

(19)



(10) **LT 5415 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **5415**

(51) Int. Cl. (2006): **B65D 1/02**
C08K 3/00
C08K 5/00

(21) Paraiškos numeris: **2006 015**

(22) Paraiškos padavimo data: **2006 03 03**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2007 01 25**

(45) Patent paskelbimo data: **2007 04 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/US2004/025257**

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **2004 08 05**

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: **2006 03 03**

(30) Prioritetas: **60/498,311, 2003 08 26, US**

(72) Išradėjas:

Sanjay MEHTA, US
Zhenguo LIU, US
Xiaoyan HUANG, US
David A. SCHIRALDI, US

(73) Patent savininkas:

INVISTA TECHNOLOGIES S. A . R.L., Talstrasse 80, CH-8001 Zurich, CH

(74) Patentinis patikėtinis:

Liucija JANICKAITĖ, Inpatra UAB, Šeškinės g. 59-53, LT-07162 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Vieno sluoksnio polietilentereftalato (PET) butelių, pasižyminčių mažu pralaidumu ir geresniu skaidrumu, gavimo būdas

(57) Referatas:

Šis išradimas apima poliesterio ir dalinai aromatinio poliamido mišinį su joniniu suderinimo agentu ir kobalto druska. Mišiniui gali būti suteikta talpos forma, kuri pasižymi tiek aktyviu, tiek pasyviu barjeru deguoniui ir barjero anglies dioksido savybėmis, kartu geresne spalva ir skaidrumu, negu technikos srityje žinomos talpos. Geriausia, jei dalinai aromatinis poliamidas yra meta-ksilileno adipamidas. Joninis suderinimo agentas, geriausia, yra 5-natriosulfoizoftalio rūgštis arba 5-cinkosulfoizoftalio rūgštis arba jų dialkilo esteriai, tokie kaip dimetilo esteris (SIM) ir glikolio esteris (SIPEG). Kobalto druska yra parinkta iš grupės, susidedančios iš kobalto acetato, kobalto karbonato, kobalto chlorido, kobalto hidroksido, kobalto naftenato, kobalto oleato, kobalto linoleato, kobalto oktoato, kobalto stearato, kobalto nitrato, kobalto fosfato, kobalto sulfato, kobalto (etilenglikoliato) arba iš šių dviejų arba daugiau mišinių. Esamas dalinai aromatinio poliamido kiekis yra intervale nuo maždaug 1 iki maždaug 10

masės % nuo minėtos kompozicijos. Esamas joninio suderinimo agento kiekis yra intervale nuo maždaug 0,1 iki maždaug 2,0 molinių % nuo minėtos kompozicijos. Kobalto druskos kiekis yra intervale nuo maždaug 20 iki maždaug 500 m.d. nuo minėtos kompozicijos.

Išradimo prielaidos

1) Išradimo sritis

Išradimas susijęs su suderinamais poliamidų mišiniais poliesteriuose, tokių kompozicijų sudarymo būdais ir su talpomis, pagamintomis iš tokių kompozicijų. Tiksliau sakant kompozicijos yra mažiau geltonos spalvos negu ankstesni mišiniai. Mišiniai gali būti panaudoti kaip inertiški barjerai dujoms arba aktyvūs deguonies sugėrėjai pridėjus pereinamųjų metalų katalizatorių.

2) Žinomas technikos lygis

Plastikai pakeičia stiklines ir metalines pakavimo medžiagas, kadangi jie yra lengvi, mažiau lūžta, lyginant su stiklu ir galimai mažiau kainuoja. Vienas didžiausių poliesterių trūkumų yra jų santykinai didelis pralaidumas dujoms. Tai riboja gazuotų nealkoholinių gėrimų ir neatsparių deguoniui medžiagų, tokių kaip alus ir sultys, galiojimo laiką.

Daugiasluoksniai buteliai, turintys vidinį sluoksnį iš mažai pralaidaus dujoms polimero ir kitus sluoksnius iš poliesterio, yra parduodami rinkoje. Šio mažo pralaidumo dujoms polimerų mišiniai poliesteriuose nepavyko dėl drumstumo, susiformuojančio domenuose dviejų fazių sistemoje. Tinkamesnis poliamidas yra iš dalies aromatinis poliamidas, turintis meta-ksilileno grupes, ypač poli (m-ksilileno adipamidas), MXD6.

MXD6 biuletenis (Tr No. 0009-E) iš Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Tokyo Japan, aiškiai parodo, kad daugiasluoksnio butelio, turinčio 5 masės % MXD6 sluoksnį, drumstumas sudaro ~ 1%, lyginant su 15% tų pačių 5 masės % mišiniu.

Be to, iš dalies aromatinių poliamidų, kaip mažo laidumo dujoms polimero, panaudojimas didina pagamintos talpos geltonumą.

US patentas 4,501,781, išduotas Kushida *et al.*, aprašo tuščiavidurę, formuojamą pūtimu, biaksialiai orientuotą butelio formos talpą, apimančią mišinį iš polietilentereftalato dervos ir ksileno grupę turinčios poliamido dervos. Aprašytos tiek monosluoksnės, tiek daugiasluoksnės talpos, tačiau nepateikta informacija apie butelių spalvą.

US patentas 5,650,469, išduotas Long *et al.*, aprašo tereftalio rūgšties pagrindu gauto poliesterio, sumaišyto su mažu kiekiu (0.05-2,0 masės %) poliamido, panaudojimą, kad sumažintų acetaldehido kiekį talpoje. Iš šių mišinių gaunamos mažiau geltonos spalvos talpos negu iš atitinkamų mišinių, gautų iš poliesterio, pagaminto dimetiltereftalato pagrindu, bet šie mišiniai yra dar netinkami dėl keliamų aukštų reikalavimų žymiai sumažinti pralaidumą dujoms.

US patentai 5,258,233, 5,266,413 ir 5,340,884, išduoti Mills *et al.*, aprašo poliesterio kompoziciją, turinčią 0,05 – 2,0 masės% mažos molekulinės masės poliamido. Esant 0,5 masės % MXD6 mišinio butelio drumstumas padidėja nuo 0,7 iki 1,2 %. Nėra duomenų apie pralaidumą dujoms ir spalvą.

US patentas 4,837,115, išduotas Igarashi *et al.*, aprašo galinę amino grupę turinčių poliamidų mišinį su PET, kad sumažintų acetaldehido kiekį. Drumstumas nepadidėja pridėjus 0,5 masės % MXD6, bet 2 masės % padidina drumstumą nuo 1,7 iki 2,4 %. Nėra duomenų apie pralaidumą dujoms ir spalvą.

US patentas 6,239,233, išduotas Bell *et al.*, aprašo galinę rūgštinę grupę turinčio poliamido mišinį su PET, kuris sumažina geltonumą lyginant su galinę amino grupę turinčiais poliamidais. Nėra pralaidumo dujoms duomenų.

US patentas. 6,346,307, išduotas Al Ghatta *et al.*, aprašo tetrakarboksirūgšties dianhidrido panaudojimą sumažinti MXD6 mišinio PET'e dispersinio domeno dydį. Pavyzdžiai nepateikia duomenų apie spalvą, bet esant 10 % masės % MXD6 mišinio kiekiui pralaidumas deguoniui buvo sumažintas nuo 0,53 iki 0,12 ml/buteliui/per dieną/atm ir pralaidumas anglies dioksidui buvo sumažintas nuo 18,2 iki 7,02 ml/buteliui/per dieną/atm.

US patentas 6,444,283, išduotas Turner *et al.*, aprašo, kad mažos molekulinės masės MXD6 poliamidai yra skaidresni (mažiau drumsti) negu didesnės molekulinės masės MXD6, jei sumaišyti su PET. Pavyzdžiuose nėra duomenų apie spalvą, bet esant 2 masės % MXD6 (Mitsubishi Chemical Company produktas 6007) orientuotos plėvelės pralaidumas deguoniui buvo sumažintas nuo 8,1 iki 5,7 cc-mil/100 colis²-atm-per dieną lyginant su 6,1 mažos molekulinės masės MXD6.

US patentas 4,957,980, išduotas Koyauashi *et al.*, aprašo maleino anhidridu priskiepyto kopoliesterio panaudojimą, siekiant suderinti poliesterio MXD6 mišinius.

US patentas 4,499,262, išduotas Fragerburg *et al.*, aprašo poliesterius, modifikuotus sulfo grupe, kas pagerina acetaldehido susidarymo greitį ir duoda mažesnę kritinį plokštuminių pailgėjimo santykį. Mišiniai su poliamidais neaptariami.

Japonų patentas 2663578 B2, išduotas Katsumasa *et al.*, aprašo 0,5 – 10 mol % 5-sulfoftalatų kopolimerų panaudojimą MXD6 - poliesterių mišinių suderinimo agentais. Nėra duomenų apie spalvą.

Pereinamųjų metalų katalizatorių panaudojimas pagerinti deguonies sugėrimą poliamido daugiasluoksnėse talpose ir mišiniuose su PET aprašyti šiuose patentuose, pavyzdžiui:

US patentai 5,021,515, 5,639,815 ir 5,955,527, išduoti Cochran *et al.*, aprašo kobalto druskos panaudojimą tinkamesniu pereinamojo metalo katalizatoriumi ir MXD6 panaudojimą tinkamesniu poliamidu. Nėra duomenų apie poliamido mišinių spalvą ar skaidrumą (drumstumą).

US patentai 5,281,360 ir 5,866,649, išduoti Hong ir US patentas 6,288,161, išduotas Kim, aprašo MXD6 mišinius su PET ir kobalto druskos katalizatorių. Nėra duomenų apie poliamido mišinių spalvą ar skaidrumą (drumstumą).

US patentas 5,623,047, išduotas You *et al.*, aprašo katalizatorių kompozicijų, turinčių šarminių metalų acetatų, geriau 30 m.d. kobalto acetato, naudojimą paslėpti geltonumą poliesteriuose gautuose iš tereftalio rūgšties.

Kim *et al.* US patento paraiška 2003/0134966 aprašo kobalto oktoato ir ksileno grupę turinčių poliamidų naudojimą daugiasluoksniui formavimui ekstruzija pučiant, kad pagerintų skaidrumą. Formavimas ekstruzija pučiant minimizuoja poliamido domenų dydžio orientaciją lyginant su talpų formavimu pūtimu ir tempimu. Nėra duomenų apie spalvą.

Reikia mažesnio pralaidumo dujoms poliesterio kompozicijos, kuri gali būti suformuota kaip vieno sluoksnio talpa tempimo su pūtimu būdu, kurios geltonumas ir, atitinkamai, drumstumas yra sumažintas. Tai ypač būtina talpoms, kurioms reikia ilgo galiojimo laiko, tokiems kaip alus ir kitos deguoniui neatsparios medžiagos. Nė vienas iš šių patentų neaprašo kaip pasiekiamas šių savybių balansas.

Išradimo santrauka

Šis išradimas yra poliesterio/poliamido mišinių savybių, žinomų šioje srityje, pagerinimas, kad sumažėtų šių kompozicijų geltonumas.

Plačiausia prasme šis išradimas apima suderinamų poliesterio ir iš dalies aromatinių poliamidų mišinį su joniniu suderinimo agentu ir kobalto druska.

Platesnė šio išradimo apimtis taip pat apima talpą, kuri turi ir aktyvaus ir inertiško barjero deguoniui ir anglies dioksidui savybes esant geresnei spalvai ir skaidrumui negu talpos, žinomos šioje srityje.

Plačiausia prasme šis išradimas taip pat apima talpą, kurioje barjero dujoms savybių ir spalvos balansas gali būti pasirinktinai subalansuotas.

Plačiausia prasme šis išradimas yra būdas sumaišyti poliesterį ir poliamidus su joniniu suderinimo agentu ir kobalto druska.

Trumpas piešinių aprašymas

Piešinys turi padėti šios srities specialistams suprasti išradimą ir nereiškia išradimo apimties apribojimo jokia būdu už apibrėžties apimties.

Fig.1 parodo 3 pavyzdžio pasirinktų bandinių deguonies pralaidumo greičio kreivę.

Fig.2 rodo 4 pavyzdžio bandinių deguonies pralaidumo greičio kreivę.

Detalus išradimo aprašymas

Šio išradimo kompozicijos apima: poliesterį, iš dalies aromatinių poliamidų, joninį suderinimo agentą ir kobalto druską.

Paprastai poliesteriai gali būti gauti vienu iš dviejų būdų, būtent: (1) esterinis būdas ir (2) rūgštinis būdas. Esterinis būdas yra toks, kai dikarboksirūgšties esteris (toks kaip dimetiltereftalatas) reaguoja su etileno glikoliu ar kitu dioliu peresterinimo reakcijoje. Kadangi ši reakcija yra grįžtama, tai paprastai reikia šalinti alkoholį (metanolį, jei naudojamas dimetiltereftalatas), kad pilnai paverstų žaliavas į monomerus. Tokie katalizatoriai gerai žinomi peresterinimo reakcijoje. Anksčiau katalizinis aktyvumas buvo po to panaikinamas pridėjus fosforo junginio, pavyzdžiui polifosforo rūgšties, peresterinimo reakcijos pabaigoje. Pirmiausia peresterinimo katalizatorius buvo pašalinamas kad nepagelstų, kas gali atsitikti polimere.

Po to vykdoma monomero polikondensacija ir šioje reakcijoje naudojamas katalizatorius dažniausia yra stibio, germanio ar titano junginys arba jų mišinys.

Antrame būde poliesteriui gauti rūgštis (tokia kaip tereftalio rūgštis) reagavo su dioliu (tokiu kaip etilenglikolis) tiesioginėje esterifikacijos reakcijoje, susidarant monomerui ir

vandeniui. Ši reakcija taip pat grįžtama, kaip ir esterinis būdas, ir tokiu būdu, kad reakcija pilnai baigtusi, reikia šalinti vandenį. Tiesioginei esterifikacijos stadijai nereikia katalizatoriaus. Monomeras po to dalyvauja polikondensacijos reakcijoje, susidarant poliesteriui kaip ir esteriniame būde, katalizatorius ir sąlygos, kurios naudojamos, yra dažniausia tokios pat, kaip ir esteriniame būde.

Daugumoje talpų taikymų ši poliesterių lydalo fazė toliau polimerizuojama kietoje būklėje susidarant didesnės molekulinės masės polimerui.

Reziumuojant, esterinis būdas yra dviejų stadijų, būtent: (1) peresterinimas ir (2) polikondensacija. Rūgštiniame būde yra dvi stadijos, būtent: (1) tiesioginė esterifikacija ir (2) polikondensacija.

Tinkami poliesteriai gaunami iš dirūgščių ar diesterių komponentų, turinčių mažiausia 65 mol-% tereftalio rūgšties ar C_1 - C_4 -dialkiltereftalato, geriau, mažiausia 70 molinių %, dar geriau mažiausia 75 molinių %, net dar geriau mažiausia 95 molinių %, ir diolio komponento, turinčio mažiausia 65 molinių % etilenglikolio, geriau mažiausia 70 molinių %, dar geriau mažiausia 75 molinių %, net dar geriau mažiausia 95 molinių %. Taip pat labiau pageidaujama, kad dirūgšties komponentas būtų tereftalio rūgštis ir diolio komponentas būtų etilenglikolis, iš kurių susidaro polietilentereftalatas (PET). Visų dirūgšties komponentų molinis procentas sudaro 100 molinių % ir visų diolio komponentų molinis procentas sudaro 100 molinių %.

Kai poliesterio komponentai modifikuojami vienu ar daugiau diolio komponentų kitokių nei etilenglikolis, aprašytų poliesterių tinkami diolių komponentai gali būti parinkti iš 1, 4-cikloheksandedimetanolio, 1, 2-propandiolio, 1, 4-butandiolio, 2, 2-dimetil-1, 3-propandiolio, 2-metil-1, 3-propandiolio (2MPDO), 1, 6-heksandiolio, 1, 2-cikloheksandiolio, 1, 4-cikloheksandiolio, 1, 2-cikloheksandimetanolio, 1, 3-cikloheksandimetanolio ir diolių, turinčių vieną ar daugiau deguonies atomų grandinėje, t.y., dietilenglikolio, trietilenglikolio, dipropilenglikolio, tripropilenglikolio ar jų mišinių ar panašių. Apskritai, šie dioliai turi 2-18, geriau, 2-8 anglies atomus. Cikloalifatiniai dioliai gali būti naudojami cis ar trans konfigūracijų arba abiejų formų mišiniai. Tinkami modifikuojančių diolių komponentai yra 1, 4-cikloheksandimetanolis ar dietilenglikolis ar jų mišinys.

Kai poliesterio komponentai yra modifikuoti vienu ar dviem rūgšties komponentais, kitokiais negu tereftalio rūgštis, tinkami linijinio poliesterio rūgšties komponentai (alifatinės, aliciklinės ar aromatinės dikarboksirūgštys) gali būti parinkti, pavyzdžiui, iš izoftalio rūgšties,

1,4-cikloheksandikarboksirūgštis, 1, 3-cikloheksandikarboksirūgštis, gintaro rūgštis, glutaro rūgštis, adipo rūgštis, sebaco rūgštis, 1,12-dodekandikarboksirūgštis, 2, 6-naftalendikarboksirūgštis, bibenzenkarboksirūgštis arba jų mišinių ir panašiai. Gaminant polimerus, dažnai geriau panaudoti funkcinius rūgštis darinius, tokius kaip dikarboksirūgštis dimetilo, dietilo ir dipropilo esterius. Šių rūgščių anhidridai ar chloranhidridai taip pat gali būti panaudoti, jei tikslinga. Apskritai, šie rūgščių modifikatoriai sulėtina kristalizacijos greitį lyginant su tereftalio rūgštimi.

Taip pat šiame išradime yra ypač svarstomas modifikuotas poliesteris, gautas reaguojant mažiausia 85 molinių % tereftalato iš arba tereftalio rūgšties, arba dimetiltereftalato su bet kuriuo iš minėtų ko-monomerų.

Be poliesterio, gauto iš tereftalio rūgšties (ar dimetiltereftalato) ir etilenoglikolio, ar modifikuoto poliesterio, kaip nurodyta anksčiau, šis išradimas taip pat apima 100 % aromatinės dirūgšties, tokios kaip 2, 6-naftalendikarboksirūgštis ar bibenzendikarboksirūgštis ar jų diesterių panaudojimą ir modifikuoto poliesterio, gauto reaguojant mažiausia 85 molinių % dikarboksilato iš šių aromatinių dirūgščių/diesterių su bet kuriuo iš anksčiau minėtų ko-monomerų.

Geriausia, kad poliamidas, naudojamas kaip barjero dujoms mišinio komponentas, yra parinktas iš dalinai aromatinių poliamidų grupės, yra tas, kurio amido jungtis turi mažiausia vieną aromatinį žiedą ir nearomatinių liekanų. Tinkamesni iš dalies aromatiniai poliamidai apima: poli(m-ksililenadipamidas); poli(heksametilenizoftalamidas); poli(heksametilenadipamido-ko-izoftalimidas); poli(heksametilenadipamido ko-tereftalamidas); poli(heksametilenizoftalamido ko-tereftalamidas); arba iš šių dviejų ar daugiau mišiniai. Geriausias yra poli(m-ksililenadipamidas).

Poliamido tinkamesnis kiekis yra nuo 1 iki 10 % kompozicijos masės priklausomai nuo reikiamo pralaidumo dujoms barjero, būtino talpai.

Joninis suderinimo agentas yra geriau kopoliesteris, turintis metalo sulfonato druskos grupę. Sulfonato druskos metalo jonas gali būti Na^+ , Li^+ , K^+ , Zn^{++} , Ca^+ , Mn^{++} ir panašiai. Sulfonato druskos grupė yra prijungta prie aromatinės rūgšties ciklo, tokio kaip benzeno, naftaleno, difenilo, oksidifenilo, sulfonildifenilo ir metilendifenilo ciklo.

Geriau aromatinės rūgšties ciklas yra sulfoftalio rūgštis, sulfotereftalio rūgštis, sulfoizoftalio rūgštis, 4-sulfonaftalen-2,7-dikarboksirūgštis arba jų esteriai. Geriausia, sulfomonomeras yra 5-natriosulfoizoftalio rūgštis arba 5-cinkosulfoizoftalio rūgštis ir

geriausia jų dialkiloesteriai tokie kaip dimetilo esteris (SIM) ir glikolio esteris (SIPEG). Tinkamas 5-natriosulfoizoftalio rūgšties arba 5-cinkosulfoizoftalio rūgšties kiekio intervalas, kad sumažintų talpos drumstumą, yra nuo 0,1 iki 2,0 mol-%.

Tinkami kobalto junginiai šio išradimo naudojimui apima kobalto acetatą, kobalto karbonatą, kobalto chloridą, kobalto hidroksidą, kobalto naftenatą, kobalto oleatą, kobalto linoleatą, kobalto oktoatą, kobalto stearatą, kobalto nitratą, kobalto fosfatą, kobalto sulfatą, kobalto (etilenoglikoliatą) ir dviejų ar daugiau jų mišinių tarp kitų. Kaip pereinamojo metalo katalizatoriui aktyviam deguonies sugėrimui teikiama pirmenybė ilgos grandinės riebalinės rūgšties druskai, kobalto oktoatas ar stearatas yra geriausias. Inertiško barjero dujoms spalvų kontrolė bet koks kobalto junginys gali būti naudojamas teikiant pirmenybę kobalto acetatui.

Nelauktai buvo rasta, kad joninis suderinimo agentas, be pralaidumo dujoms barjero ir skaidrumą gerinančių savybių, kartu su kobalto druska žymiai sumažina dervos, ruošinio ir talpos geltonumą. Tinkamas Co kiekio intervalas mišiniams, turintiems nuo 1 iki 10 % (masės) iš dalies aromatinio poliamido ir 0,1 – 2,0 molinių % joninio suderinimo agento yra nuo 20 iki 500 m.d..

Nors nebūtina, priedai gali būti naudojami poliesterio ir poliamido mišinyje. Standartiniai žinomi priedai apima, bet jais neapsiriboja, dažų priedą, pigmentą, užpildą, šakotumą didinantį agentą, šilumos absorbciją didinantį agentą, sulipimą mažinantį agentą, antioksidantą, antistatiką, biocidą, dujodarį, adheziją tarp dervos ir užpildo didinantį agentą, degimą lėtinantį priedą, šilumos stabilizatorių, modifikuojantį priedą, didinantį atsparumą smūgiui, UV ir matomos šviesos stabilizatorių, kristalizavimą gerinantį priedą, lubrikantą, plastifikatorių, technologines savybes gerinantį priedą, acetaldehido ir kitų sugėrėjus ir trintį mažinantį agentą arba jų mišinius.

Poliesterio, joninio suderinimo agento, kobalto druskos ir iš dalies aromatinio poliamido mišinys paprastai ruošiamas dedant komponentus į liejimo mašinos krovimo angą, kuri pagamina ruošinį, kuris gali būti pūtimu suformuotas talpos pavidalu. Jei naudojama standartinė derva poliesterio pagrindu, skirta poliesterio talpoms, tuomet vienas būdas yra paruošti poliesterio priedų mišinį (master batch), turintį joninį suderinimo agentą ir pasirinktinai pereinamojo metalo katalizatorių aktyviam sugėrimui, kartu su iš dalies aromatinio poliamidu, naudojant gravimetrinį dozatorių trims komponentams.

Iš kitos pusės, poliesterio derva gali būti polimerinama su joniniu suderinimo agentu ir pasirinktinai pereinamojo metalo katalizatoriumi aktyviam sugėrimui, kad susidarytų

kopolimeras. Šis kopolimeras gali būti sumaišytas lydimo įrenginyje su iš dalies aromatinium nailonu. Alternatyviai, visi mišinio komponentai gali būti sumaišomi kartu arba kaip master batches mišinys ir patalpinama kaip viena medžiaga į ekstruderį. Ekstruderio sumaišymo skyrius turi būti tokios konstrukcijos, kad paruoštų homogeninį mišinį. Tai gali būti nustatyta matuojant ruošinio termines savybes ir stebint vieną stiklėjimo temperatūrą priešingai dviem skirtingom stiklėjimo temperatūrom, stebimom iš dalies aromatiniam poliamidui ir poliesteriui.

Šių procesų stadijos gerai tinka, pavyzdžiui, gaminant gazuotų nealkoholinių gėrimų, vandens ar alaus butelius ir talpas karštam užpildui. Šis išradimas gali būti panaudotas bet kuriame žinomame procese gaminant poliesterio talpą.

Testų metodikos

1. Plėvelių pralaidumas deguoniui ir anglies dioksidui, inertinis.

Plėvelių pavyzdžių deguonies srautas nulinio procentų santykinėje drėgmėje vienos atmosferos slėgyje ir 25 °C temperatūroje buvo matuojamas Mocon Ox-Tran modeliu 2/20 (MOCON Minneapolis, MN). Nešančiomis dujomis naudojamas 98 % azotas su 2 % vandenilio, ir testinėmis dujomis buvo naudojamas 100 % deguonis. Prieš testavimą pavyzdžiai buvo laikomi azoto atmosferoje prietaiso viduje mažiausia dvidešimt keturias valandas, kad pašalintų atmosferos deguonies likučius, ištirpusius PET matricoje. Kondicionavimas buvo tesiamas iki pastovios bazinės linijos, kai deguonies srautas per 30 minučių ciklą tepasikeičia mažiau negu vienu procentu. Po to į bandymo celę buvo įleista deguonies. Testas buvo baigtas, kai srautas tapo pastovus, kur deguonies srautas keitėsi mažiau negu 1 % per 30 min testo ciklą. Pralaidumas deguoniui buvo apskaičiuotas pagal metodą, aprašytą literatūroje PET kopolimerų pralaidumo koeficientui apskaičiuoti, remiantis Fick'o antruoju difuzijos dėsniu, esant tinkamoms ribinėms sąlygoms. Literatūriniai dokumentai yra: Sekelik *et al.*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1999, Vol. 37, p. 847-857. Antras literatūrinis dokumentas yra Quereshi *et al.*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000, Vol. 38, p. 1679-1686. Trečias literatūrinis dokumentas yra Polyakova *et al.*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001, Vol. 39, p. 1889-1899.

Plėvelių pralaidumas anglies dioksidui buvo matuojamas tokiu pat būdu, pakeitus deguonies dujas anglies dioksidu ir naudojant Mocon Permatran-C 4/40 prietaisą.

Visos plėvelių pralaidumo reikšmės nurodytos ($\text{cc(STP).cm}/(\text{m}^2.\text{atm.diena})$) vienetais.

2. Plėvelių pralaidumas deguoniui, aktyvus sugėrėjas

Buvo naudojamas tas pat metodas kaip ir anksčiau pasyviam deguonies pralaidumui, išskyrus, kad deguonies srautas nebūtinai turėjo pasiekti pusiausvyrą iki pastovaus. Po to, kai deguonis įvedamas į celę, deguonies kiekio sumažėjimas buvo matuojamas nuo 0 iki mažiausia 350 valandų. Duomenų apdorojimas išreikštas menamu pralaidumo koeficientu (APC) kaip laiko funkcija nuo deguonies ekspozicijos ($\text{cc(STP).cm}/(\text{m}^2.\text{atm.diena})$). Gauti APC duomenys nėra pastovus dydis normaliuose pralaidumo koeficientuose. APC yra duomenys, išreiškiantys, kas aprašo pralaidumą deguoniui fiksuotame taške laike. APC skaičiavimai buvo atlikti pagal literatūroje aprašytą būdą pralaidumo koeficientams PET kopolimerams, remiantis Fick'o antruoju dėsniu esant tinkamom ribinėm sąlygom, tuo pačiu būdu kaip ir inertiniam pralaidumo barjerui.

3. Butelių pralaidumas anglies dioksidui

Butelių pralaidumas anglies dioksidui buvo matuojamas naudojant MOCON Permatron C-200 CO₂ pralaidumo sistemą. Testai atliekami 22 °C temperatūroje. Buteliai prapučiami azotu ir po to po užpildomi CO₂ pasiekiant 60 psi slėgį (4,01 Mpa). Buteliai laikomi įprastose sąlygose 3 dienas ir matuojamas slėgis. Buteliai, kuriuose slėgis nukrito žemiau 56 psi (3,75 Mpa) atmetami, priešingu atveju buteliuose vėl pakeliamas slėgis iki 60 psi (4,01 Mpa) ir jie patalpinami į testavimo kamerą, kuri buvo prapučiama azotu mažiausia 5 valandas. Po dienos CO₂ matavimai testavimo kameroje atliekami kas 30 min. per aštuonias valandas. Azoto srauto greitis per sensorius buvo 100 cm³/min, ir nešiklio srautas buvo 460 cm³/min. Rezultatai pateikti cm³/butelis/ diena vienetais.

4. Ribinis klampos skaičius (būdingoji klampa) (IV)

Būdingoji klampa nustatoma ištirpinus 0,2 gramus amorfinės polimero kompozicijos 20 mililitrų dichloracto rūgšties 25 °C temperatūroje ir naudojant Ubbelhode viskozimetra santykinei klampai (RV) nustatyti. RV perskaičiuojama į IV naudojant lygtį:

$$IV = [(RV-1) \times 0,691] + 0,063.$$

5. Spalva

Ruošinio ir butelio drumstumas matuojamas Hunter Lab ColorQuest II prietaisu. D65 šviesos šaltinis naudojamas su CIE 1964 10° standartiniu stebėjimo įtaisu. Drumstumas nustatomas kaip CIE Y difuzijos perdavimo CIE Y bendros transmisijos atžvilgiu procentas. Ruošinio ir butelio sienelių spalva matuojama su tuo pačiu prietaisu ir pateikiama naudojant CIELAB spalvų skalę, L* yra ryškumo matas, a* raudonumo (+) arba žalumo (-) matas ir b* geltonumo (+) ar mėlynumo (-) matas.

6. Dietilenglikolis (DEG)

Polimero DEG (dietilenoglikolio) kiekis nustatomas hidrolizuojant polimerą vandeniniu amonio hidroksido tirpalu užlydytame reakcijos inde 220 ± 5 °C temperatūroje apytikriai dvi valandas. Hidrolizuoto produkto skystoji dalis po to analizuojama dujinės chromatografijos metodu. Dujinės chromatografas yra FID Detector (HP5890, HP7673A) gaminamas Hewlett Packard. Amonio hidroksidas yra nuo 28 iki 30 % pagal masę amonio hidroksido iš Fisher Scientific ir yra analitinio švarumo laipsnio.

7. Izoftalio ir naftalen-dikarboksirūgštis

Izoftalio rūgšties ir naftalendikarboksirūgšties kiekis procentais, esantis amorfiniame polimere, nustatytas prie 285 nanometrų naudojant Hewlett Packard Liquid Chromatograph (HPLC) ultravioletinį detektorių. Amorfinio polimero pavyzdys hidrolizuojamas praskiestoje sieros rūgštyje (10 ml rūgšties 1 litre dejonizuoto vandens) nerūdijančio plieno autoklave 230°C temperatūroje 3 valandas. Atšaldžius, vandeninis tirpalas iš autoklavo sumaišomas su trim metanolio tūriais (HPLC švarumo laipsnio) ir vidinio standarto tirpalu. Sumaišytas tirpalas analizuojamas HPLC (aukšto slėgio skystiniu chromatografu).

8. Metalų kiekis

Pagrindinio polimero mėginių metalų kiekis matuojamas emisijos spektrografu Atom Scan 16 ICP. Mėginys ištirpinamas kaitinant etanolamine ir šaldant pripilamas distiliuotas vanduo, kad iškristalintų tereftalio rūgštį. Tirpalas centrifuguojamas ir viršutinis sluoksnis (nuopilas) analizuojamas. Analizuojamų mėginių atominės emisijos palyginimas su žinomų metalų jonų koncentracijų atominėmis emisijomis naudojamas nustatyti metalų, likusių polimerų pavyzdžiuose, kiekio eksperimentines reikšmes.

9. Ruošinio ir butelio gamybos technologija

Po polimerizacijos kietoje fazėje šio išradimo derva kaip paprastai džiovinama 4 – 6 valandas 170 – 180 °C, lydoma ir presuojama į ruošinius. Kiekvienas ruošinys skirtas 0,59 litro talpos nealkoholinio gėrimo buteliui, pavyzdžiui, turi apie 24 gramus dervos. Ruošinys po to pakaitinamas iki apie 100 – 120 °C ir išpučia iki 0,59 litro talpos butelio kontūrą, esant santykiniam pailgėjimui apie 12.5. Santykinis pailgėjimas yra pailgėjimas radialine kryptimi, padauginus iš pailgėjimo aksialine (ilgio) kryptimi. Tuo būdu, jei ruošinys išpučiamas suteikiant butelio pavidalą, tai gali pailgėti apie du kartus - jo ilgis ir apie šešis kartus jo diametras gaunant santykinį pailgėjimą lygų dvylikai (2 x 6). Kadangi butelio dydis yra fiksuotas, turi būti naudojamos įvairios ruošinių formos, kad gautų skirtingus pailgėjimo santykius.

10. Skenuojantis elektroninis mikroskopas

Plėvelės buvo gautos tiesioginiu presavimu kaitinant 275 °C temperatūroje prese 3 minutes be spaudimo, tuomet slėgis buvo keičiamas kelis kartus nuo 0 iki 300 psi ir po to paliekamas 300 psi slėgis keturiom minutėm. Plėvelė staigiai atšaldoma lediniame vandenyje. Šiose plėvelėse skustuvo ašmenimis padaromos įpjovos ant plėvelių paviršiaus, kad atsirastų smulkių įtrūkimų, panardinama 15 minučių į skystą azotą, ištraukiama ir rankomis laužoma statmenai storio kryptimi. Skilimų paviršius padengiamas 100 angstromų storio auksu ir matuojama JEOL 840A skenuojančiu elektroniniu mikroskopu.

Šie pavyzdžiai pateikti, kad paaiškintų šį išradimą, ir reikia suprasti, kad šių pavyzdžių tikslas yra paaiškinti, o ne apriboti išradimo apimties.

Pavyzdžiai

Įvairios poliesterio (PET) dervos gaminamos pagal tipinius komercinius būdus. Komonomeruose buvo izoftalio rūgšties (arba jos dimetilo esterio) (IPA) ir dietilenglikolio (DEG) kaip kristalizacijos inhibitoriaus ir naftalendikarboksirūgšties (arba jos dimetilo esterio) (NDC), kad padidintų talpos užpildymo temperatūrą.

Amorfinis poliesteris pirmiausia buvo gautas su 0.6 IV, po to šis buvo polimerinamas kietojoje fazėje susidarant norimai dervai IV. Naudojami priedai buvo mangano acetatas,

cinko acetatas, kobalto acetatas, stibio trioksidas ir polifosforo rūgštis. Šių dervų analizės duomenys pateikti 1 lentelėje.

1 LENTELĖ

Dervos identifikavimas	A	B	C	D
Būdas	TA	DMT	DMT	DMT
IV	0,83	0,82	0,84	0,81
IPA, masės %	2,5	3,1	0	0
NDC, masės %	0	0	5	5
DEG, masės %	1,5	0,7	0,6	0,6
Kobaltas, m. d.	30	40	100	0

Buvo naudojama serija kopoliesterių, gautų esant įvairiems 5-izoftalio rūgšties (SIPA) ar SIPA esterio ar glikoliato kiekiams. Polimerizacijos fazė lydale buvo atlikta įprastu būdu, bet amorfinė derva nebuvo polimerizuojama kietoje fazėje naudojant dervą S3. Dervos S1 atveju, vietoj cinko acetato buvo naudojamas mangano acetatas kaip esterio mainų (peresterifikavimo) katalizatorius. Šių dervų analizės duomenys pateikti 2 lentelėje.

2 LENTELĖ

Dervos identifikavimas	S1	S2	S3
Būdas	DMT	DMT	DMT
IV	0,84	0,82	0,56
SIPA, molinių %	0,11	1,3	1,7
Kobaltas, m. d.	0	0	40

Kobalto druskos priedų mišinys (master batch), naudojamos kaip pereinamųjų metalų katalizatorius aktyviam deguonies sugėrimui, gautas vėliau pridėjus 2 masės % kobalto

oktoato į poliesteri, gaunamą naudojant 75 m.d. Zn (cinko acetat pavidale), 250 m.d. Sb (stibio trioksido pavidale), 60 m.d. P (kaip polifosforo rūgštis) ir 2.5 % (masės) IPA. Ši medžiaga turi 0,35 – 0,40 IV.

Jei nenurodyta kitaip, dalinai aromatinis nailonas, naudojamas mišinyje, buvo 6007 tipo iš Mitsubishi Gas Chemical, Tokijas, Japonija. 6007 tipas turi 25900 vidutinę molekulinę masę ir jo lydalo klampa 271 °C temperatūroje ir 1000 sec⁻¹ yra 280 Pa.s.

Jei nenurodyta kitaip, ruošiniai buvo gauti naudojant 24 g medžiagos Arburg formavimo pūtimu įrenginyje, ir išpūsti į 0.59 litro butelius Sidel SBO2 formavimo pūtimu ir tempimu įrenginiu. Butelio šoninių sienelių storis yra apie 0.25 mm.

1 Pavyzdys

SIPA sąveikos su Co įtaka ruošinio ir butelio geltonumui tiriama sumaišius arba poliesterio dervą D arba S1 su kobalto priedų mišiniu (master batch) ir MXD6. Ruošinio ir butelio šoninių sienelių gelsvumo reikšmės (b*) pateiktos 3 lentelėje (mažesnė ar neigiama b* reikšmė atitinka mažesnį geltonumą).

3 LENTELĖ

Bandi- nio Nr.	Derva	Co, m. d.	MXD6, masės %	SIPA, molinių %	Ruošinys b*	Delta ¹	Butelis b*	Delta ²
1	D	0	0	0	11	Kontrolė	3,6	Kontrolė
2	D	0	5	0	19,3	8,3	7,1	3,5
3	D	100	0	0	0,7	-10,3	1	-2,6
4	D	200	5	0	4,2	-6,8	3,5	-0,1
5	S1	0	0	0,11	16,3	Kontrolė	4,6	Kontrolė
6	S1	0	5	0,11	17,5	1,2	5,5	0,9
7	S1	100	0	0,11	-0,8	-17,1	1,1	-3,5
8	S1	200	5	0,11	-6,6	-22,9	2	-2,6

¹ Ruošinio ir kontrolės b* reikšmių skirtumas

² Butelio ir kontrolės b* reikšmių skirtumas

Ši lentelė rodo, kad kobalto druska, esant 200 m.d. kiekiui, kompensuoja geltonumą dėl mišinio, turinčio MXD6 5 masės %, bet daug svarbiau, esant 0,11 mol-% SIPA, pasireiškia sinergetinis efektas ir Co druska yra žymiai efektyvesnė kompensuojant geltonumą.

Pavyzdys 2

Panašus bandymas buvo atliktas naudojant dervą C kaip kontrolę ir rezultatai pateikti 4 lentelėje.

4 LENTELĖ

Bandi- nio Nr.	Derva	Co, m. d.	MXD6, masės %	SIPA, molinių %	Ruošinys b*	Butelis b*
9	C	100	0	0	-0,1	1,2
10	C	200	5	0	3,6	5,7
11	S1	200	5	0,11	-3,5	3,6

Šių ruošinių ir butelių šoninių sienelių drumstumas pateikti lentelėje 5.

5 LENTELĖ

Bandi- nio Nr.	Derva	Co, m. d.	MXD6, masės %	SIPA, molinių %	Ruošinio drumstumas	Butelio drumstumas
9	C	100	0	0	9,5	1,3
10	C	200	5	0	16,4	13,9
11	S1	200	5	0,11	14,3	8,2

Rezultatai vėl rodo joninio suderinimo agento sinergetinį poveikį kobalto druskai, kas reiškia gelsvumo sumažėjimą, be to joninis suderinimo agentas sumažina butelio šoninių sienelių drumstumą esant 5 masės % MXD6.

3 pavyzdys

Kitas bandymas buvo atliktas, kuriame MXD6 kiekis keičiamas, esant pastoviam 0.11 molinių % SIPA kiekiui, ir rezultatai pateikti 6 lentelėje.

6 LENTELĖ

Bandi- nio Nr.	Derva	Co, m. d.	MXD6, masės %	SIPA, molinių %	Ruošinys b*	Butelis b*
12	C	100	0	0	0,4	0,8
13	S1	100	0	0,11	-1,8	1,1
14	C	200	3	0	1,4	2,4
15	S1	200	3	0,11	-7,4	1,9
16	C	200	4	0	1,0	2,8
17	S1	200	4	0,11	-7,8	2,0
18	C	200	5	0	3,2	3,2
19	S1	200	5	0,11	-6,1	2,6

Visiems MXD6 kiekams joninio suderinimo agento panaudojimas sumažina gelsvumą.

Butelio šoninių sienelių pralaidumas deguoniui buvo matuotas ir rezultatai pavaizduoti Fig. 1. Jie rodo, kad joninis suderinimo agentas sumažina pralaidumą kiekvienai MXD6 koncentracijai. Nelauktai nėra linijinės priklausomybės tarp deguonies pralaidumo ir MXD6 koncentracijos esant ypač mažoms reikšmėms 5 % (masės) MXD6.

4 pavyzdys

Kad geriau įvertintų pralaidumo deguoniui priklausomybę nuo MXD6 koncentracijos, buvo paruošta pavyzdžių serija naudojant poliesterį A kaip bazinę dervą. MXD6 naudojama koncentracija buvo 1, 2, 3, 4, 4,5 ir 5 masės %, kiekvienas turėjo 100 m.d. kobalto oktoato. Buvo matuojama butelio šoninių sienelių pralaidumas deguoniui; rezultatai parodyti Fig. 2.

Priklausomybė parodo, kad tarp 4,5 ir 5 masės % MXD6 stebėtinai sumažėja pralaidumas deguoniui.

5 pavyzdys

Buvo atliktas kitas bandymas, kuriame MXD6 kiekis laikomas pastovus 5 masės %, o SIPA koncentracija keičiama, rezultatai pateikti 7 lentelėje. Šiuose bandymuose pagrindinė poliesterio derva buvo A ir buvo naudojamas SIPA polimero S2 priedų mišinys (master batch).

7 LENTELĖ

Bandinio Nr.	Derva	Co, m. d.	MXD6, masės %	SIPA, molinių %	Ruošinys b*	Butelis b*
20	A	30	0	0	3,8	1,0
21	A	130	5	0	0,5	4,1
22	A/S2	130	5	0,13	-2,5	3,6
23	A/S2	130	5	0,26	-2,9	3,7
24	A/S2	130	5	0,65	-3,6	3,3
25	S2	100	5	1,3	-9,1	2,8

Šie rezultatai parodo, kad joninis suderinimo agentas gali būti naudojamas kaip priedų mišinys (master batch), kad gautų geltonumo sinergetinį sumažėjimą naudojant Co ir taip pat kopolimerą, kuris buvo naudojamas ankstesniuose pavyzdžiuose 1-3.

6 pavyzdys

Vietoj natrio kaip SIPA druskos naudojant divalentį cinko esterį buvo gautas kopoliesteris naudojant būdą, kuris buvo naudojamas kopolimerui S1.

Kadangi šis Zn kopoliesteris buvo geltonesnis negu S1, nebuvo galima palyginti santykinį skirtumą tarp Na-SIPA ir Zn-SIPA. Vis dėlto drumstumas šoninių butelio sienelių padarytų iš PET dervos A kaip kontrolės, naudojant 0,11 mol-% SIPA (bandiniai turintys MXD6 turėjo 100 ppm Co) palyginti vėliau 8 lentelėje.

8 lentelė

Bandi- nio Nr.	MXD6, masės %	SIPA tipas	Drumstumas
26	0	nėra	5,5
27	5	nėra	14,2
28	5	Na	12,0
29	5	Zn	9,6

Pasirodo, kad mažinant butelio šoninių sienelių drumstumą divalenčio jono suderinimo agentas yra efektyvesnis negu vienvalenčio jono.

7 pavyzdys

Buvo paruoštas mažos molekulinės masės MXD6. Mišinys, kurį sudaro 438 g adipo rūgšties, 428,4 g m-ksililendiamino ir 500 g dejonizuoto vandens, patalpinamas į 2 litrų talpos autoklavą azoto atmosferoje. Mišinys maišomas 15 min, po to kaitinamas su grįžtamu šaldytuvu 30 minučių. Vanduo nudistiliuojamas ir temperatūra per 60-90 min pakeliama iki 275 °C. Prieš atliekant ekstruziją mišinys maišomas 275 °C temperatūroje 30 min. Šio polimero klampa yra 9,5 Pa.s esant 1000 sec^{-1} ir 271 °C temperatūrai (palygink su 280 Pa.s komerciniam 6007).

3 pavyzdžio metodika buvo tokia: naudojamos mažos molekulinės masės MXD6 (LMW) lyginamos su komerciniu 6007. Rezultatai pateikti 9 lentelėje.

9 lentelė

Bandi- nio Nr.	Derva	Co, m. d.	MXD6 tipas	MXD6, masės-%	SIPA, mol-%	Pirminė forma b*	Butelis b*
32	C	200	6007	3	0	2,0	2,5
33	C	200	LMW	3	0	3,4	2,1
34	C	200	6007	5	0	4,2	3,5
35	C	200	LMW	5	0	1,1	3,6

LT 5415 B

36	S1	200	6007	5	0,11	-6,1	2,6
37	S1	200	LMW	5	0,11	-6,6	2,0

Matom, kad spalva yra geresnė (mažiau geltona), naudojant mažesnės molekulinės masės MXD6 negu lyginant su 6007.

Šių bandinių drumstumas buvo matuojamas ir rezultatai pateikti toliau 10 lentelėje.

10 lentelė

Bandinio Nr.	Derva	Co, m. d.	MXD6 tipas	MXD6, masės %	SIPA, molinių %	Ruošinio drumstumas	Butelio drumstumas
32	C	200	6007	3	0	50,3	10,9
33	C	200	LMW	3	0	48,3	7,7
34	C	200	6007	5	0	50,1	14,0
35	C	200	LMW	5	0	49,9	11,8
36	S1	200	6007	5	0,11	49,3	11,1
37	S1	200	LMW	5	0,11	45,4	7,4

Mažos molekulinės masės MXD6 panaudojimas kartu su SIPA žymiai sumažina butelių šoninių sienelių drumstumą.

7 pavyzdys

Kad nustatytų joninio suderinimo agento įtaką MXD6 domeno dydžiui buvo paruošta ir sulaužyta plėvelių serija. Buvo naudojama PET derva B kartu su S3 SIPA kopoliesterio ir 6007 MXD6 mišiniais. Domenų dydis buvo matuojamas ir rezultatai pateikti lentelėje 11.

11 lentelė

MXD6, masės %	SIPA, molinių %	Domeno dydis, μm
10	0	0,8 – 1,5

20	0	2,2 – 4,5
20	1,35	0,2 – 0,5
10	0,03	0,5 – 1,5
10	0,08	0,5 – 1,5
10	0,16	0,2 – 0,5

Rezultatai rodo, kad esant mažesniai SIPA kiekiui, mažiau negu 0,2 molinių %, mišinio, turinčio 10 masės % MXD6, domeno dydis sumažėja mažiau negu 0,5 μm .

8 pavyzdys

Buvo pagaminta serija butelių naudojant C kaip pagrindinę PET dervą, S3 SIPA kopoliesterį ir 6007 MXD6. Butelio šoninių sienelių inertinis pralaidumas deguoniui esant 0 % santykiniam drėgnumui buvo matuojamas ir rezultatai pateikti 12 lentelėje.

12 lentelė

Bandinio Nr.	MXD6, masės %	SIPA, molinių %	O ₂ pralaidumas
38	0	0	0,180
39	2,5	0	0,181
40	2,5	0,3	0,164
41	5	0	0,138
42	5	0,3	0,131
43	5	0,6	0,145
44	10	0	0,079
45	10	0,3	0,054
46	10	0,6	0,051

Rezultatai rodo, kad joninis suderinimo agentas padidina deguonies dujų pralaidumo barjerą duotame MXD6 kiekyje, gal būt dėl domenų dydžio sumažėjimo, kas padidina domenų skaičių, kaip parodyta 7 pavyzdyje.

9 pavyzdys

Pagal 7 pavyzdžio metodiką poliamidas buvo gaminamas, pakeičiant 12 % adipo rūgšties izoftalio rūgštimi. Šio poliamido lydalo klampa 171 °C temperatūroje ir 1000 sec⁻¹ buvo 237 Pa.s. Šis poliamidas buvo sumaišomas 5 masės % kiekiu su PET derva C ir joniniu suderinimo agentu S3, kad gautų 0,6 mol-% SIPA kiekį mišinyje. Buteliai buvo gaminami iš šio mišinio; buvo išmatuotas pralaidumo deguoniui greitis 0,155 (cc(STP).cm)/(m².atm.diena). Jis buvo lygintas su mažesniu pralaidumo deguoniui greičiu 0,145 43 bandinyje, gautame esant 5 masės % MXD6.

10 pavyzdys

Išmatuotas anglies dioksido prasiskverbimo greitis 0,5 litro butelyje, pagamintame iš PET dervos A buvo 8,6 cc/butelis/ diena. Pridėjus 5 masės % MXD6, šis greitis sumažėja iki 4,5 cc/butelis/diena.

11 pavyzdys

Paruoštas priedų mišinys (master batch), naudojant kobalto stearatą ir kobalto naftenatą vietoj kobalto oktoato, naudojant tą patį metodą kaip aprašyta anksčiau kobalto oktoatui. Naudojant PET bazinę dervą D, buteliai buvo pagaminti naudojant skirtingus MXD6 kiekius ir skirtingas kobalto oktoato, kobalto stearato ir kobalto naftenato koncentracijas. Išmatuotas butelių sienelių pralaidumas deguoniui ir reikšmės po 100 valandų (per tą laiką greitis pasiekia pusiausvyrą, žiūrėk Fig.1) pateiktos 13 lentelėje.

13 Lentelė

Bandi- nio Nr.	MXD6, masės %	Kobalto druska	Co, m. d.	Deguonies pralaidumas
47	0	-	-	0,150
48	1,75	Oktoatas	200	0,098
49	1,75	Oktoatas	400	0,120
50	1,75	Stearatas	100	0,098
51	1,75	Stearatas	200	0,122

52	3,0	Oktoatas	400	0,120
53	3,0	Oktoatas	60	0,048
54	5,0	Oktoatas	100	0,005
55	5,0	Stearatas	30	0,005
56	5,0	Stearatas	50	< 0,005
57	5,0	Naftenatas	50	< 0,005

Pereinamojo metalo katalizatoriaus perteklius gali faktiškai veikti kaip antioksidantas ir padidinti pralaidumą deguoniui, palygink bandinius 48 ir 49, bandinius 52 ir 53.

Nors detali išradimo realizacija buvo aprašyta išsamiai, reikia suprasti, kad išradimas neapribotas apimties, bet apjungia visus pakitimus ir modifikacijas, kurios atitinka apibrėžties dvasią ir čia pridedamas ir sąlygas.

Išradimo apibrėžtis

1. Kompozicija, skirta talpoms, apimanti poliesterį, dalinai aromatinį poliamidą, joninį suderinimo agentą ir kobalto druską.
2. Kompozicija pagal 1 punktą, kurioje esantis dalinai aromatinio poliamido kiekis yra intervale nuo maždaug 1 iki maždaug 10 masės % nuo minėtos kompozicijos masės.
3. Kompozicija pagal 1 punktą, kurioje esantis joninio suderinimo agento kiekis yra intervale nuo maždaug 0,1 iki maždaug 2,0 molinių % nuo minėtos kompozicijos.
4. Kompozicija pagal 1 punktą, kurioje minėtos kobalto druskos kiekis yra intervale nuo maždaug 20 m.d. iki maždaug 500 m.d. nuo minėtos kompozicijos.
5. Kompozicija pagal 1 punktą, kurioje minėtas dalinai aromatinis poliamidas turi meta-ksilileno.
6. Kompozicija pagal 5 punktą, kurioje meta-ksilileno poliamidas yra meta-ksilileno adipamidas.
7. Kompozicija pagal 1 punktą, kurioje minėtas dalinai aromatinis poliamidas yra parinktas iš grupės, susidedančios iš poli(heksametilenizoftalamido), poli(heksametilenadipamido ko-izoftalimido); poli(heksametilenadipamido ko-tereftalamido), poli(heksametilenizoftalamido ko-tereftalamido), arba iš šių dviejų ar iš daugiau mišinių.
8. Kompozicija pagal 1 punktą, kurioje minėta kobalto druska yra parinkta iš grupės, susidedančios iš kobalto acetato, kobalto karbonato, kobalto chlorido, kobalto hidroksido, kobalto naftenato, kobalto oleato, kobalto linoleato, kobalto oktoato, kobalto stearato, kobalto nitrato, kobalto fosfato, kobalto sulfato, kobalto (etilenglikoliato) arba iš šių dviejų arba daugiau mišinių.
9. Kompozicija pagal 1 punktą, kurioje minėtas joninis suderinimo agentas yra, geriau, ko-poliesteris, turintis metalo sulfonato druską.
10. Kompozicija pagal 9 punktą, kurioje minėtas sulfonato druskos metalo jonas gali būti Na^+ , Li^+ , K^+ , Zn^{++} , Mn^{++} , Ca^{++} ir panašiai.
11. Kompozicija pagal 10 punktą, kurioje minėta sulfonato druskos grupė yra prijungta prie aromatinės rūgšties žiedo arba esterio ekvivalento, parinkto iš grupės, susidedančios iš benzeno, naftaleno, difenilo, oksidifenilo, sulfonildifenilo arba metilendifenilo žiedo.

12. Kompozicija pagal 11 punktą, kurioje minėtas aromatinės rūgšties arba esterio ekvivalento žiedas yra sulfoftalio rūgšties, sulfotereftalio rūgšties, sulfoizoftalio rūgšties, 4-sulfonaftalen-2,7-dikarboksirūgšties ir jų esterių.

13. Kompozicija pagal 12 punktą, kurioje minėtas joninis suderinimo agentas yra 5-natriosulfoizoftalio rūgštis arba 5-cinkosulfoizoftalio rūgštis arba jų dialkilo esteriai, tokie, kaip dimetilo esteris (SIM) ir glikolio esteris (SIPEG).

14. Ruošinys arba talpa, apimantys poliesterio, dalinai aromatinio poliamido, joninio suderinimo agento ir kobalto druskos kompoziciją.

15. Ruošinys arba talpa pagal 14 punktą, kur esantis minėto joninio suderinimo agento kiekis yra intervale nuo maždaug 1 iki maždaug 10 masės % nuo minėtos kompozicijos.

16. Ruošinys arba talpa pagal 14 punktą, kur esantis minėto joninio suderinimo agento kiekis yra intervale nuo maždaug 0,1 iki maždaug 2,0 molinių % nuo minėtos kompozicijos.

17. Ruošinys arba talpa pagal 14 punktą, kur esantis minėtos kobalto druskos kiekis yra intervale nuo maždaug 20 iki maždaug 500 m.d. nuo minėtos kompozicijos.

18. Ruošinys arba talpa pagal 14 punktą, kur minėtas dalinai aromatinis poliamidas turi savyje meta-ksilileno.

19. Ruošinys arba talpa pagal 18 punktą, kur minėtas meta-ksilileno poliamidas yra meta-ksilileno adipamidas.

20. Ruošinys arba talpa pagal 14 punktą, kur minėtas dalinai aromatinis poliamidas yra parinktas iš grupės, susidedančios iš poli(heksametilenizoftalamido), poli(heksametilenadipamido ko-izoftalimido); poli(heksametilenadipamido ko-tereftalamido), poli(heksametilenizoftalamido ko-tereftalamido), arba iš šių dviejų ar iš daugiau mišinių.

21. Ruošinys arba talpa pagal 14 punktą, kur minėta kobalto druska yra parinkta iš grupės, susidedančios iš kobalto acetato, kobalto karbonato, kobalto chlorido, kobalto hidroksido, kobalto naftenato, kobalto oleato, kobalto linoleato, kobalto oktoato, kobalto stearato, kobalto nitrato, kobalto fosfato, kobalto sulfato, kobalto (etilenglikoliato) arba iš šių dviejų arba daugiau mišinių.

22. Ruošinys arba talpa pagal 14 punktą, kur minėtas joninis suderinimo agentas yra, geriau, ko-poliesteris, turintis metalo sulfonato druską.

23. Ruošinys arba talpa pagal 14 punktą, kur minėtas sulfonato druskos metalo jonas gali būti Na^+ , Li^+ , K^+ , Zn^{++} , Mn^{++} , Ca^{++} ir panašiai.

24. Ruošinys arba talpa pagal 23 punktą, kur minėta sulfonato druskos grupė yra prijungta prie aromatinės rūgšties žiedo arba esterio ekvivalento, parinkto iš grupės, susidedančios iš benzeno, naftaleno, difenilo, oksidifenilo, sulfonildifenilo arba metilendifenilo žiedo.

25. Ruošinys arba talpa pagal 24 punktą, kur minėtas aromatinės rūgšties arba esterio ekvivalento žiedas yra sulfoftalio rūgšties, sulfotereftalio rūgšties, sulfoizoftalio rūgšties, 4-sulfonaftalen-2,7-dikarboksirūgšties ir jų esterių.

26. Ruošinys arba talpa pagal 25 punktą, kur minėtas joninis suderinimo agentas yra 5-natriosulfoizoftalio rūgštis arba 5-cinkosulfoizoftalio rūgštis arba jų dialkilo esteriai, tokie, kaip dimetilo esteris (SIM) ir glikolio esteris (SIPEG).

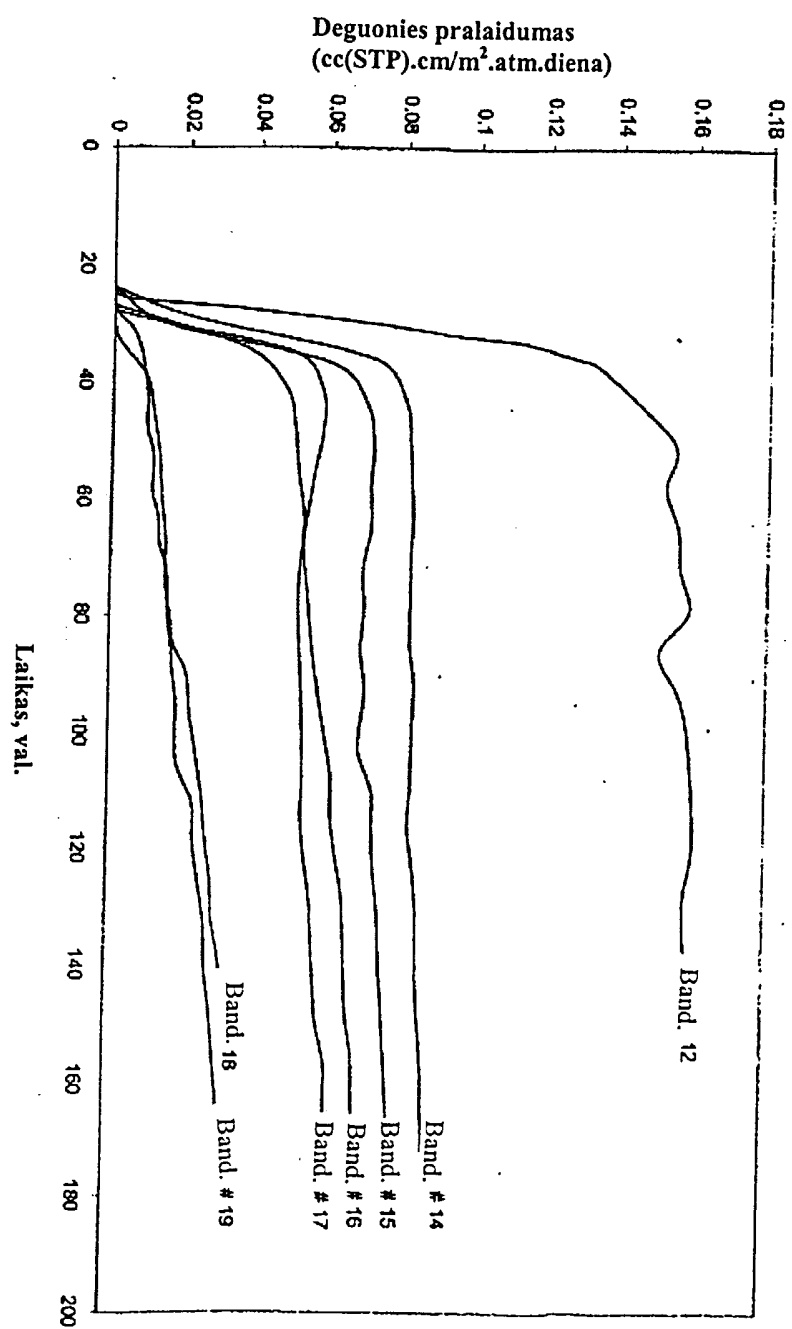
27. Poliesterio talpa, pasižyminti deguonies pralaidumo greičiu $<0,01 \text{ cc(STP)-cm/m}^2\text{-atm-diena po 100 valandų deguonyje}$.

28. Talpa pagal 27 punktą, apimanti poliesterio dalinai aromatinio poliamido, joninio suderinimo agento ir kobalto druskos kompoziciją.

29. Talpa pagal 27 punktą, turinti sienelės b^* dydžio reikšmę, mažesnę nei 2,5.

30. Poliesterio talpa, pasižyminti anglies dioksido prasiskverbimo greičiu, mažesniu nei 7 cc/butelis/diena, skaičiuojant 0,59 l buteliui.

Fig. 1



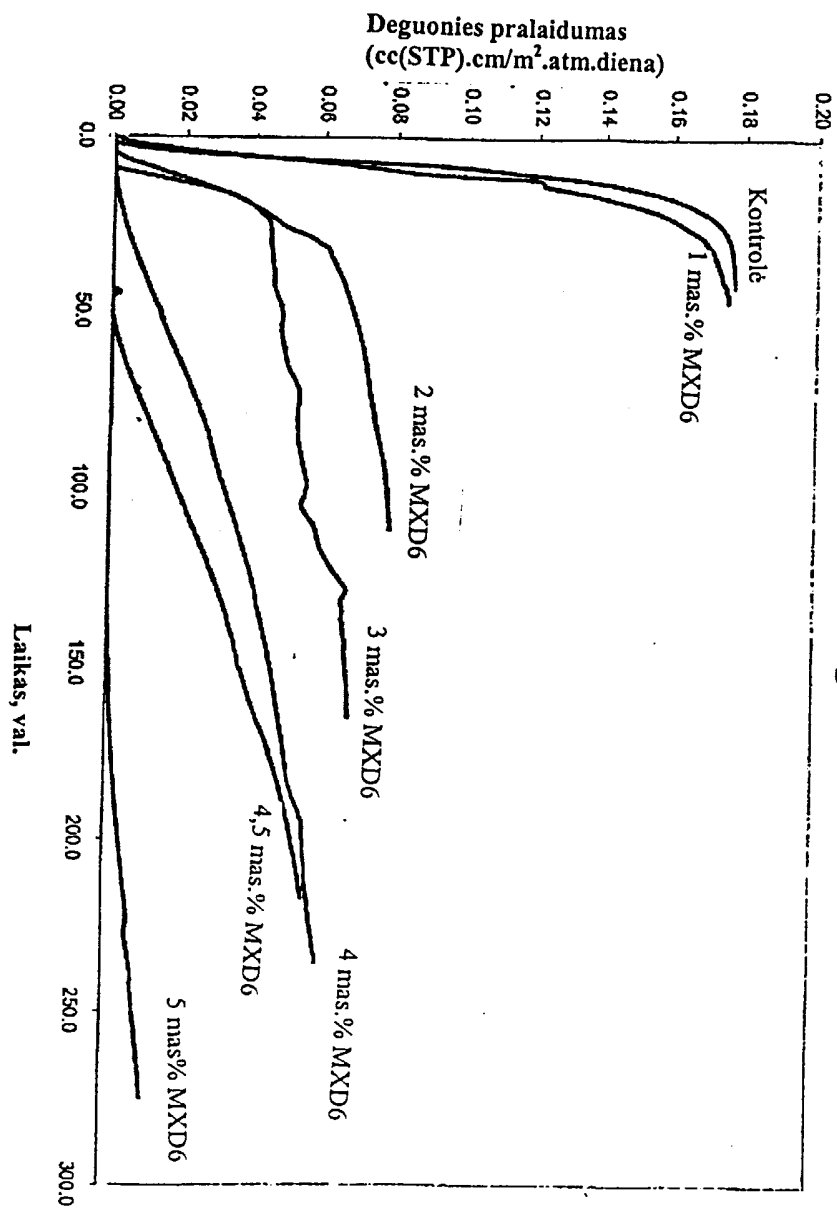


Fig. 2