейнер за п 1, який відрізняється тим, що пропускає не більше 1 ч. на мільйон у розрахунку на масу продукту атмосферного кисню, що проникає в продукт протягом 30-365 днів при збереженні в умовах навколишнього середовища при температурі 4-25° С, причому зазначений проміжок часу виміряний від моменту заповнення і герметизації контейнера

3 Контейнер за п 1, який відрізняється тим, що співполіконденсат являє собою співполіефір

4 Контейнер за п 3, який відрізняється тим, що співполіефір містить 2-12% мас. сегментів олигобутидієну

5 Контейнер за п 1, який відрізняється тим, що додатково містить основу

6 Контейнер за п 1, який відрізняється тим, що додатково містить частину для прикріплення засо-

бу, що герметизує

7 Контейнер за п 1, який відрізняється тим, що являє собою пляшку

8 Контейнер за п 7, який відрізняється тим, що багатошарова стінка пляшки характеризується прозорістю, що складає принаймні 70% від величини прозорості стінки монолітної поліефірної пляшки такої самої товщини

9 Термопластична пляшка, яка характеризується майже повною відсутністю проникності кисню і має порожнину для зберігання харчового продукту, що має основу, яка визначає дно порожнини пляшки, і багатошарову, зазвичай, циліндричну бічну стінку, прикріплену до основи і таку, що простягається від основи, утворює стінку порожнини пляшки й забезпечує необхідну ємність порожнини пляшки, при цьому бічна стінка закінчується так, що визначає отвір у верхній частині порожнини пляшки, придатний для прикріплення пробки пляшки, і внутрішній шар бічної стінки, виконаний із співполіефірного поглинача кисню, що містить, переважно, сегменти поліефіру і сегменти олігомеру олефіну в кількості, що забезпечує спроможність поглинати кисень, причому зазначений олігомер має молекулярну вагу в межах 1000-3000, а зазначена пляшка після заповнення і закупорювання має спроможність поглинати кисень, в порожнині пляшки, який може потрапити в пляшку крізь отвір для пробки з повтрян, що досягає внутрішнього шару поглинача, при цьому майже повне поглинання кисню забезпечує принаймні той рівень збереження, який потрібний для бажаного терміну придатності до вживання пляшкованого продукту при збереженні у встановлених умовах зберігання

10 Пляшка за п 9, яка відрізняється тим, що спроможність поглинати кисень і термін придатності до вживання при збереженні регулюються у спосіб, вибраний із групи, який включає у себе зміну молекулярної ваги сегментів олігомеру олефіну в співполіефірі, що поглинає кисень, у межах 1000-3000, зміну кількості, у % мас. сегментів олігомеру олефіну в співполіефірі, що поглинає кисень, можливе використання додаткових поглиначів кисню в структурі стінки пляшки і дна, розрідження співполіефіру, що поглинає кисень у внутрішньому шарі поглинача, зміну ступеня змищення центру внутрішнього шару поглинача, вико-

(13) C2

(11) 56191

(19) UA

ристання каталізаторів поглинання кисню в стінці пляшки, можливе застосування пляшкової кришки, спроможної поглинати кисень, використання декількох шарів поглиначів кисню, зміну кількості використаного поглиначів кисню, зміну товщини шару поглиначів і комбінацію попередніх способів

11 Пляшка за п 9, яка відрізняється тим, що співполіефір містить 2-12 % (мас) сегментів олігомеру бутадієну

12 Пляшка за п 11, яка відрізняється тим, що сегменти поліефіру вибрані з

групи, яка складається із сегментів поліетилентерефталату, поліетилентерефталат ізофталату, поліетилентерефталат нафталіндикарбоксилату, аморфного поліетилентерефталату, поліетиленнафталату, модифікованого поліетилентерефталату і їхніх співполімерів, їхніх сумішей і сумішей полімерів, зазначених вище

13 Пляшка за п 9, яка відрізняється тим, що її основа також має багатшарову структуру бічних стінок, що поглинають кисень

14 Пляшка за п 9, яка відрізняється тим, що необхідний термін придатності до вживання при зберіженні знаходиться в межах 30-365 днів, причому температура зберігання становить 4-25° C

15 Спосіб виготовлення багатшарової пляшки, що поглинає кисень, в якому формують перший шар смоли з використанням пристрою для виготовлення багатшарових пляшок, формують другий шар смоли з використанням пристрою для виготовлення багатшарових пляшок, формують третій шар смоли з використанням пристрою для виготовлення багатшарових пляшок, перетворюють зазначені перший, другий і третій шари смоли на закінчену багатшарову пляшку з використанням пристрою для виготовлення багатшарових пляшок, і який відрізняється тим, що використовують зазначений пристрій, який містить засоби (А) для роздільної переробки принаймні двох різних смол і (В) для формування шаруватої пляшки, що містить принаймні три шари, де принаймні один із шарів пляшки містить співполіефірний поглинач кисню, що містить переважно поліефірні сегменти й сегменти олігомеру олефіну в кількості, що забезпечує спроможність поглинати кисень, причому зазначений олігомер має молекулярну вагу в межах 1000-3000

16 Спосіб за п 15, який відрізняється тим, що перший, другий і третій шари формують одночасно

17 Спосіб за п 15, який відрізняється тим, що перший, другий і третій шари формують послідовно

18 Спосіб за п 15, який відрізняється тим, що співполіефір містить 2-12 % мас сегментів олігобутадієну з молекулярною вагою у межах 1000-3000 і 88-98 % мас сегментів поліефіру

19 Спосіб за п 18, який відрізняється тим, що сегменти поліефіру вибирають з групи, яка складається з поліетилентерефталату, поліетилентерефталат ізофталату, поліетилентерефталат нафталіндикарбоксилату, аморфного поліетилентерефталату, поліетиленнафталату, їхніх співполімерів, їхніх комбінацій і їхніх сумішей

20 Спосіб за п 15, який відрізняється тим, що пляшку утворюють спочатку у вигляді багатшаро-

вої заготовки для пляшок, яку потім видавають з одержанням кінцевої ємності

21 Спосіб за п 20, який відрізняється тим, що заготовки для пляшок піддають спеціальній термообробці для поліпшення властивостей пляшок, що утворюються

22 Спосіб за п 20, який відрізняється тим, що співполіефір містить 2-12 % (мас) сегментів олігомеру бутадієну з молекулярною вагою в межах 1000-3000 і 88-98 % (мас) сегментів поліефіру

23 Спосіб за п 22, який відрізняється тим, що сегменти поліефіру вибрані з групи, що складається з поліетилентерефталату, поліетилентерефталат ізофталату, поліетилентерефталат нафталіндикарбоксилату, аморфного

поліетилентерефталату, поліетиленнафталату, їхніх співполімерів, їхніх комбінацій і їхніх сумішей

24 Спосіб за п 15, який відрізняється тим, що пляшки піддають спеціальній термообробці для поліпшення їхніх властивостей

25 Спосіб за п 15, який відрізняється тим, що отримані пляшки до використання зберігають у середовищі зі зниженим вмістом кисню порівняно з вмістом кисню в повітрі

26 Спосіб за п 15, який відрізняється тим, що пляшка є тришаровою із структурою шарів А/В/С, де шар С, що визначає порожнину пляшки, виконаний із первинного поліефіру для виготовлення пляшок, шар В виконаний зі співполіефірного поглиначів кисню за п 15, і шар А виконаний з поліефіру для виготовлення пляшок, вибраного з групи, яка складається з первинного поліефіру, вторинного поліефіру, регенованого поліефіру і їхніх сумішей

27 Спосіб за п 26, який відрізняється тим, що шар А в один - десять разів товщий, ніж шар С

28 Спосіб за п 15, який відрізняється тим, що пляшка є п'ятишаровою із структурою шарів А/В/С/Д/Е, де шар Е, що визначає порожнину пляшки, виконаний із первинного поліефіру для виготовлення пляшок, шари В і Д виконані зі співполіефірного поглиначів кисню за п 15, шар С виконаний з поліефіру для виготовлення пляшок, і шар А виконаний із поліефіру для виготовлення пляшок, причому шари С і А незалежно один від одного виконані з поліефіру, вибраного з групи, що складається з первинного поліефіру, вторинного поліефіру, регенованого поліефіру і їхніх сумішей

29 Багатшаровий термопластичний контейнер із практично повною відсутністю проникності кисню, який характеризується тим, що принаймні один шар виконаний з композиції, яка включає у себе співполіефір, що містить переважно сегменти поліефіру і сегменти олігомеру бутадієну в кількості, що забезпечує спроможність поглинати кисень, причому зазначений олігомер має молекулярну вагу в межах 1000-3000, і кобальт у кількості 50-300 частин на мільйон у розрахунку на масу шару, у якому міститься кобальт, причому зазначений кобальт уведений у формі аліфатичного карбоксилату кобальту

30 Контейнер за п 29, який відрізняється тим, що композиція додатково містить бензофенон у кількості 50-500 частин на мільйон у розрахунку на масу шару, у якому міститься бензофенон

31 Контейнер за п 29, який має ємність 0,03-4 л і

стілки загальною товщиною в межах 0,1-2мм

Даний винахід стосується багатошарових пластикових контейнерів із підвищеним опором проникненню кисню, а також композицій і засобів виготовлення багатошарових пластикових пляшок.

Для того, щоб бути технічно прийнятними, контейнери для пива (скляні, металеві або пластикові) повинні зберігати пиво, що знаходиться в них, у практично безкисневому середовищі. Прийнятий у промисловості стандарт припускає проникнення в пляшку протягом необхідного терміну зберігання пива максимум 1 частини на мільйон кисню. Крім того, повинно виключатися не тільки проникнення кисню у пляшку протягом планованого терміну зберігання, але й виділення двоокису вуглецю з пива крізь стінки пляшки, або ж це виділення, принаймні, повинно відповідати визначеним стандартам.

Кисень до розлитого пива може потрапляти принаймні з трьох різних джерел. У деяких випадках небажаний кисень (із повітря) не повністю видаляється з простору над рідиною в пивній пляшці під час її заповнення. Кисень, що потрапляє з цього джерела, називається киснем, що утримується у вільному просторі, який залишається над продуктом у тарі. Навіть пиво, поміщене в бляшані банки, містить такий кисень. У звичайні скляні пляшки з кришками кисень може потрапляти під час зберігання за рахунок проникнення крізь матеріал прокладки в гофрованій кришці. Третє джерело кисню є специфічним для пластикових пляшок. Кисень повітря спроможний проникати усередину багатьох із звичайних поліефірних пляшок. Крім того, у випадку пластикових пляшок кисень може бути розчинений у пластику або абсорбований ним. Такий розчинений або абсорбований кисень може десорбуватися й потрапляти усередину пляшки. Цей десорбований кисень не відрізняється від кисню вільного простору, якщо він потрапив усередину пляшки, але його потрібно розглядати як можливе постійне джерело кисню, що повинно бути спожите або виснажене. Для цілей даного винаходу десорбований кисень буде розглядатися як кисень, що знаходиться у вільному просторі над рідиною. Кисень, розчинений у пластиковій стінці пляшки, не відрізняється від кисню, що намагається проникнути крізь стінки пластикової пляшки. Для цілей даного винаходу кисень, розчинений у стінці пластикової пляшки, буде розглядатися як такий, що може проникнути крізь її стінки. Таким чином, пиво, розлите в металеві банки, зазвичай, відчуває вплив кисню, що знаходиться у вільному просторі. Пиво у скляних пляшках, зазвичай, відчуває вплив кисню, що знаходиться у вільному просторі, і кисню, що проникає крізь пробку пляшки і, особливо, крізь прокладку гофрованої пробки. Пиво у пластикових пляшках зазнає впливу кисню з двох джерел, зазначених вище, а також кисню, що проникає усередину пляшки крізь стінки пляшки. Ці міркування стосуються також інших продуктів, упакованих у банки й пляшки, хоч вплив кисню

значно залежить від чутливості продукту до кисню.

Хоча розлив пива у пластикові пляшки почав здійснюватися лише останнім часом, вищезгадані шляхи потрапляння небажаного кисню усередину пластикової пляшки вже добре відомі й описані, не тільки щодо пляшок, до яких ставляться жорсткі вимоги стосовно кисню як у випадку зберігання пива, але і до інших сфер застосування пляшок, де вимоги не такі жорсткі, як у випадку розливу пива. Спроби вирішити ці проблеми у випадку пластикових пляшок часто полягали в застосуванні багатошарових пляшок, у яких, принаймні, один із шарів виконаний з полімеру (такого, як співполімер етилену з винільним спиртом, EVOH), що володіє чудовим пасивним опором проникненню кисню порівняно з поліефіром, з якого виготовляють пляшки і який, зазвичай, є поліетилентерефталатом (ПЕТ). У такому підході є ряд недоліків і серед них те, що (1) пляшки стають непридатними для повторної переробки з іншими пляшками з поліефіру (ПЕТ) унаслідок утримання другого несумісного полімеру (EVOH), (2) пляшки мають тенденцію до розшаровування на поверхні поділу ПЕТ/EVOH, хоча таке розшаровування можна в деякій мірі зменшити (при додаткових витратах) за рахунок застосування шарів адгезиву, (3) різниця в температурах плавлення й інших фізичних властивостях у ПЕТ і EVOH створює численні проблеми при виготовленні пляшок, і (4) використання пасивного бар'єра для кисню, такого як шар з EVOH, має тенденцію до зберігання кисню вільного простору, що потрапив усередину пляшки, а не до усунення його.

Даний винахід стосується цих та інших проблем, які мають відношення до відомих спроб виробництва пластикових пляшок, що забезпечують повну або майже повну відсутність проникнення кисню.

У заявці WO 96/18686, опублікованій 20 червня 1996р., описане застосування аліфатичних полікетонів у якості поглиначів кисню. У цьому джерелі немає жодних експериментальних даних, крім коефіцієнтів проникності для первинних аліфатичних полікетонів, і не ясно, чи є ці дані експериментальними або ж їх зазначив постачальник смоли. Величини поглинання кисню, що приведені в зазначеній заявці, на декілька порядків менше величини, що потребується для відсутності проникнення кисню, тобто поглинальна спроможність є недостатньою для поглинання кисню зі швидкістю, що дорівнює швидкості досягнення шару поглинача при проникненні крізь зовнішній шар ПЕТ.

У японській викладеній заявці №3-275327 від 12.06.91р., описана отримана видуванням пляшка, стінки якої включають "непроникний для кисню" шар "метоксиарилендіаміну". Дані, які приведені у цьому посиланні, показують зниження проникнення кисню на 28% від величини, характерної для пляшок із стінками з одного ПЕТ. Але ця величина не узгоджується з метою даного винаходу, яка

полягає в цілковитій відсутності проникнення кисню

Пляшки з одношаровими (гомогенними й монолітними) стінками, що поглинають кисень, описані в європейській заявці EP-A-380830, опублікованій 8 серпня 1990р. У цьому посиланні описані пляшки з OXBAR стінками (придатні для пива). OXBAR є сумішшю приблизно 96% (мас.) справжнього PET, приблизно 4% (мас.) MXD6 і розчину C8-C10 карбоксилатів кобальту, що містять біля 10% (мас.) кобальту, у кількості, необхідній для введення приблизно 50 ч. на мільйон кобальту в розрахунку на масу суміші. MXD6 являє собою поліамід, отриманий із еквімолярних кількостей адипінової кислоти й метаксилілендіаміну. Відповідно до цього посилання, MXD6 не тільки служить поглиначем кисню, але також збільшує спроможність PET уповільнювати виділення CO<sub>2</sub> із пляшки крізь її стінки. Пляшки, виготовлені у спосіб згідно із зазначеним винаходом, будуть мати серйозні недоліки, що включають, серед інших, (1) нездатність до повторної переробки, (2) більш висока вартість, тому що вся пляшка виконана з матеріалу, що поглинає кисень, (3) відсутність можливості використовувати вдруге перероблений PET, тому що гомогенні стінки знаходяться в контакті з пляшковим продуктом, (4) потенційно зайве вимивання кобальту у продукт, (5) відсутність можливості ефективно й економічно регулювати спроможність пляшки поглинати кисень при необхідному терміні зберігання, і (6) швидка втрата спроможності поглинати кисень (навіть у вигляді заготовки) внаслідок агресивної дії кисню повітря на фрагменти, що поглинають кисень. Хоча в зазначеному посиланні це не описано, заявники визначали ефективність пляшки, зовнішній шар якої виконаний із PET, середній шар - з OXBAR, а внутрішній шар - із PET. Вартість (дуже товстий шар OXBAR, потрібний для забезпечення необхідної спроможності поглинати кисень) і питання повторної переробки записуються у цьому варіанті недостатньо вирішеними.

Таким чином, у загальному розумінні даний винахід стосується нових пляшок і способу виготовлення багатошарових пластикових пляшок, що забезпечують практично повну відсутність проникнення кисню. Практично повна відсутність проникнення кисню означає те, що кількість того кисню, що все-таки потрапляє у пляшкований продукт, не можна виміряти за допомогою засобів, що використовуються для такого вимірювання. Вважається, що для встановленого терміну зберігання пляшованого продукту практично повна відсутність кисню означає величину, яка дорівнює 1 частині на мільйон у розрахунку на вагу продукту, якщо немає жодних специфічних вимог щодо кількості кисню. Багатошарові пластикові пляшки за винаходом придатні для повторної переробки з іншими поліолефірними пляшками, мають чудову жорсткість, гарну прозорість (що є суттєвим у разі її необхідності), чинять опір розшаруванню і не потребують прошарків зв'язуючої речовини, а також мають спроможність не тільки перешкоджати проникненню кисню (із повітря) у пляшки, але також поглинати або знижувати кількість небажаного кисню усередині пляшки. Нові пляшки за винаходом

передбачають застосування сучасних засобів виготовлення багатошарових пляшок і устаткування у сполученні з наявністю, принаймні, одного шару (багатошарової пластикової пляшки), що виконаний зі співполієфіру, що поглинає кисень і є активним поглиначем кисню. Активні поглиначі кисню поглинають кисень (або знижують кількість кисню) із навколишнього середовища. Багатошарова пляшка, що не пропускає кисень, має достатню спроможність поглинати будь-яку кількість небажаного (із вільного простору) кисню усередині пляшки і буде мати ще достатню спроможність поглинати кисень із швидкістю, що дорівнює швидкості, з якою він досягає шару поглиначів з повітря, що знаходиться зовні, для забезпечення необхідного терміну зберігання пляшок, заповнених продуктом.

Системи, які поглинають кисень і застосовуються Заявниками, являють собою блок-співполіконденсати, що включають переважно сегменти поліконденсаційного полімеру й олігоолефінові сегменти в кількості, що забезпечує спроможність поглинати кисень. Термін "переважно" означає, що, принаймні, 50% від ваги співполіконденсату є сегментами поліконденсаційного полімеру. Кращими сегментами, особливо у випадку пляшок, є полієфірні сегменти. Для шарів у багатошарових пляшках, у котрих деякі із шарів виконані з PET або модифікованих полієфірів, таких, як PETI, PETH, APET, PETB або PEN, особливо кращими є блок-співполієфіри, що включають сегменти з цих самих полієфірів. Основною причиною цього є те, що співполієфіри повинні змагатися з полієфіром, із якого отримані полієфірні сегменти. Полієфіри, згадані вище, і різноманітні модифіковані полієфіри для пляшок, що вважаються безпечними для їжі, являють собою полієфіри, які використовуються для виготовлення пляшок через їхню прозорість, жорсткість і вже давнє застосування для зберігання їжі і напоїв. Варто мати на увазі, що численні посилання на PET у даному описі охоплюють (якщо не зазначено іншого) не тільки PET, але й різноманітні його модифіковані форми, що включають до свого складу PET, використовувани для пляшок, включаючи, без обмеження, вищезгадані модифіковані полієфіри, що більш докладно будуть описані нижче.

Олігоолефінові сегменти одержують, здійснюючи спочатку функціоналізацію олігоолефінів, вводячи кінцеві групи, спроможні вступати в реакції поліконденсації. Це дуже важлива особливість, тому що олігоолефіни в дійсності є адитивними полімерами. Введення в поліолефіни кінцевих функціональних груп дає зручний метод введення сегментів адитивних полімерів у співполіконденсат. Кращим олігоолефіном є полібутадієн (ПБД), оскільки він має спроможність поглинати кисень і швидко реагує з киснем, особливо при наявності каталізатора на основі перехідного металу, наприклад, кобальту, і при наявності бензофенону або і кобальту, і бензофенону.

Однею із цінних властивостей запропонованих співполієфірів, що поглинають кисень, є їхня спроможність поглинати кисень при наявності або у відсутності води або навіть вологи. Хоча у великій своїй частині даний опис фокусується на пив-

них пляшках, що не пропускають кисень, багато інших продуктів можуть також поміщатися у пляшки і/або упаковуватися в упакування, що не пропускають або майже не пропускають кисень, передбачені й охоплені даним винаходом. У якості прикладів таких продуктів, крім пива, можна назвати швидкопсувну їжу і напої, для яких бажано застосовувати пляшки, посудини або спеціальні контейнери, які не пропускають кисень, наприклад, вина, фруктові соки, концентрати напоїв, ізотоніки, ароматизовані чаї, продукти з помідорів, такі, як кетчуп, саліса, соуси для барбекю, оцет, майонез, дитяче харчування, горіхи, різноманітне сухе харчування. Нехарчові предмети, що потребують упакування, яке не пропускає кисень, включають у себе чутливі до кисню деталі електроніки. Однією з причин терміновості у появі даного винаходу є тенденція, що з'явилася нещодавно в харчовій промисловості, надавати споживачеві інформацію, що стосується свіжості продуктів. Узаконена або добровільна, ця тенденція стала звичайною практикою в харчовій промисловості і при виготовленні напоїв, коли на пляшці або упакуванні розміщують некодовані, легко помітні дані щодо терміну "продаж до", "використання до" або "зберігання до". Ця необхідність задоволення інтересу споживача до свіжості продуктів, яка відчувається вже давно, нещодавно здійснювалася в рекламній кампанії основних виробників пива у США, коли говорилося про те, що на пляшках із пивом проставляється дата виробу "вироблено". Ця інформація, яка розміщена на пляшках і упакуваннях, допомагає споживачам визначити придатність і свіжість продуктів. Ці дані також мають значення при використанні даного винаходу, тому що знання необхідного терміну зберігання даного продукту дозволяє легко розрахувати спроможність поглинати кисень, необхідну для підтримки повної (або майже повної) відсутності проникнення кисню протягом максимального планованого терміну зберігання.

Регулювання спроможності поглинати кисень у пляшок за винаходом для забезпечення відсутності проникнення кисню залежить не тільки від виду продукту, але і від виробничої лінії даного продукту. У доповіді [Requirements for Plastic Beer Packages], поданій д-ром Ніком Дж. Х'юїджем (Dr. Nick J. Huige) із Miller Brewing Company на конференції "Future-Pak '96", говорилося, що у випадку домашнього пива промисловий стандарт США припускає максимальне проникнення 1000 ч на мільярд (1 ч на мільйон) при терміні зберігання 120 днів при 75°F (24°C). У практиці прийнято будь-яке пиво через 120 днів зберігання (тобто через 120 днів після розливу) витягати зі сховищ і знищувати. Це виконується з багатьма сортами пива у США не тільки через можливу наявність кисню, але і через інші зміни, що відбуваються після розливу пива, особливо внаслідок появи смаку цвілі і неприємного запаху. Н. Дж. Х'юїдж Також вважає, що біля 95% пива, виробленого основними пивоварними заводами у США, потрапляє до споживачів протягом 60 днів після розливу. Але, якщо додержуватися промислового стандарту, то термін зберігання 120 днів при 75°F (24°C) при відсутності проникнення кисню є реальним при розливі пива на більшості пивоварних

заводів США. Для мікрозаводів у США і виробників пива в Європі вимоги можуть бути цілком іншими.

Для мікрозаводів США малоймовірно, що 95% виробленого пива потрапить до споживачів протягом 60 днів після розливу пива. Європейські виробники пива (і в меншому ступені мікрозаводи в США) вважають бажаним, щоб пиво в пляшках мало те, що називається тестерами пива "присмак паперу/картону" - характерна властивість, пов'язана з, принаймні, частковим окислюванням пива в пляшці. Це цілком небажано для більш м'яких сортів американського пива з менш різною консистенцією. Через ці декілька чинників стає очевидним, що досягнення прийнятної швидкості проникнення кисню з урахуванням вимог зберігання при повній відсутності проникнення кисню не завжди є простою справою. Але в більшості випадків вона може бути передбачена й розрахована, а в інших випадках визначена емпіричним шляхом. Ознайомившись якимось із методами досягнення потрібної спроможності поглинати кисень і/або забезпечення відсутності проникнення кисню при збереженні, що потребується для пляшок, можна досягати цього шляхом використання одного або комбінації декількох способів за винаходом, докладно описаних нижче.

Єдиним суттєвим недоліком застосування пляшок із багат шаровими стінками є те, що для одержання багат шарового виробу потрібно складне устаткування. Переваги, які з'являються при застосуванні пляшок із багат шаровими стінками, перевищують єдину перевагу використання простішого устаткування при виготовленні пляшок із гомогенними одно шаровими стінками. Зазвичай, відповідно до даного винаходу стінки пляшки мають три шарову структуру, що складається із шарів А-В-С. Шар А є зовнішнім шаром, який утворює зовнішню поверхню пляшки і знаходиться в контакті з киснем навколишнього середовища. Шар В є шаром поглинача кисню. Шар С є внутрішнім шаром, який утворює порожнину пляшки. Серед переваг такої багат шарової структури знаходяться (1) можливість застосування вдало переробленого ПЕТ у шарі А, (2) можливість розбавляти (необмежене) шар поглинача, шар В, що містить вторинний або первинний ПЕТ, для того, щоб легко й економічно досягти відсутності проникнення кисню і тим самим забезпечення необхідного терміну зберігання продукту, (3) ізоляція упакованого (пляшкованого) продукту від шару поглинача кисню за допомогою шару С (шар С зазвичай виконується з первинного ПЕТ), (4) ізоляція шару поглинача кисню від кисню повітря завдяки наявності зовнішнього шару А, і (5) зберігання спроможності до повторної переробки, тому що багат шарові пляшки за винаходом містять, зазвичай, більш як 99,6% ПЕТ і сегментів ПЕТ. Передбачено також використання пляшок із п'яти шаровими стінками типу А/В/А'/В'/А, де А означає ПЕТ, В означає шар (шари) поглинача, неразбавлений і розріджений, а А' означає також ПЕТ, і, зокрема, вторинний ПЕТ.

На Фіг 1 показаний поперечний перетин крайньої конструкції багат шарової стінки пляшки, що не пропускає кисень.

На Фіг 2 поданий графік, що відбиває проник-

нення кисню крізь стінки пляшок трьох різних конструкцій в ідеалізованому вигляді

На Фіг 3 поданий графік, схожий на графік на Фіг 2, що відбиває залежність проникнення кисню від терміну зберігання пляшок

На Фіг 4 наведений графік, який характеризує проникнення кисню крізь стінки пляшок за Прикладами 1-6

На Фіг 5 наведений графік із даними, що підтверджують спроможність співполіефірів поглинати кисень із вільного простору навіть при їхньому використанні в якості шару В в конструкціях стінок пляшок A/B/A або A/B/C

На Фіг 6 показаний графік із даними, схожими на дані графіка на Фіг 5, який ілюструє спроможність співполіефірів, що поглинають кисень, зменшувати кількість кисню у вільному просторі навіть при використанні їх у формі шару В в конструкціях стінок пляшок A/B/A або A/B/C

На Фіг 7 поданий графік із даними, що підтверджують збільшення величини поглинання кисню співполіефірів, що поглинають кисень, при використанні в суміші з розріджувачем у якості шару В в конструкціях стінок пляшок A/B/A або A/B/C

Для цілей даного винаходу бажано дати визначення пляшок, що в основному не пропускають і майже не пропускають кисень. Пляшками, що в основному не пропускають кисень, є пляшки, які перешкоджають потраплянню кількості кисню, що вимірюється, до пляшки протягом запланованого терміну зберігання пляшкованої продукції в умовах зберігання. У відсутність позначеної кількості кисню, що проникнув у пляшку, яка не ушкоджує продукт, відсутність, в основному, проникнення кисню можна визначити як наявність більше 1 ч на мільйон (у розрахунок на масу пляшкованої продукції) кисню, що потрапив у контакт із продуктом протягом необхідного часу зберігання. У відсутність позначеного терміну зберігання, для цілей даного винаходу термін зберігання, зазвичай, означає 30-365 днів, більш конкретно 60-365 днів і ще більш конкретно 60-180 днів. Далі, у відсутність позначених умов зберігання, для цілей даного винаходу під умовами зберігання розуміють зберігання при температурі навколишнього середовища (від 4°C до 25°C). Пляшки, що майже не пропускають кисень, являють собою пляшки, які уповільнюють доступ кисню до порожнини пляшки до кількостей, які дорівнюють або є меншими за величину, передбачену для даного виду застосування і/або для планованого терміну зберігання пляшкованої продукції у передбачених умовах зберігання. Для пляшок, що майже не пропускають кисень, передбачений термін зберігання знаходиться в інтервалі від 30 днів до 2 років, а умови зберігання є ідентичні умовам зберігання пляшок, що в основному не пропускають кисень.

У загальному значенні даний винахід включає комбінацію декількох винахідницьких елементів у більшості варіантів здійснення винаходу, яка дозволяє одержати пляшки, що володіють спроможністю поглинати кисень у кількостях, позначених вище. Було встановлено, що нові співполіефіри, що поглинають кисень, можна легко адаптувати для виготовлення багатошарових пляшок і контейнерів, що не пропускають або майже не пропуска-

ють кисень, із застосуванням комерційне доступного устаткування.

Один із винахідницьких елементів включає застосування відомих устаткувань, пристроїв і машин, які використовуються при виготовленні багатошарових пляшок, у способі виготовлення стійких до проникнення кисню пляшок за винаходом. Інший винахідницький елемент стосується використання співполіефірів, що поглинають кисень, у формі шару (або, принаймні, що входять до складу шару) багатошарової пляшки. Ще один винахідницький елемент передбачає прості, але ефективні способи регулювання спроможності поглинати кисень у виготовлених пляшок залежно від мети застосування, причому це регулювання здійснюється економічним шляхом. Комбінаціями цих винахідницьких елементів визначаються різноманітні форми втілення винаходу при виготовленні нових багатошарових пластикових пляшок, які не пропускають кисень.

Величина (ємність) пляшок за винаходом, що не пропускають або майже не пропускають кисень, лежить в інтервалі від 0,03л до 4л. Пляшки меншої ємності, близько 0,03л, можна застосовувати, наприклад, для індивідуального розливу коктейлів, які часто використовують авіакомпанії. Пляшки більшої ємності, біля 4л, можна використовувати, наприклад, для розливу вин, тобто як винні пляшки (ємністю 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>л) удвічі більшої ємності. Пляшки проміжної величини є придатними для пива, різноманітних інших, чутливих до кисню продуктів, про які йшла мова в даному описі. Хоча пляшки за винаходом, в основному, призначені для зберігання харчів, вони також придатні для використання у випадку зберігання при температурі навколишнього середовища і нормальному тиску більшості чутливих до кисню продуктів, про які йшла мова в даному описі. Як крайній випадок, пляшки за винаходом не можна використовувати, наприклад, для зберігання рідкого кисню, не тільки через те, що для цього потрібні інші температури й тиск, але також тому, що рідкий кисень протягом короткого часу призведе до зникнення спроможності пляшок поглинати кисень. Для того, щоб бути економічними, пляшки за винаходом повинні бути виконані приблизно з такої ж кількості матеріалу, що й пляшки зі звичайного поліефіру. Кількість матеріалу знаходиться в залежності від загальної товщини стінок пляшок, яка, зазвичай, лежить у межах 0,1-2мм (4-80мл). Таким чином, даний винахід передбачає в основному термопластичний контейнер, що не пропускає кисень, для зберігання істотної продукції об'ємом 0,03-4л із багатошаровими стінками, загальна товщина яких знаходиться в інтервалі 0,1-2мм. Контейнери й пляшки за винаходом можуть додатково мати основу, яка може мати монолітну конструкцію і може бути більшою товстою, ніж стінки, для того, щоб одношарова основа виконувала роль бар'єра для кисню. Далі, контейнери і пляшки за винаходом можуть містити елемент, придатний для розміщення пристосування, що герметизує, або пробки пляшки. Цей елемент може бути монолітним і, крім того, більш товстим, ніж стінки, щоб служити бар'єром для кисню.

Відповідно до іншого кращого варіанта втілення, даний винахід передбачає майже термопластич-

тичну пляшку, що не пропускає кисень, у порожнину якої поміщається продукт, причому ця пляшка має основу, яка утворює дно пляшки, і, зазвичай, багат шарову циліндричну бічну стінку, прикріплену до основи, що відходить від основи й утворює стінки порожнини пляшки, чим забезпечується необхідна ємність порожнини пляшки, причому зазначена бічна стінка закінчується так, що на верхньому кінці порожнини утворюється отвір, придатний для розміщення пробки, а внутрішній шар бічної стінки виконаний зі співполіефірного поглинача кисню, що містить, головним чином, поліефірні сегменти й олігоолефінові сегменти в кількості, яка забезпечує спроможність поглинати кисень, при цьому зазначена пляшка після заповнення й закупорювання має достатню спроможність поглинати кисень (а) для поглинання й зменшення кількості кисню в порожнині пляшки, (б) для поглинання й зменшення кількості кисню, що може потрапити крізь кришку пляшки, і (в) для поглинання кисню зі швидкістю, що майже дорівнює швидкості, з якою кисень повітря досягає внутрішнього шару поглинача, і майже повне поглинання кисню згідно з п.п. (а), (б) і (в), принаймні, дорівнює кількості кисню, що повинно бути поглинене для забезпечення необхідного терміну зберігання продуктів у передбачених умовах зберігання.

Відповідно до ще одного кращого варіанта здійснення, даний винахід передбачає спосіб виготовлення багат шарової пляшки, що поглинає кисень, який включає у себе стадії

(i) одержання першого шару смоли при використанні устаткування для виготовлення багат шарових пляшок,

(ii) одержання другого шару смоли при використанні устаткування для виготовлення багат шарових пляшок,

(iii) одержання третього шару смоли при використанні устаткування для виготовлення багат шарових пляшок, і

(iv) перетворення першого, другого й третього шарів смоли на готову багат шарову пляшку при використанні устаткування для виготовлення багат шарових пляшок, причому зазначене устаткування включає засіб (А) для роздільної переробки, принаймні, двох різних смол і засіб (В) для одержання шаруватої пляшки, що складається, принаймні, із трьох шарів, і, принаймні, один із шарів пляшки виконаний зі співполіефірного поглинача кисню, що містить, в основному, поліефірні сегменти й олігоолефінові сегменти в кількості, яка забезпечує поглинання кисню.

Кращі варіанти втілення винаходу передбачають не тільки пакувальні вироби, але також способи виготовлення виробів, матеріали для виготовлення виробів і способи економічного, ефективного регулювання спроможності виробів поглинати кисень. Для цілей даного опису найзручніше описати винахідницькі елементи в наступній послідовності: (I) способи виготовлення багат шарових пляшок, охоплювані даним винаходом, (II) співполіефіри, що поглинають кисень і використовуються для утворення, принаймні, одного із шарів пляшки, і (III) способи і різноманітні варіанти найбільш економічного регулювання спроможності пляшок поглинати кисень для того, щоб викорис-

товувати їх у намічених цілях.

I Устаткування й способи виготовлення багат шарових пляшок

В усіх випадках шар, виконаний із співполіефірного поглинача кисню, буде внутрішнім шаром пляшки. У даному описі внутрішній шар визначається як внутрішній шар стінки пляшки. Внутрішній шар не є шаром, що знаходиться в безпосередньому контакті з повітрям. Крім того, внутрішній шар не є шаром, що утворює порожнину пляшки і, як такий, не є шаром, що знаходиться в контакті з вмістом пляшки. У більшості випадків краще одержувати три шари.

Термін "пневмоформування багат шарових виробів" у процесі співекструзії стосується способу виготовлення відформованого видивом виробу при використанні двох і більше екструдерів, введенні гарячих розплавів смол до голівки і з'єднанні їх у голівці або поза голівкою. У спрощеному виді це означає необхідність додавання допоміжних екструдерів і голівки для екструзії декількох шарів до звичайної машини для лиття й формування видивом. Співекструзія однакових типів матеріалів (смол) не викликає багатьох проблем, або ж взагалі при цьому не виникає проблем. Проте, існує багато утруднень при формуванні пляшок за методом співекструзії різних смол. Деякі з цих утруднень полягають у (1) термічному розкладанні смол меншої стабільності, (2) поганій здатності до формування, (3) недостатній тривкості адгезії шарів, (4) поганій гомогенізації розплаву в місцях відсічення внаслідок розходження температур плавлення і реологічних властивостей розплавлених смол і (5) розшаровуванні через різні сили, що діють при осіданні різних шарів після формування і під час охолодження після заповнення пляшок гарячим продуктом. Серед перерахованих найбільш гострою проблемою є погана адгезія шарів.

Типовим матеріалом, який використовується у формі шару в багат шарових пляшках, що поглинають кисень, є співполіефір, який містить 98% (мас.) сегментів ПЕТ і 4% (мас.) сегментів олігобутилену (ПБД). Цей матеріал одержують співекструзією, можливо разом із ПЕТ розріджувачем, з одержанням середнього шару стінки пляшки, зазвичай, розміщеного між двома шарами ПЕТ. ПЕТ і співполімер ПЕТ/ПБД фактично ідентичні один одному, за винятком наявності в останньому невеличкої кількості сегментів ПБД. Вони також мають дуже схожі властивості, і при виготовленні багат шарових пляшок у спосіб співекструзії багат шарових пляшок, згаданих вище, які виникають при співекструзії смол, що відрізняються одна від одної, тут відсутні. Відповідно до цього, засоби й устаткування, що не володіють деякими або багатьма з особливих ознак, описаних нижче, придатні для виготовлення багат шарових пляшок, коли один із шарів виконаний зі співполіефіру, що поглинає кисень, за даним винаходом. Зазвичай, виготовлення багат шарових пляшок за даним винаходом можна здійснювати на відомому устаткуванні, що застосовується нині у виготовленні багат шарових пляшок, хоча спосіб виготовлення пляшок, які містять шари ПЕТ/співполіефірний поглинач/ПЕТ, можна здійснювати навіть на набагато менш складному устаткуванні для виготовлення пляшок, при

цьому слід особливо зазначити, що тут у меншому ступені потрібний контроль за температурами смол під час інжекційного формування пляшок і заготовок для пляшок. Устаткування для виготовлення пляшок, включаючи формування заготовок, яке містить засіб для роздільного уприскування двох різних смол для одержання шаруватих пляшок або заготовок для них, яке працює приблизно при одній і тій самій температурі для обох смол, є загальною характеристикою даного винаходу, за умови, що однією зі смол є запропонований співполієфір, що поглинає кисень.

Варіант 1-А Багатшарові пляшки, виготовлені у спосіб співекструзії (смоли уприскані разом або послідовно) у процесі пневмоформування, що включає застосування заготовок або пляшок.

Спосіб, у якому використовується одночасне уприскування, описаний у патенті США №4,717,324 (Schad et al.). Основною особливістю цього способу є наявність окремих нагрітих розвідних каналів для кожної смоли, що йдуть від джерела смоли в порожнину форми, підтримуваних і регульованих незалежно один від одного при температурі, що є оптимальною для переробки обраної смоли. Ще однією особливістю є конструкція литного отвору, в якому передбачені окремі канали для кожної смоли з індивідуальним підігрівом із підтримкою кожного каналу при температурі, що найбільше підходить для смоли, яка просувається по каналу. Описані також багатогніздові форми, що одночасно заповнюються смолою кожного типу, при цьому одночасно утворюється множина багатшарових виробів. Цей спосіб особливо придатний для виготовлення три- і п'ятишарових заготовок для пляшок, внутрішній шар яких виконаний з EVON і завжди розміщується між шарами PET. Згідно з даним винаходом, заявники використовують шари зі співполієфірів, що поглинають кисень, замість шарів із EVON або в додаток до нього, і PET.

Послідовне або одночасне уприскування при виготовленні багатшарових пляшок запропоновано в патенті США №5,141,695 (Yoshinori Nakamura). У цьому патенті описане виготовлення п'яти- і чотиришарових заготовок, що мають дно, з використанням до трьох різних смол, що виходять з одного трьохканального сопла. Заготовки потім переробляються на порожнисті контейнери у спосіб пневмоформування або орієнтаційного формування. Nakamura наводить перелік багатьох смол, що є придатними для утворення шарів у пляшці, отриманої видувом, включаючи PET із EVON. З іншого боку, у даному винаході заявники використовують шари співполієфіру, що поглинає кисень, замість шарів із EVON або в додаток до нього, і PET.

Іншим прикладом способу виготовлення багатшарових заготовок для пляшок при послідовному уприскуванні смол є спосіб, описаний у патенті США №4,710,118 (Krishnakumar et al.). У цьому патенті передбачається виготовлення п'ятишарових пляшок через стадію виготовлення п'ятишарових заготовок, що включають шари зі смол A-B-C-B-A. Шари A і C можуть бути однакові і, зазвичай, виконані з PET. У деяких випадках шар C може бути виконаний із вторинного і/або регенерованого

полієфіру, який використовується для виробництва пляшок. Шари B, зазвичай, виконані з EVON і, як правило, є набагато тонкіші, ніж у конструкціях, що містять лише один шар із EVON. Два тонких шари EVON мають кращі бар'єрні властивості, ніж один більш товстий шар із цього матеріалу. У вищезазначеному патенті Krishnakumar et al. описані також нові розподільна й регульовальна клапанна системи, що дозволяють здійснювати індивідуальний контроль за кожним матеріалом, що уприскується й утворює шар, а також індивідуальний контроль за температурою смоли, що подається. Для цілей даного винаходу заявники використовують шари співполієфіру, що поглинає кисень, замість шарів EVON або в додання до нього, і PET. Для багатшарових пляшок, які містять шари співполієфіру, що поглинає кисень, особливо прийнятними є способи, в яких шар співполієфірного поглиначи не є центральним між двома шарами рівної товщини з PET у стінці пляшки. Стінки цих пляшок і заготовок для пляшок можуть містити шари смол A1-B-A2. Шар A1 є PET або іншим співполієфіром, призначеним для пляшок, і являє собою шар, що утворює зовнішню стінку пляшки. Шар A2 також являє собою PET або інший співполієфір, використовуваний для пляшок, і є шаром, що формує порожнину пляшки. Шар B є шаром співполієфірного поглиначи. Зазвичай товщина PET шару A1 у 2-10 разів більше товщини PET шару A2. Цей вид структури дає шару співполієфірного поглиначи гарну можливість знизити кількість небажаного кисню в порожнині пляшки, тому що кисень повинний проникнути тільки крізь дуже тонкий PET шар A2, щоб досягти шару поглиначи, де він поглинається. На противагу цьому кисень із повітря поза пляшкою повинний пройти крізь набагато більш товстий PET шар A1 перед тим, як він досягне шару поглиначи, де він поглинається. Більш товстий PET шар, звернений назовні, допомагає сам по собі запобігти надходженню кисню до шару поглиначи, тим самим збільшуючи термін служби поглиначи. Така конструкція пляшки й заготовки для неї описана в патенті США №4,990,301 (Krishnakumar et al.). У цьому патенті описане застосування шарів із EVON (центрального й прилягаючих до нього), розташованих між шарами PET. Тут також описане використання багатоканальних коаксціальних сопел і засобів подачі для роздільного постачання різних смол до каналів сопла, що дозволяє здійснювати роздільне й одночасне уприскування різних смол у форму для заготовки пляшки. Описано застосування PET зовнішніх шарів і внутрішніх шарів з EVON. Для цілей даного винаходу заявники використовують шари співполієфіру, що поглинає кисень, замість шарів із EVON або в додаток до них, і шари з PET.

Устаткування для інжекційного формування, що включає у себе схожі модулі спільного уприскування, кожний з яких обладнаний звичайними засобами постачання і до яких подаються різні смоли при проміжному тиску за допомогою ряду екструдерів, описане в патенті США №5,028,226 (De'ath et al.). У цьому патенті зазначено, що кожна смола уприскується інжектором безпосередньо у відповідне сопло і регулюється тільки роботою інжектора без застосування будь-якого регулюва-



льного клапана між інжектором і соплом. Цей спосіб дозволяє ввести сім шарів при одержанні заготовки, але на практиці використовується, зазвичай, лише п'ять шарів і дві або три смоли. Для цілей даного винаходу заявники використовують конструкцію А-В-С-В-А, де А і С є шарами ПЕТ, а серед шарів В, принаймні, один виконаний зі співполієфірів, що поглинають кисень.

Спосіб інжекційного формування, де багат шарова заготовка для пляшки у процесі виготовлення останньої утримується у вертикальному положенні, описаний у патенті США №4,957,682 (Kobayashi et al.) У цьому патенті описується виготовлення тришарових контейнерів і заготовок і, зокрема, виробів, стінка яких містить шари А-В-А. Основна відмінність полягає в тому, що уприскування провадиться послідовно, а між уприскуваннями смоли встановлені певні проміжки часу. Згідно зі способом по патенту Kobayashi et al. (1) уприскують смолу для шару А, (2) через проміжок часу до 3 с уприскують смолу для середнього шару В, і (3) через проміжок часу до 1 с уприскують смолу для другого шару А. Послідовне уприскування через установлені проміжки часу забезпечує однорідність шару В. У якості смол зазначені ПЕТ (шари А) і EVON (шар В). Для цілей даного винаходу замість шарів із EVON або додатково до них, для шару В, заявники використовують шари з полієфіру, що поглинає кисень, поряд із ПЕТ, який застосовується у вигляді шарів А.

Спосіб виготовлення багат шарових заготовок для пляшок із використанням форми для багат шарового формування з розподільними литниками, що обігріваються, який включає у себе множину форсунок для уприскування цілого ряду різноманітних смол для одержання багат шарового продукту, описаний у патенті США №5,232,710 (Miyazawa et al.) Форма з розподільними литниками, що обігріваються, складається з багатьох кількості блоків розподільних каналів, де кожний має канал для проходження кожної смоли у відповідну порожнину. Блоки з литниками, що обігріваються, знаходяться один над одним, а між ними знаходяться терморегулювальні шари. Кожний блок із литником, що обігрівається, має засіб для регулювання температури, щоб підтримувати оптимальну температуру переробки для кожної смоли. Зазвичай, тришарові пляшки містять шари ПЕТ-EVON-ПЕТ. Для цілей даного винаходу замість шарів із EVON або на додаток до них заявники застосовують шари зі співполієфіру, що поглинає кисень, у комбінації із шарами з ПЕТ.

Варіант І-В Спосіб переформування/нашарування для виготовлення багат шарових пляшок і заготовок.

Заявка WO 95/00325, опублікована 5 січня 1995р., розкриває типову тришарову ПЕТ-EVON-ПЕТ пляшку і заготовку для неї. Зовнішній ПЕТ шар складається з вторинного ПЕТ. Внутрішній ПЕТ шар, що визначає форму пляшки і знаходиться в контакті з вмістом пляшки, виконаний із первинного ПЕТ. Шар із EVON може бути відсутнім, коли у багат шарового контейнера немає потреби в наявності бар'єра для кисню. Кутовий фланець у шарі з первинного ПЕТ утворюється формою на кінці заготовки, і на ньому розміщується пристосу-

вання для закупорки пляшки (а саме, відкритий кінець заготовки). Фланець простягається достатньо далеко, щоб прокладка кришки стикалася тільки з первинним ПЕТ, у той час як різьблення на шийці відповідає різьбленню, виконаному з шару вторинного ПЕТ. Внутрішній шар із первинного ПЕТ, таким чином, формується над зовнішнім шаром із вторинного ПЕТ. Для цілей даного винаходу замість шарів з EVON або на додаток до них заявники застосовують шари із співполієфіру, що поглинає кисень, у сполученні з ПЕТ шарами.

У японському патенті JP 3275327, опублікованому 6 грудня 1991р., описаний контейнер, отриманий формуванням шляхом видуву із витяжкою і призначений для гарячих напоїв, контейнер містить шаруватий ПЕТ, який також має основу з ПЕТ і термостійкої смоли з високою температурою деформації при нагріванні. Контейнер, отриманий формуванням видувом і витяжкою, має горло, фланець, корпус і дно. Корпус виконаний із ПЕТ. Дно має шарувату структуру з ПЕТ і термостійкої смоли з температурою деформації на стадії нагрівання приблизно 100°C. Добре, якщо корпус і основа включають шар із смоли, що є бар'єром для кисню, наприклад, із EVON, у складі шаруватої структури. Термостійкою смолою служить, наприклад, ароматичний полієфір, такий, як ПЕН. Контейнер для напоїв особливо придатний для заповнення гарячими рідинами, тому що деформація при нагріванні, що відбувається під час заповнення звичайних багат шарових пляшок, відсутня. Для цілей даного винаходу замість шарів з EVON або на додаток до них заявники застосовують шари із співполієфіру, що поглинає кисень, у сполученні з ПЕТ і/або ПЕН шарами.

Багат шаровий пластиковий контейнер із поліпшеними бар'єрними властивостями по відношенню до газів, який містить активний поглинач кисню, що являє собою смолу (або шар газопоглинача), описаний у патенті США №4,107,362 (Emery I. Valyi). Деякі шари утворюються у спосіб переформування, що є протилежністю способу із застосуванням одночасного або послідовного уприскування з одержанням шаруватої пляшки або заготовки. Замість цього навколо осердя, що знаходиться у формі, розміщують два шари пластика і потім здійснюють формування видувом, в результаті чого отримують контейнер І, нарешті, третій шар приформовують під тиском навколо рукава, що складається з двох шарів. У результаті одержують безшовний багат шаровий контейнер. Цей контейнер містить три шари, описані також варіанти з газопоглиначем у внутрішньому шарі, і варіанти з газопоглиначем у середньому шарі. Матеріал газопоглинача, спроможний з'єднуватися з небажаним газом, що проникнув у контейнер, являє собою добавку до пластику в тому шарі, де він утримується. Для цілей даного винаходу заявники використовують у тришаровому виробі шари співполієфіру, що поглинає кисень, замість неполієфірного середнього шару, який містить газопоглинач.

Варіант І-С Удосконалені способи виготовлення пляшок.

Спосіб виготовлення пляшок із стінками з матеріалу з високим ступенем кристалічності й основою з матеріалу з низьким ступенем кристалічності

описаний у патенті США №5,520,877 (Collette et al.) Відповідно до цього джерела (Collette et al.) пляшки особливо придатні як контейнери багаторазового використання, що можуть витримати дію високих температур, при котрих їх промивають каустиком, і продукти, що зберігаються в них, майже не мають присмаку. Відповідно до цього патенту пляшки також придатні для гарячих речовин. Пляшка формується з одного шару, виконаного з ПЕТ, із заготовки, причому частина заготовки, що утворює бічну стінку, спочатку розширюється, нагрівається для осідання і знову розширюється. Частина заготовки, що утворює основу, захищена від впливу тепла і розширюється чи до стадії термообробки, чи після неї. Для цілей даного винаходу використовується тільки спроможність до заповнення гарячими продуктами, а єдиний шар із ПЕТ замінений тришаровою конструкцією ПЕТ/співполіефірний поглинач/ПЕТ.

Інший спосіб виробництва пластикових пляшок для заповнення гарячими продуктами описаний у патенті США №5,474,735 (Krishnakumar et al.) У цьому патенті розкриті спосіб і устаткування для виготовлення пластикового контейнера з підвищеним ступенем кристалічності для досягнення підвищеної термостабільності. По суті аморфна й прозора заготовка при температурі молекулярної орієнтації розширюється у процесі імпульсного видуву один або декілька разів з одержанням проміжного виробу до кінцевої стадії розширення, коли контейнер досягає необхідних розмірів. Стадія імпульсного видуву здійснюється при досить високій швидкості розтягнення, щоб утворилися численні центри кристалізації з наступним викачуванням повітря для релаксації орієнтації аморфного матеріалу, а стадія остаточного розширення виконується при низькій швидкості розтягнення для зведення до мінімуму орієнтації аморфних ділянок. Отриманий контейнер характеризується більш високою температурою деформації і зниженою усадкою при нагріванні, і особливо придатний у якості контейнера для напоїв, що заповнюються в гарячому стані. Передбачена пневмоформа й пристосування для подачі рідини, включаючи вимрювальну камеру й пуансон, для подачі повітря, що чергується, для розтягнення з високою і низькою швидкостями. Для цілей даного винаходу заявники замість одношарових пляшок із поліефіру використовують тришарову конструкцію ПЕТ/співполіефірний поглинач/ПЕТ стінок пляшок.

Спосіб виготовлення пляшок описаний у патенті США №5,533,881 (Collette et al.) У цьому патенті розкриті спосіб і устаткування для виготовлення шляхом пневмоформування контейнера з полімеру, що твердіє при розтягненні. Контейнер має глибокі пази для прикріплення ручки "після формування". Контейнер формується в модифікованій пневмоформі, яка має лопаті, що витягаються. Ці лопаті трохи виступають для того, щоб можна було при видуві відформувати частково канавки, і потім вони витягаються для механічного формування глибоких пазів для ручки. Стадія механічного формування дозволяє перебороти межі розтягнення, що накладаються твердінням при розтягненні пластичного матеріалу під час пневмоформування, а прикріплення ручки "після фор-

мування" дозволяє знизити тривалість циклу й одержувати менше дефектів у порівнянні з відомими операціями з формування ручки "у формі". Для цілей даного винаходу заявники замість пляшок з одношаровою стінкою з поліефіру застосовують тришарову конструкцію стінок пляшки ПЕТ/поглинач кисню - співполіефір/ПЕТ.

У патенті США №5,032,341 (Krishnakumar et al.) описаний спосіб формування тришарових та п'ятишарових заготовок для пляшок. У цьому патенті описана пластикова заготовка, з якої одержують пляшку у спосіб пневмоформування. Тришарова заготовка заміняється п'ятишаровою в основі заготовкою, при цьому вторинний полімер, що утворює середній шар тришарової заготовки, утворює внутрішній проміжний шар і зовнішній проміжний шар при третьому уприскуванні матеріалу. Краще, якщо матеріал, що уприскується по черзі третім, є тим самим матеріалом, що й первинний полімер, який уприскується першим. Це приводить до зменшення вартості заготовки, а також до того, що в інжекційній форсунці запишається деяка кількість матеріалу, уприсканого останнім, що має ту ж природу, що і перший уприснутий матеріал для такої заготовки в тій самій порожнині форми для виготовлення заготовки. Заготовка для пляшки являє собою тришарову конструкцію типу А-В-А, де остання частина шару В розводиться менш дорогою смолою С таким чином, щоб основа стала п'ятишаровою (А-В-С-В-А), а стінки тришаровими (А-В-А). Це сприяє зниженню кількості матеріалу в шарі В в основі пляшки і тим самим зменшує вартість контейнера. Для цілей даного винаходу А являє собою полімер, який використовується для виготовлення пляшок, наприклад, ПЕТ, В - співполіефірна смола, що поглинає кисень, і С - речовина менш дорога, ніж полімер для шару В, наприклад, поліефір, що використовується для пляшок, або вторинний/регенерований поліефір, що використовується для виробництва пляшок.

Варіант I-D. Спосіб, при якому розшаровування зведене до мінімуму.

Провітрюваний багатшаровий захисний контейнер описаний у патенті США №4,979,631 (Collette et al.) У цьому патенті описані пневмоформовані пластикові контейнери, причому, принаймні, корпус таких контейнерів є шаруватим і включає, наприклад, бар'єрний шар, котрий у випадку контейнера для газованих продуктів буде являти собою бар'єрний шар для газу. Було встановлено, що в таких пляшках не відбувається розшаровування, це досягнуто за рахунок виконання корпусу контейнера з невеличкими отворами, що проходять не через весь корпус, а знаходяться в тій його частині, де відбувається розшаровування, і де є ймовірною акумуляція ваги, що проникає, такої, як CO<sub>2</sub> із газованих напоїв, що утримувалися у пляшці. Невеличкі відвідні отвори можуть бути виконані в зовнішній стінці контейнера, наприклад, шляхом проколювання голками, або за допомогою лазера. У випадку застосування голок останні вводяться у пневмоформу для пневматичного формування контейнера із заготовки і, зазвичай, розміщуються уздовж ліній рознімання пневмоформи, а також у центральній частині стінки. Конструкція і робота

гопок може бути передбачена в декількох формах. У випадку пляшок із тришаровими стінками типового складу ПЕТ/співполіефір, що поглинає кисень/ПЕТ, проблема розшаровування виключається завдяки подібності властивостей двох смол. Проте, застосування співполіефіру, що поглинає кисень, який містить велике число олигоолефінових сегментів (наприклад, більше 12% від ваги співполіефіру), є випадком, коли заявники застосовують спеціальні методи зниження до мінімуму розшаровування, наприклад, виконання невеличких отворів, як описано вище.

Добре відомі також інші способи зменшення розшаровування, такі, як застосування адгезивів. Ще один спосіб виготовлення багатшарових заготовок, стійких до розшаровування, передбачає охолодження заготовки в той час, коли вона ще знаходиться на дорні. У цьому випадку дорни й заготовки видаляються з порожнини форми відразу ж, як тільки це стає можливим без значної фізичної деформації заготовки. Потім заготовки охолоджуються на осерді протягом прийнятного проміжку часу, що запобігає розшаровуванню заготовки. Охолодження заготовок поза порожнинами форми також відбувається швидше і дає можливість скоротити цикл, коли є доступними засоби, такі, як обертова голівка для застосування множини осердь. Застосування адгезивів або охолодження заготовок передбачено заявниками у випадках, коли виготовлені пляшки можуть виграти від такої обробки.

## II. Склад співполіефірів, що поглинають кисень

Як указувалося раніше, сполуки, що поглинають кисень, є блок-співполіконденсатами, які містять, в основному, сегменти поліконденсаційних полімерів і олигоолефінові сегменти в кількості, що забезпечує спроможність поглинати кисень. Термін "в основному" означає, що, принаймні, 50% від ваги співполіконденсату складають сегменти поліконденсатів. При виготовленні пляшок краще в якості сегментів поліконденсатів використовувати сегменти складних поліефірів. Для шарів у багатшарових пляшках, коли деякі із шарів виконані з ПЕТ і/або ПЕН, найкращі є сегменти з блок-співполіефіру, що містить ланки ПЕТ і/або ПЕН. Головною причиною цього є те, що співполіефіри, що поглинають кисень, є найбільш придатними, якщо вони отримані на основі поліефірів, які зазвичай використовуються для виготовлення пляшок. ПЕТ і ПЕН є такими поліефірами завдяки їхній прозорості, жорсткості і вже тривалого використання для зберігання харчових продуктів і напоїв. Застосування інших поліефірів замість ПЕТ і/або ПЕН для виконання шарів А в структурі А/В/С (А являє собою зовнішній шар) шаруваті пляшки обумовить використання поліефірних сегментів на основі поліефіру, що утримується в шарі А, у складі поліефіру в шарі В пляшки. Часто шари А і С в структурі А/В/С пляшки є однаковими, але шар А може бути виконаний із регенованого поліефіру, тому що цей шар ізольований від вмісту пляшки. Олігоолефінові сегменти співполіефіру відповідалі за спроможність поглинати кисень.

Не обмежуючись будь-якою теорією, заявники вважають, що механізм поглинання кисню вуглеводневими сполуками, такими як олефінові олиго-

мери, полягає у фіксації кисню на вуглеводнях за рахунок утворення гідроксильних або гідроперекисних груп. Вважається, що ці групи утворюються за вільнорадикальним механізмом, і при цьому утворюються проміжні перекисні групи. У молекулі вуглеводню атоми вуглецю, до яких приєднані тільки один атом водню (так званий третинний водень), більш сприйнятливі до утворення вільних радикалів, ніж атоми вуглецю, до яких приєднані три атоми водню. Заявники вважають, що алільні атоми водню (атоми водню, приєднані до атома вуглецю з подвійним зв'язком) також схильні до утворення вільних радикалів. Заявники вважають, що вуглеводні, такі як поліолефіни, особливо полідієни, є потенційним джерелом вторинних і третинних атомів водню, а також активованих атомів водню в алільних групах. Заявники розробили способи введення цих фрагментів, що поглинають кисень, у поліефіри, які застосовуються для виготовлення пляшок, шляхом одержання співполіефірів, що містять олигоолефіни з кінцевими функціональними групами. Співполіефіри, що поглинають кисень, докладно описані в заявці США №08/717,370, яка подана 23 вересня 1996р і зараз знаходиться на розгляді.

Олігоолефінові сегменти (блок-співполіефіри, які використовуються при одержанні шарів у процесі виготовлення пляшок) отримують шляхом співполіконденсації із використанням сегментів функціоналізованих олигоолефінів, кінцеві групи яких спроможні вступати в реакції поліконденсації. Це є важливою і відмінною рисою цих з'єднань, тому що насправді олигоолефіни є адитивними полімерами, сегменти яких вводяться в поліконденсат. Функціоналізація олефінових олигомерів введенням кінцевих груп є зручним способом введення сегментів адитивних полімерів у співполіконденсат. У реакції поліконденсації можуть вступати багато кінцевих груп, але кращими з них є гідроксильні (-OH) і карбоксильні (-COOH) групи, тому що використання таких кінцевих груп призводить до одержання співполіефіру, що містить лише складноєфірні зв'язки між поліефірними та олигоолефіновими сегментами.

Придатними є, наприклад, змінні (-NN<sub>2</sub>) кінцеві групи, але вони призводять до утворення деякої кількості поліамідних зв'язків поблизу олигоолефінових сегментів поліефіру. Фахівцям зрозуміло, що деякі або всі атоми водню в кінцевих групах можуть бути заміщені іншими групами, і при цьому залишиться та сама структура поліефірів.

Кращим олефіновим олигомером є полібутадієн (ПБД), оскільки він має спроможність поглинати кисень і швидко реагує з киснем, особливо при наявності каталізатора на основі перехідного металу, такого як кобальт. Особливо прийнятним є олигобутадієн із гідроксильними групами на кінцях із молекулярною вагою 1000-3000, тому що при його застосуванні утворюється дуже прозорий співполіефір, який являє собою блок-співполіконденсат, що містить, головним чином, сегменти ПЕТ, ПЕН або інших поліефірів, а також тому, що він є комерційно доступним у вигляді продукту необхідного ступеня чистоти.

Співполімери, отримані на основі олигоолефінів із молекулярною вагою в інтервалі від 1000 до

3000, мають прозорість, що складає більше 70% від величини прозорості немодифікованого поліефіру, сегменти якого введені у співполімер. Олігоолефінові сегменти відповідають за спроможність співполіефіру поглинати кисень і утримуються в такій кількості, яка є необхідною для забезпечення бажаної спроможності поглинати кисень. Олігоолефінові сегменти, зазвичай, складають менше 50% від маси співполіконденсату, краще, якщо 2-12% від маси співполіконденсату. Співполіефіри, що включають 2-12% (мас.) полібутадієнових сегментів і решту - сегменти ПЕТ, ПЕН і/або інших поліефірів, що використовуються для виготовлення пляшок, включаючи ПЕТБ, ПЕТГ і АПЕТ, є особливо прийнятними завдяки їхній прозорості, спроможності до двохосового розтягнення і величині температури силування, яка перевищує кімнатну (температура зберігання або температура навколишнього середовища) температуру ПЕТГ являє собою модифікований ПЕТ, у якому, приблизно, до 40 мол % поліетиленгліколю (мономеру) замінено еквівалентною мольною (у %) кількістю циклогексану, заміненого в положенні 1,4- або 1,3-гідроксиметильними групами. АПЕТ є аморфним ПЕТ, який випускається Eastman. ПЕТБ являє собою модифікований ПЕТ, у якому приблизно до 40 мол % терефталевої кислоти замінено 4,4'-дікарбосидифенілом. Для фахівців очевидно, що в комбінації із співполіефірним поглиначем кисню для оптимізації спроможності поглинати кисень і/або інших властивостей можна використовувати додаткові поглиначі кисню, каталізатори (такі, як кобальт) та інші добавки. Співполіефіри, що поглинають кисень, можуть бути отримані прямою поліконденсацією із введенням бажаної кількості олефінового олігомеру з кінцевими гідроксильними групами, при цьому еквівалентна кількість мономеру, що містить діокси, (наприклад, етиленгліколя) не бере участі у процесі прямої поліконденсації. Заявники встановили, що кращий спосіб здійснення цього винаходу полягає в одержанні співполіефірів шляхом переетерифікації в реакційному екструдері (замість прямої поліконденсації) із використанням у якості вихідних сполук поліефіру, що використовується для виготовлення пляшок (наприклад, ПЕТ), і ПБД із кінцевими групами на кінцях. Варіанти, в яких співполіефір, що поглинає кисень, утворюється *in situ* разом із стадією виготовлення пляшок або ж як частина процесу виготовлення пляшок, також входять до об'єму даного винаходу.

Співполімери, що поглинають кисень, як позначаються як Приклади від II-A до II-J, зазначені нижче в Таблиці 1, були отримані на дослідній установці у спосіб, описаний нижче. Екструдер ZSK-30 був обладнаний пристроєм постачання гранульованого ПЕТ, подання якого здійснювалося в атмосфері азоту. ПБД із кінцевими гідроксильними групами знаходився в посудині для в'язких

рідин, із якої він подавався самостійно за допомогою об'ємного насоса в отвір усмоктування під вакуумом в екструдері ПЕТ (Shell Clear Tuf® 7207) піддавали екструзії зі швидкістю 8 фунтів (3,6 кг) за годину, що забезпечило час перебування реагентів приблизно 4 хвилини при температурі в інтервалі 260-270°C. ПБД із кінцевими гідроксильними групами (Elf Atochem RLM20 - мол. вага 1230 - або RH745 - мол. вага 2800) подавали насосом до екструдера зі змінними швидкостями для одержання концентрації полібутадієну з кінцевими гідроксильними групами в інтервалі 2-12% у зоні змішування в екструдері. Для впливу на вакуумну зону, наступну за зоною змішування, але не досягаючи отвору голівки, використовували ущільнення розплаву. Отримані екструдати були сухими і не димили, вони легко перероблялися на гранули після різкого охолодження у водяній ванні. На поверхні водяної ванни не спостерігалось утворення поверхневої плівки (вуглеводневої плями), що свідчить про утворення співполімеру в процесі переетерифікації під час реакційної екструзії. Наявність плівки у водяній ванні свідчило б про наявність непрореагованого олігоолефіну. Октоат кобальту (Hulls Nuodex® D M R, 8% кобальту) використовували в кількості, що забезпечує концентрацію Co 50 ч. на мільйон, коли ПБД із кінцевими гідроксильними групами застосовували в кількості 2% (мас.), і 200 ч. на мільйон, коли ПБД з кінцевими гідроксильними групами застосовували в кількості 8% (мас.). Всі співполімери-поглиначі, отримані в описаний вище спосіб, мали одиничну температуру склування ( $T_g$ ) в інтервалі 62,0-72,9°C. Співполімери, отримані у вищеописаний спосіб, були придатні до переробки з розплаву і до переробки у пляшки і/або шаруватий матеріал для багатошарових пляшок відповідно до кращого варіанта виготовлення тришарових пляшок за винаходом. У галузях, де потребується застосування співполіефірів із більш високим значенням характеристичної в'язкості ( $[\eta]$ ), можуть бути використані способи підвищення молекулярної ваги. Наприклад, одержання співполіефіру у спосіб прямої поліконденсації (замість переетерифікації) призводить до утворення співполіефіру з більш високими значеннями молекулярної ваги. Крім того, до співполіефіру, який одержується у спосіб переетерифікації, для збільшення молекулярної ваги можна додавати модифікатори реологічних властивостей розплаву.

Співполіефіри, позначені як Приклади II-K - II-M у нижченаведеній Таблиці 1, були усі отримані шляхом реакційної екструзії у двошнековому екструдері ZSK-30. Спочатку гранули ПЕТ (Shell Tray Tuf® 1006) сушили в печі з осушувачем при 125°C протягом 8 годин. Потім гранули подавали до постачальної секції екструдера через пристрій для постачання, де вони знаходились в атмосфері азоту.

Таблиця 1

## Склад співполіефірних поглиначів

Приклад	ПБД, % (мас.)	Мол. вага ПБД	Поліефір	Примітки
II-A	2	1230	ПЕТ	
II-B	4	1230	ПЕТ	
II-C	4	2800	ПЕТ	
II-D	4	1230	ПЕТ	Додано 150 ч. на мільйон кобальту
II-E	4	2800	ПЕТ	Додано 150 ч. на мільйон кобальту
II-F	6	1230	ПЕТ	
II-G	8	1230	ПЕТ	
II-H	8	2800	ПЕТ	
II-I	10	1230	ПЕТ	
II-J	12	1230	ПЕТ	
II-K	4	1230	ПЕТ	Додано 0,2-0,3% (мас.) піромелітового діангідриду (ПМДА)
II-L	4	1230	ПЕТИ	ПЕТИ модифікований ПЕТ, коли терефталева кислота заміщена ізофталевою кислотою
II-M	4	1230	ПЕТН	ПЕТН модифікований ПЕТ, коли деяка кількість терефталевої кислоти заміщена нафталіндікарбоною кислотою
II-N	4	1230	ПЕН	

В'язкий низькомолекулярний (молекулярна вага становить близько 1230) полібутадієндіол (R 20 LM, Elf Atochem) поміщали до автоклаву і створювали азотом тиск. Потім окремо подавали отриману рідину в розплав ПЕТ крізь інжекційний отвір за допомогою об'ємного насоса. Швидкість подачі ПЕТ складала приблизно 14,4 фунт/год (6,48 кг/год), у той час як полібутадієндіол подавали зі швидкістю приблизно 0,6 фунт/год (0,27 кг/год). Час перебування реагентів складав приблизно 4 хвилини, що дозволило завершити співполімеризацію в екструдері. Температуру реакції підтримували в інтервалі 250-270°C. Леткі речовини, що утворилися у процесі реакції, видалялися крізь відкритий отвір в екструдері, за допомогою вакуумного насоса. Екструдат співполіефіру охолоджували і гранулювали. Отримані гранули упаковували в мішок із непроникує для вологи й газу алюмінієвої фольги. Для охорони отриманого продукту від забруднення киснем уся екструзійна лінія працювала в атмосфері азоту (включаючи промивання мішків для зберігання в азоті).

У Прикладі II-K для подовження ланцюга використовували ПМДА, що сприяв підвищенню молекулярної ваги співполіефіру і, отже, характеристичної в'язкості (IV) співполіефірів. Наприклад, IV співполіефіру на основі ПЕТ і 4% (мас.) ПБД (мол. вага 1230) (Приклад II-B) складала 0,57, що є прийнятним для використання при виготовленні пляшок. Додання 0,2% (мас.) ПМДА призводить до збільшення IV до 0,71, а додання 0,3% (мас.) ПМДА - до збільшення IV до 0,74. Такі сполуки за в'язкістю дуже близькі до самого ПЕТ (наприклад, ПЕТ Shell 7207 має номінальну в'язкість 0,72).

У випадку пивних пляшок необхідно виключити або, принаймні, звести до мінімуму втрату двоокису вуглецю (CO<sub>2</sub>) крізь стінки пляшки. Дослідження, проведені заявниками, показали, що модифікований ПЕТ, у якого деяка кількість терефталевої кислоти було заміщено ізофталевою

кислотою (або еквівалентними похідними) і/або у якого деяка кількість терефталевої кислоти була заміщена нафталіндікарбоною кислотою (або еквівалентними похідними), являє собою поліефір із чудовими бар'єрними властивостями щодо CO<sub>2</sub>, які використовуються для виготовлення пляшок. Представниками таких з'єднань є ПЕТИ і ПЕТН у Таблиці 1. Як такий, модифікований ПЕТ, зазвичай, використовується для виготовлення пивних пляшок, оскільки він має підвищену непроникує щодо CO<sub>2</sub>. Особливо прийнятними є суміші ПЕТИ і/або ПЕТН. Для забезпечення максимальних захисних властивостей щодо CO<sub>2</sub>, модифікований таким самим чином ПЕТ можна також використовувати в якості джерела поліефірних сегментів у співполіефірах, що поглинають кисень, а також у якості розріджувача в шарі пляшки, що поглинає кисень.

### III Оптимізація відсутності проникнення кисню

Іншим винахідницьким елементом даного винаходу є різноманітні способи регулювання поглинальної спроможності до досягнення повної або майже повної відсутності проникнення кисню залежно від галузі застосування. Ці способи не тільки є різноманітними, але також можуть бути здійснені легко, у деяких випадках із досягненням необхідної поглинальної спроможності при виготовленні пляшок, а в інших випадках - при заповненні пляшок. Звісно, можна використовувати більшу кількість поглиначів кисню і/або більш товсті шари поглиначів. Але ціль полягає в досягненні необхідного ступеня спроможності поглинати кисень у найефективніший спосіб для вироблення пляшок у промисловому масштабі. Як тільки ступінь поглинання кисню встановлена, можна за допомогою комбінації різноманітних описаних тут способів досягти потрібної спроможності поглинати кисень і/або практично повної або майже повної відсутності поглинання кисню під час зберігання.

Приклад III-A. Молекулярна вага сегментів у

співполімері, що поглинає кисень

Зміна молекулярної ваги сегментів ПБД, який використовується при одержанні співполієфіру, що поглинає кисень, являє собою спосіб регулювання спроможності співполієфіру поглинати кисень, як це було описано в заявці, що знаходиться на розгляді, за номером 08/717,370, поданій 23 вересня 1996р. У цій заявці у Прикладах 12 і 14 описані співполієфіри, що містять 4% (мас.) сегментів ПБД і 96% (мас.) сегментів ПЕТ. Співполімер за Прикладом 12 (ПБД із мол. вагою 2800) був набагато більш ефективним поглиначем кисню, ніж співполієфір за Прикладом 14 (ПБД із мол. вагою 1230) при температурі навколишнього середовища й у відсутності кобальтового катализатора. Зміна цим шляхом спроможності поглинати кисень або терміну зберігання є, мабуть, способом, що застосовувався раніше всіх інших способів, при цьому рішення повинно бути прийняте до виготовлення

співполієфірів, що поглинають кисень

Приклад III-B Кількість у% (мас.) сегментів ПБД у співполієфірі, що поглинає кисень

Зміна кількості, у% (мас.), сегментів ПБД у співполієфірах є іншим способом, також описаним у заявці, що знаходиться на розгляді, за номером 08/717,370, поданій 23 вересня 1996р. Ця серія пов'язаних заявок охоплює й передбачає співполієфіри, що містять до 50% (мас.) сегментів ПБД, решту становлять - полієфірні сегменти

У наведений вище Таблиці 1 зазначені співполієфіри, що поглинають кисень, які містять 2, 4, 6, 8, 10 і 12% (мас.) сегментів ПБД. У Таблиці 2, нижче, наведені дані, які підтверджують той факт, що сполуки з більш високим відсотковим вмістом сегментів ПБД володіють також і більшою поглинальною спроможністю. Дані в Таблиці 2 були отримані у спосіб, описаний у Прикладах 12-15 заявки №08/717,370, що знаходиться на розгляді

Таблиця 2

Спроможність поглинати кисень у декількох співполієфірів  
(дані, одержані при 22°C - ісп. 150ч. на мільйон кобальтового катализатора)

Кількість сегментів ПБД у співполієфірі, % (мас.)	0	2	4	6	8	10
Поглинання CO <sub>2</sub> через 70 днів (см <sup>3</sup> /г співполієфіру)	0	5,17	10,35	15,49	19,28	20,13

Зміна спроможності поглинати кисень або терміну зберігання також є давно відомим способом, при цьому рішення повинно бути прийняте під час одержання співполієфірного поглинача

Приклад III-C Застосування інших поглиначів кисню із співполієфірним поглиначем у стінках пляшки

На Фіг 1 шар 30 являє собою середній шар кращої структури, що поглинає кисень, в стінці багатошарової пляшки відповідно до винаходу. Хоча цей шар у деяких прикладах може містити до 100% співполієфіру, що поглинає кисень, заявники встановили, що використання розведеного співполієфіру має у цьому певні переваги. Перша з них полягає в тому, що він дозволяє легко здійснювати рівномірний розподіл поглинальної системи у стінці пляшки. Розріджувачем зазвичай є полієфір зовнішнього шару 26 стінки пляшки або внутрішнього шару 28 на Фіг 1. У більшості випадків полієфіри шарів 26 і 28 є однаковими, за винятком того, що шар 26 може бути виконаний цілком або частково з вторинного полімеру. Будь-який розріджувач, використовуваний у шарі 30, також може частково або цілком являти собою вторинний полімер.

Іншою перевагою розрідження шару 30 є те, що цей спосіб дозволяє одержувати завчасно матеріал, який повинний бути використаний у вигляді шару 30, а також один або декілька концентратів, які будуть складати шар 30, коли буде виготовлятися пляшка. Завчасне одержання матеріалу для шару 30 або його концентратів дозволяє легко включити додаткові поглиначі кисню в шар, що буде доступний для поглинання кисню разом із співполієфіром, що поглинає кисень, у шарі 30. Кращими є фотоактивні сполуки, які залишаються

інертними щодо поглинання кисню під час зберігання пляшки доти, поки не буде зроблене опромінення УФ-світлом для активізації їх і тим самим підвищення швидкості поглинання кисню. Особливо прийнятним фотоактивним поглиначем є бензофенон. Опромінення, що зазвичай активує, застосовують безпосередньо перед транспортуванням або використанням (заповненням) виготовлених пляшок.

Приклад III-D Ступінь розрідження полієфіру в шарі, що поглинає кисень

Як відзначалося вище в Прикладі III-C, більшість прикладів передбачає додавання розріджувача в шар співполієфіру, що поглинає кисень, у багатошарових пляшках. Ступінь розрідження співполієфіру в поглинальному шарі служить іншим ефективним засобом регулювання спроможності пляшки поглинати кисень. Зазвичай, кількість розріджувача складає приблизно від 0 до 95% (мас.) поглинального шару. У декількох прикладах екстремальних умов розріджувачі використовувалися в кількості більше 99% (мас.). Розріджувачем, зазвичай, є ПЕТ, первинний або вторинний, але ім може бути будь-який інший недорогий сумісний матеріал. Розрідження співполієфіру до мінімального ступеня, який лише потрібний для конкретного застосування, може значно знизити вартість пляшки.

Приклад III-E Ступінь зміщення від центру шару, що поглинає кисень

Особливо прийнятними для багатошарових пляшок, які містять шари із співполієфіру, що поглинає кисень, є випадки, коли шар поглиначів в пляшці розташований не в середині стінки пляшки між двома рівнотовщинними шарами ПЕТ. Така структура показана на Фіг 1 шар 26 - зовнішній

ПЕТ шар пляшки, що утворює зовнішню поверхню пляшки 24 - є значно товщим за шар 28 - внутрішній ПЕТ шар, що утворює внутрішню поверхню пляшки. На практиці товщина зовнішнього ПЕТ шару 26, зазвичай, знаходиться в інтервалі від товщини внутрішнього ПЕТ шару 28, до товщини, приблизно в 10 разів перевищуючої товщину внутрішнього ПЕТ шару 28.

Для будь-якої заданої сумарної величини (тобто залишаючи суму товщин шарів 26 і 28 постійною), ступінь зміщення від центру відіграє певну роль у визначенні спроможності поглинати кисень і терміну зберігання продукту в пляшках. Коли зовнішній шар ПЕТ є товстим, надходження кисню до шару поглинача буде меншим, і, таким чином, термін зберігання збільшується. Коли внутрішній шар ПЕТ є тонким, до шару поглинача крізь тонкий внутрішній шар ПЕТ надходить більше кисню з пляшки (кисень із простору над напоем у пляшці) і з інших джерел, таких як надходження крізь засоби, використовувані для закупорки пляшок. Таким чином, тонкий внутрішній ПЕТ шар сприяє більш швидкому і більш ретельному вичерпанню кисню, що утримується в пляшці. У типових прикладах шар поглинача (30 на Фіг 1), що включає розріджувач, якщо він уводиться, зазвичай складає біля 10% (мас) від загальної ваги пляшки, а співполіефірний поглинач в цьому шарі буде міститися у кількості приблизно від 0,5 до 10% від маси пляшки, залежно від ступеня розрідження. Зазвичай, співполіефірний поглинач містить приблизно 4% (мас) сегментів ПБД у співполіефірі. Пляшки відповідно до винаходу містять 99,6 - 99,98% (мас) поліефіру і поліефірних сегментів, і краще, якщо 99,92% (мас) поліефіру і поліефірних сегментів.

Для фахівців очевидно, що спроможність поглинати кисень і/або термін зберігання пляшки можна регулювати шляхом зміни товщини тільки внутрішнього ПЕТ шару (28 на Фіг 1) і тільки зовнішнього ПЕТ шару (26 на Фіг 1). Ці внутрішній і зовнішній ПЕТ шари можуть змінюватися окремо і незалежно один від одного. Немає жодної потреби витримувати постійну суму товщин двох шарів, що уводяться разом, це можна робити лише для порівняння при даній кількості ПЕТ на пляшку і/або визначення оптимального розміщення середнього шару. У той час як, виходячи із загальних міркувань, товстий зовнішній ПЕТ шар здається вигідним, економічний бік цього питання обмежує його товщину і кількість ПЕТ, використовуваного в пляшці.

Приклад III-F Застосування каталізаторів поглинання кисню. Приклади 23-26 заявки №08/717,370, що знаходиться на розгляді, чітко показують, що спроможність співполіефірів поглинати кисень може бути значно підвищена при наявності каталізатора на основі перехідного металу, наприклад, кобальту. Відповідно до цього, введення (або відсутність) каталізатора, а також його кількість є ще одним способом або прикладом регулювання спроможності поглинати кисень і терміну зберігання пляшок за винаходом. Кращим каталізатором на основі перехідного металу є кобальтовий каталізатор завдяки його впливу на ефективність поглинального співполіефіру. Зазвичай, кобальт застосовують у формі його карбоксилату.

Кращим є октоат кобальту, оскільки він ефективний при низьких концентраціях, комерційно доступний в підходящому розчиннику і має необхідний ступінь чистоти. Зазвичай, кобальт застосовують у межах від 50 до 300 ч на мільйон відносно маси співполіефіру або (як пояснюється нижче) 50-300 ч на мільйон відносно загальної маси співполіефіру і розріджувача, які використовуються у співполіефірному поглинальному шарі пляшки.

Пляшки за винаходом, зазвичай, є тришаровими, і тільки ПЕТ (а не шар, що поглинає кисень) знаходиться в безпосередньому контакті з продуктом в пляшці. Багато стекол, що використовуються для виготовлення скляних пляшок, містять деяку кількість кобальту, який може потрапляти в пиво. Кобальт також може бути присутнім у ПЕТ у формі слідів каталізатора, що залишився після полімеризації з кобальтовим каталізатором при одержанні ПЕТ. Декілька десятиліть тому було загальноприйнятим добавляти невеликі кількості кобальту в пиво для поліпшення стану людей. Зазвичай, в пляшкованому пиві кобальт міститься в кількості 0,1 мг/л, що декілька десятиліть тому наближалось до межі виявлення. Пиво, до якого добавляли кобальт для поліпшення стану людей, що п'ють це пиво (зберігання тверезої голови), містило біля 1,0 мг/л кобальту. Пізніше, у середині 80-х років стали з'являтися дані, які свідчили про те, що у деяких аматорів пива наявність в ньому кобальту може викликати кардіоміопатію. Цьому ризику піддавалися лише великі аматори пива, що відчували вплив великих кількостей кобальту у зв'язку з родом їхніх занять. Проте приблизно в той самий час спеціальне додання кобальту до пива було припинено.

В одношаровій пляшці з ПЕТ/MX06, описаній раніше, пиво знаходиться в контакті із сумішшю ПЕТ/MXD6, що також містить 50 ч на мільйон кобальту, тому можливим є вимивання кобальтового каталізатора з матеріалу, з якого зроблена пляшка, у пиво. У випадку багатшарових пляшок за винаходом пиво (як і будь-який інший напій) знаходиться в безпосередньому контакті тільки з внутрішнім шаром ПЕТ і не контактує з шаром, що поглинає кисень, при наявності кобальтового каталізатора. Було проведено контрольне дослідження, яке показало, що через 28 днів при температурі прискорених випробувань 120°F (приблизно 50°C) пиво в пляшці, шар В якої виконано із застосуванням 10% (мас) співполіефіру, містить приблизно 0,127 мг/л Co, що майже порівнюється з відповідним показником для пива, яке зберігалось в тих самих умовах у скляній пляшці. Цей показник склав 0,086 мг/л.

Намагаючись визначити оптимальну (мінімальну) кількість кобальтового каталізатора в шарі В, що поглинає кисень, для задоволення вимог, які ставляться до поглинання кисню й терміну зберігання при розрідженні ПЕТ шару В, заявники помітили, що розрідження співполіефіру в шарі В дійсно підвищує його ефективність, що характеризується поглинанням кисню на одиницю маси. Інакше кажучи, при достатній і постійній кількості, у% (мас), кобальтового каталізатора один грам співполіефіру може бути на 30% ефективніше, якщо використовувати чотириразове розрід-

дження у плівках Чотириразове розрідження в шарі співполієфіру підвищувало вдвічі спроможність поглинати кисень протягом 84 днів і приводило до помітного поліпшення за 168 днів. Не обмежуючись жодною теорією, заявники вважають, що співполієфір (який міститься в шарі поглиначів) діє як аттрактант для  $\text{Co}$ . Така достатня (для цілей каталізу) кількість кобальту вичерпується там, де вона є необхідною (у співполієфірі) незалежно від використаної кількості в межах застосування винаходу. Заявники вважають також, що ця властивість викликана застосуванням кобальтового каталізатора у формі аліфатичних сполук. Таким чином, кращими каталізаторами є аліфатичні карбоксилати кобальту. Найкращим є октоат кобальту, тому що, виявляючи ці властивості, він змушує співполієфір виявляти оптимальну властивість щодо поглинання кисню, а також є доступним у промисловій формі із застосуванням розчинника, концентрації й ступеня чистоти, що потребуються для прикладів за винаходом. При проведенні досліджень, які дозволили зробити висновок, що розріджений співполієфір має більш високу поглинальну спроможність, заявники зауважили, що недоліком цього є більш тривалий індукційний період досягнення співполієфіром повної спроможності поглинати кисень.

Приклад III-G Одночасне використання прокладки, що поглинає кисень, для пляшкових пробок

Як уже відзначалося раніше, одним із можливих джерел надходження кисню в пивні пляшки є матеріал прокладки для пробки. Застосування прокладки для пробки, що поглинає кисень, забезпечує гарний захист від можливого джерела забруднення киснем. Крім свого прямого призначення поглинати кисень, прокладка пробки може бути використана для забезпечення більшого поглинання кисню й видалення його з простору над продуктом, оскільки вона безпосередньо контактує з цим простором. Такі прокладки для пробки також можуть бути виготовлені із співполієфірних поглиначів кисню за винаходом, що спроможні поглинати кисень як у сухому, так і у вологому стані. Проте, навколишнє середовище дозволяє використовувати інші поглиначі, які виявляють поглинальну спроможність тільки при наявності вологи, наприклад, поглиначі на основі заліза. Прокладка для пляшкової пробки, що містить поглинач кисню на основі заліза, описана в патенті США №4,840,240. Потенційне використання і кількість поглиначів кисню в прокладці для пляшки являє собою ще один варіант регулювання спроможності поглинати кисень і/або терміну зберігання багатшарових пляшок за винаходом. Кращі прокладки за винаходом містять поглинач кисню між зовнішнім (металевим або пластиковим) шаром пробки пляшки і внутрішнім шаром, що є проникним для кисню (а також проникним для водяних парів у випадку поглиначів на основі заліза). Проникна внутрішня прокладка потрібна для ізоляції поглиначів від пляшованого продукту, у той час як кисень із простору над продуктом досягає поглиначів і там поглинається. Такі пляшкові пробки, які включають у себе зовнішній металевий або пластиковий шар, внутрішній проникний для кисню шар

і поглинач кисню між ними, можуть бути виготовлені заздалегідь і зберігатися (у середовищі зі зниженим утриманням кисню, якщо необхідно) у таких умовах, щоб бути придатними для негайного використання під час заповнення пляшок. Застосування прокладок, що поглинають кисень, для пробки дозволяє на остаточне регулювання спроможності поглинати кисень і/або терміну зберігання до стадії заповнення пляшки.

Приклад III-H Застосування декількох шарів, що поглинають кисень Хоча у переважній частині даного опису йде мова про пляшки тільки з одним шаром, що поглинає кисень, в її стінці, винаходом передбачене також використання декількох шарів, що поглинають кисень. Наприклад, п'ятишарова стінка пляшки зі структурою A/B1/A/B2/A (де A означає ПЕТ, B1 означає зовнішній шар поглиначів, A<sup>1</sup> означає первинний або вторинний ПЕТ і B2 означає внутрішній шар поглиначів) дає можливість використовувати вторинний ПЕТ. Цей варіант також припускає структуру, де шар B1 може бути оптимізований для поглинання кисню, що проникає усередину з навколишнього середовища, а шар B2 може бути оптимізований для поглинання кисню з порожнини пляшки.

Відношення швидкості проникнення кисню до терміну придатності до вживання при збереженні

Очевидно, що між швидкістю надходження кисню в пляшку у встановлених умовах зберігання і терміном придатності до вживання при збереженні продукту існує взаємозв'язок. У попередньому розділі були описані різноманітні способи для зручного й економічного регулювання швидкості проникнення кисню до необхідної величини для того, щоб забезпечити потрібний термін придатності до вживання при збереженні пляшованого продукту. Розгляд Фіг 2 і 3 може допомогти подальшому з'ясуванню відношення швидкості проникнення кисню до терміну придатності до вживання при збереженні. На Фіг 2 наведені ідеальні дані, які відповідають моделі проникнення кисню для пластикових пляшок. Представлений тут графік ілюструє швидкість проникнення кисню (у будь-яких зручних одиницях об'єму на одиницю поверхні стінки пляшки) по осі Y. Уздовж осі X відкладений час. Усі ці дані відповідають пляшкам, що мають задану загальну товщину стінки. Для типової пляшки за винаходом типова загальна товщина стінки знаходиться в інтервалі від 10 до 25 милей ( $1\text{ милей} = 2,54 \times 10^{-5}\text{ м}$ ). Швидкість проникнення кисню крізь стінку пляшки з ПЕТ є постійною, тому що ПЕТ характеризується фіксованою швидкістю проникнення  $\text{O}_2$  за даних умов зберігання. Швидкість проникнення у випадку пляшки зі стінкою ПЕТ/EVOH/ПЕТ також є постійною, але завжди менше, ніж у випадку ПЕТ, тому що шар EVOH, що складає частину фіксованої товщини стінки пляшки, є більш ефективним бар'єрним шаром для  $\text{O}_2$ , ніж ПЕТ. Ситуація для пляшки, стінка якої має структуру ПЕТ/співполієфірний поглинач/ПЕТ, показана для декількох різних рівнів розрідження середнього шару співполієфірного поглиначів, як описано у попередньому розділі III-D. Завдяки тому, що співполієфір є таким чудовим поглиначем  $\text{O}_2$ , він може поглинати кисень швидше, ніж той проникає крізь зовнішній ПЕТ шар пляшки. Ця властивість спів-



поліефіру зберігається навіть при високих ступенях розрідження. Тільки з метою обговорення на Фіг 2 показано, що при ступенях розрідження, що перевищують помірні величини, повного вичерпання кисню не відбувається. Подібним чином показано, що при великих ступенях розрідження матеріал є більш проникним для  $O_2$ , що узгоджується з висновком, зробленим вище у розділі III-D, стосовно використання визначеної кількості розріджувача для регулювання поглинальної спроможності (а також швидкості й терміну придатності до вживання при збереженні). На Фіг 2 показано, що співполіефірні пляшки спочатку характеризуються швидкістю проникнення, яка приблизно дорівнює відповідному показнику пляшок із ПЕТ, тому що існує період активації (затримки) до того моменту, коли спроможність до поглинання  $O_2$  у співполіефірі досягне повного значення. Така затримка не має великого значення і легко може бути переборена за допомогою різноманітних способів. Один із простих способів полягає в тому, що пляшки виготовляють заздалегідь і потім зберігають їх протягом декількох днів (під час активації) до часу заповнення. Криві, що характеризують поглинальну спроможність співполіефіру, піднімаються угору, наближаючись до рівня ПЕТ, після того, як поглинальна спроможність співполіефіру цілком вичерпується.

Кількість кисню, що потрапив усередину пляшки внаслідок проникнення крізь її стінку, дорівнює швидкості проникнення (вісь Y на Фіг 2), помноженої на величину тривалості цього проникнення (вісь X на Фіг 2). Таким чином, кількість кисню, що потрапив у пляшку, завдяки проникненню крізь її стінку, характеризується площею під кривою для всіх трьох кривих на Фіг 2. Для будь-якого конкретного застосування (пляшкований продукт) відношення продукту до наявності кисню, зазвичай, характеризується як максимальна кількість кисню, що надійшла усередину пляшки. Відношення продукту до кисню може бути визначене у вигляді відношення, наприклад, у частинах на мільйон, але такі дані легко перетворюються на максимальну кількість кисню в розрахунку на об'єм пляшки або на масу пляшованого продукту. На Фіг 3 показані площі під кривими, схожими на криві на Фіг 2. Площа під кожною кривою є та сама і дорівнює максимальній кількості кисню, що витримує даний продукт. Фіг 3 ілюструє, як легко визначається термін придатності до вживання при збереженні для даного типу пляшки по максимальній кількості кисню, що витримує продукт (площа під кривою).

#### Приклади

##### Виготовлення пляшок

Пляшки ємністю 12 унцій ( $433\text{см}^3$ , вага 31,1г) були виготовлені на ливарній машині для одностадійного формування видувом Nissei 250TH. Використовувалася тільки частина зведеної машини. Більш докладний опис машини Nissei 250TH можна знайти у вищезгаданому патенті США №5,141,695, включеному в якості посилання. Шнек діаметром 24мм для шару А установки розрахований на 16 уприскувань для даної форми. Шнек діаметром 24мм для шару В, ступінь ущільнення 2,4 1, також розрахований на 16 уприскувань, причому шар В структури А-В-А складає 10% від маси

заготовки. Шар В виконувався з ПЕТ Shell 5900, тому що останній характеризується такою самою величиною в'язкості, що й співполіефір, що поглинає кисень, який містить близько 96% (мас.) ПЕТ і 4% (мас.) ПБД. Співполіефір (ПЕТ і 4% (мас.) ПБД) був розріджений ПЕТ до такого ступеня, що поглинальний поліефір складає 25-100% від маси шару В. Кількість каталізатора, якщо він використовувався, складала 100ч. на мільйон  $Co$ , кількість бензофенону, якщо він використовувався, складала 100ч. на мільйон у розрахунку на масу шару В (а саме, співполіефіру і розріджувача). Кобальт і бензофенон подавалися в машину у формі попередньо отриманих гранул концентрату в суміші із завантажем суміші для активного шару.

Конкретний приклад наведений нижче.

До екструдера для одержання шару А завантажують ПЕТ 7207 Shell. В екструдері для формування шару В одержують розплав сухої суміші наступних гранул:

а) 97ч. співполіефіру, що поглинає кисень, з вмістом ПЕТ і 4% (мас.) ПБД (Приклад II-B),

б) 2ч. блакитного промотора, який являє собою концентрат 0,5% (мас.) кобальту у формі октаату кобальту, у ПЕТ,

в) 1ч. білого промотора, який являє собою концентрат 1,0% (мас.) бензофенону в ПЕТ.

Концентрати б) і в) готували шляхом змішування у розплаві відповідних кількостей кожного компонента в двошнековому екструдері з наступним збором гранульованих продуктів. Температури в циліндрі екструдера для А (шару) від початкового отвору до голівки складали 265, 265, 265 і 265°C. Температури для шару В складали 250, 250, 270 і 260°C. Канали, що обігріваються, мали температуру 270°C, температура форми складала - 10°C. Загальна тривалість циклу становила приблизно 32 с/частину. Мікроскопічне дослідження шарової структури пляшки показало, що товщина шару В складала приблизно 11% від товщини стінки пляшки (передбачалося 10%). Товщина тришарової структури уздовж пляшки змінювалася, вона була більшою на ділянці поблизу шийки пляшки і меншою поблизу дна. Деталі здійснення способу є очевидними для фахівців, що мають намір одержати нерівномірний розподіл товщини тришарової пляшки.

#### Приклади 1-6

Був отриманий ряд пляшок (Приклади 1-6) із товщиною бічних стінок біля 20млей (0,5мм) вагою біля 31г кожна. Пляшки вміщали близько 12 унцій напою, стінки пляшок мали тришарову структуру (А/В/С). Для кожної із пляшок зовнішній шар А (ПЕТ) мав товщину близько 15млей (0,375мм), середній шар В (поглинальний) мав товщину біля 2млей (0,05мм), а внутрішній шар С (ПЕТ) мав товщину біля 3млей (0,075мм). В усіх випадках використаний співполіефір містив близько 4% (мас.) сегментів ПБД із молекулярною вагою 1230 і близько 96% (мас.) сегментів поліефіру Y. Таблиці 3 наведені подальші характеристики складу середнього шару (В) поглинача для кожного прикладу. Дані, що характеризують проникність кисню в пляшки за Прикладами 1-6, наведені на графіку на Фіг 4. Ці дані були отримані при вимиванні азотом повітря з пляшок згідно з Прикладами 1-6. Проник-

ність кисню вимірювали на установці MOCON Oxtran, що працює при кімнатній температурі (близько 22°C) протягом декількох днів. Результати (Фіг 4) показали поступове поліпшення бар'єрних властивостей стосовно кисню з бігом часу у пляшок із співполіефіру, що поглинає кисень. Після приблизно тритижневого терміну активації співполіефіру пляшки з достатньою спроможністю поглинати кисень (а саме, принаймні, 50% (мас) і більше співполіефіру міститься в середньому шарі В) і такі, що містили кобальт у кількості приблизно 100ч на мільйон, характеризувалися чудовими властивостями щодо кисню, а саме проникність в них кисню дорівнювала нулю. Ці властивості збері-

галися протягом 120 днів, при цьому не було помічено жодних свідчень про те, що проникність кисню перевищила нульове значення і після закінчення випробувань, приблизно через 300 днів. Пляшки з меншим вмістом співполіефіру в середньому шарі В (наприклад, 25% (мас) в Прикладі 2) мали недостатню спроможність поглинати кисень, і нульова проникність кисню в них не досягалася. Але вони характеризувались низькою (майже нульовою) постійною величиною. Слід зазначити, що вісь У на графіку Фіг 4 градуйована в тисячних частках см<sup>3</sup> кисню в день на пляшку, і, таким чином, навіть зовсім незначні похибки і/або невірні показання тут були б добре помітні.

Таблиця 3

Тришарові пляшки, що поглинають кисень  
Приклади 1 – 6

Приклад №	Шар В смоли (шар В складає 10% від маси пляшки)	Кобальт в шарі В, ч на мільйон	Бензофенон в шарі В, ч на мільйон
1	100% ПЕТ (контроль)	0	0
2	25% (мас) співполіефіру 75% (мас) розріджувача ПЕТ	100	100
3	50% (мас) співполіефіру 50% (мас) розріджувача ПЕТ	0	0
4	50% (мас) співполіефіру 50% (мас) розріджувача ПЕТ	100	0
5	50% (мас) співполіефіру 50% (мас) розріджувача ПЕТ	0	100
6	100% (мас) співполіефіру 0% (мас) розріджувача ПЕТ	100	100

#### Приклади 7-14

Інша серія пляшок за Прикладами 7-14 була піддана іншій процедурі. Кожну з цих пляшок заповнювали газом, який містив 2% (мас) кисню, це був спосіб стимуляції наявності кисню в просторі над продуктом. Потім пляшки запечатували для забезпечення їхньої газонепроникності за допомогою адгезійного прикріплення мідних пластинок з септою до пляшок. Ці умови вважалися дуже жорсткими стосовно наявності кисню в просторі над

продуктом, тому що в пляшці утримувалося 2% (мас) кисню у протилежність тому, що зазвичай у пляшці залишається незаповненим лише невеликий простір. Кількість кисню у% (мас) у пляшках цієї серії реєструвалася протягом кількох днів за допомогою установки MOCON Oxtran при 22°C і 100%-ній відносній вологості. Всі пляшки за Прикладами 7-14 містили 100ч на мільйон кобальту і 100 бензофенону в шарі В. Характеристики пляшок за Прикладами 7-14 наведені в Таблиці 4.

Таблиця 4

Тришарові пляшки, що поглинають кисень  
Приклади 7-14

Приклад №	Шар В, склад (Шар В складає 10% від маси пляшки)	Застосування УФ-опромінювання
7	100% ПЕТ	Так
8	100% ПЕТ	Ні
9	100% (мас) співполіефіру 0% (мас) розріджувача ПЕТ	Так
10	100% (мас) співполіефіру 0% (мас) розріджувача ПЕТ	Ні
11	50% (мас) співполіефіру 50% (мас) розріджувача ПЕТ	Так
12	50% (мас) співполіефіру 50% (мас) розріджувача ПЕТ	Ні
13	25% (мас) співполіефіру 75% (мас) розріджувача ПЕТ	Так
14	25% (мас) співполіефіру 75% (мас) розріджувача ПЕТ	Ні

Всі дані за Прикладами 7-14 наведені графічно на Фіг 5 і показують (за винятком контрольних Прикладів 7 і 8, у яких пляшки не містили співполіефіру, що поглинає кисень у шарі В), що кисень

поглинався з порожнини пляшки. Дані на Фіг 5 були отримані при 22°C і 100%-ній відносній вологості. Дані, отримані в Прикладах 7-14, наведені також графічно на Фіг 6. Ці дані були отримані при

60°C і 0% відносній вологості. У цьому випадку також отримані результати свідчать про поглинання кисню з порожнини пляшки співполіефіром, який міститься в шарі В.

#### Приклади 15-18

Як відзначалося раніше, спостереження показали, що розрідження співполіефіру, що поглинає кисень, розріджувачем, таким як ПЕТ, приводить до збільшення поглинальної спроможності на одиницю маси співполіефіру.

Дані за Прикладами 15-18 є демонстрацією цього ефекту. Всі співполіефірні плівки за Прикладами 15-18 містили 4% (мас.) сегментів ПБД, і решту складали сегменти поліефіру. В усіх Прикладах 15-18 містилося 100ч на мільйон бензофенону і 100ч на мільйон кобальту. Кількості бензофенону і кобальту зазначені в розрахунку на загальну масу плівки, а саме, співполіефіру, що поглинає кисень, і розріджувача. Характеристики плівок наведені нижче в Таблиці 5.

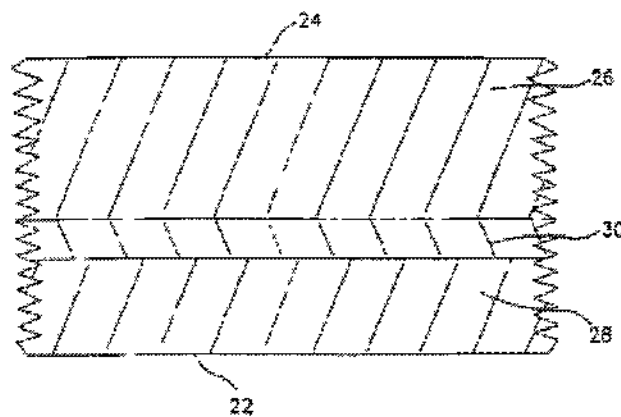
Таблиця 5

Спів поліефірні плівки, що поглинають кисень  
Приклади 15-18

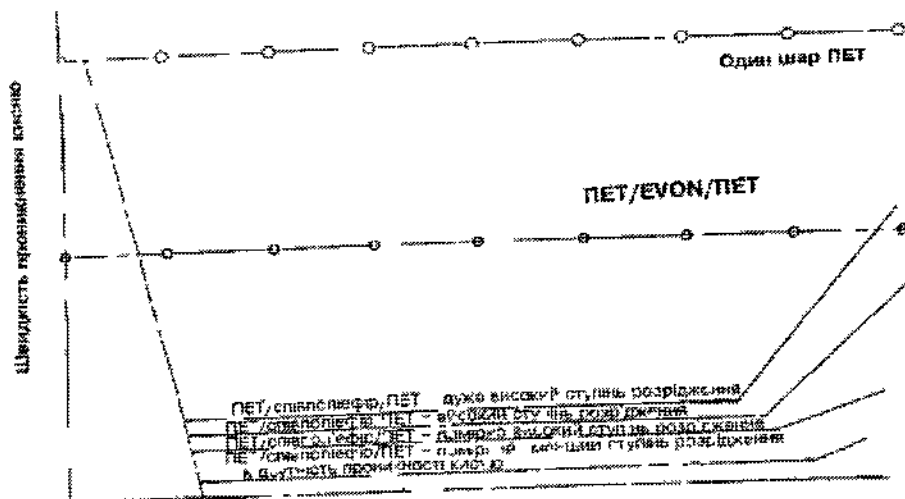
Приклад №	Вміст співполіефіру, % (мас.)	Вміст розріджувача, % (мас.)	Вміст бензофенону, ч на мільйон	Вміст кобальту, ч на мільйон
15	100	0	100	100
16	75	25	100	100
17	50	50	100	100
18	25	75	100	100

Спроможність поглинати кисень у чотирьох плівок за Прикладами 15-18 була визначена з застосуванням способу, аналогічного тому, що використовувався в Прикладах 15-18 заявки США №08/717,370, поданої 23 вересня 1996р. Використовували зразки плівок масою 5г. До кожної посудини ємністю 500см<sup>3</sup> поміщали десикант для утримання відносної вологості на нульовому рівні (0%). Результати представлені графічно на Фіг. 7. Як видно з Фіг. 7, співполіефір, що поглинає кисень, має більш високу поглинальну спроможність (кількість кисню, поглиненого одиницею маси співполіефіру) при використанні в суміші з розріджувачем у шарі В в структурі А/В/А стінки пляшки. Опис і

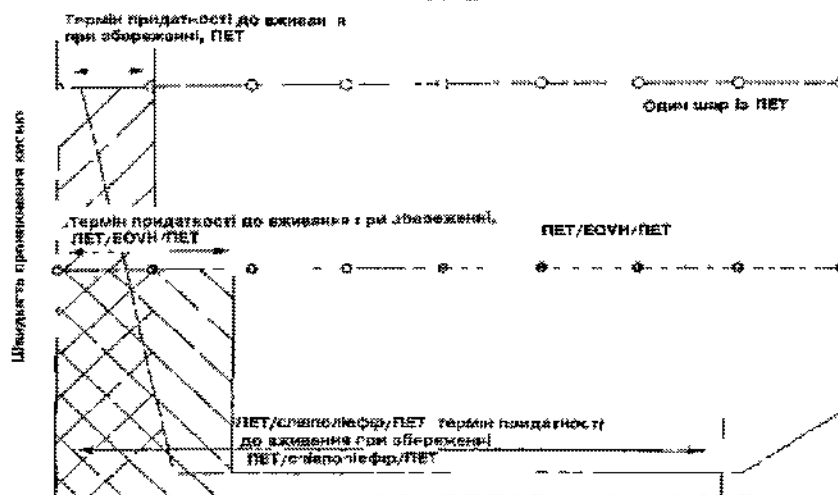
прикладі за винаходом містять докладний опис виготовлення багатошарових пляшок, що поглинають кисень. Для фахівця очевидно, що переваги від застосування даного винаходу буде мати велика розмаїтість інших контейнерів, таких як чашки, банки, підноси, які усі охоплюються його об'ємом. Крім того, ефективність співполіефіру, що поглинає кисень при нульовій (0%) відносній вологості (див. Приклади 15-18), свідчить про те, що він є ефективним поглиначем кисню навіть в умовах сухого навколишнього середовища, що робить його придатним для застосування в такому середовищі, наприклад, для упакування чутливих до кисню компонентів електронних схем.



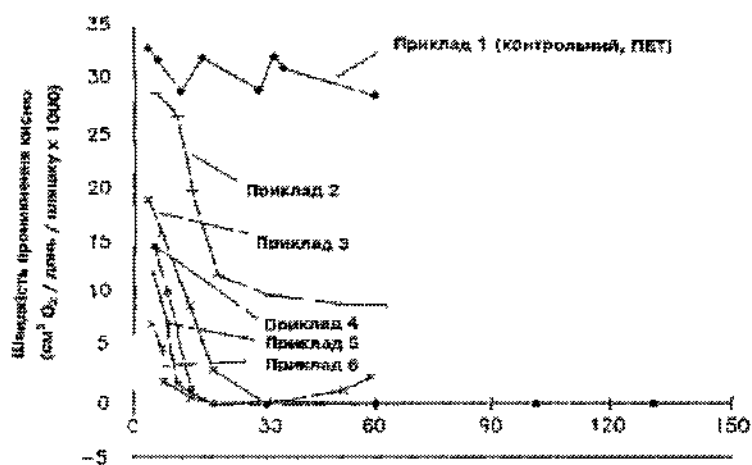
Фіг. 1



Фіг 2



Фіг 3



Фіг 4

