



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 230 089** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 09 K 3/10, C 08 L 23/10//C
08 L 23/10, 23:16)**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2000124316/04, 16.12.1999
(24) Дата начала действия патента: 16.12.1999
(30) Приоритет: 24.12.1998 EP 98204397.8
(43) Дата публикации заявки: 10.08.2002
(46) Дата публикации: 10.06.2004
(56) Ссылки: EP 0743340 A2, 20.11.1996. RU 2092501 C1, 10.10.1997. GB 1387556 A, 19.02.1975.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 25.09.2000
(86) Заявка РСТ: EP 99/10009 (16.12.1999)
(87) Публикация РСТ: WO 00/39238 (06.07.2000)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Е.В.Томской

(72) Изобретатель: ПИТТЕРИ Сильвио (BE), ШВЕДА Райнер (DE), АНДЖЕЛИНИ Антонелла (IT)
(73) Патентообладатель: МОНТЕЛЛ ТЕКНОЛОДЖИ КОМПАНИ Б.В. (NL)
(74) Патентный поверенный: Томская Елена Владимировна

(54) ПОЛИМЕРНАЯ ОЛЕФИНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ КРЫШЕК ДЛЯ БУТЫЛОК (ВАРИАНТЫ), КРЫШКА, ИЗГОТОВЛЕННАЯ ИЗ НЕЕ, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТАКОЙ КРЫШКИ, БУТЫЛКА, ЗАКРЫВАЕМАЯ ТАКОЙ КРЫШКОЙ

(57) Изобретение относится к крышкам для бутылок, изготовленным из олефиновых полимерных смол, в частности к навинчивающимся крышкам для бутылок. Олефиновая полимерная композиция содержит от 90 до 100 мас.% кристаллического пропиленового гомополимера или статистического сополимера пропилена и C₂-C₁₀ α-олефина и от 0 до 10 мас.% эластомерного сополимера этилена и C₃-C₁₀ α-олефина. Причем кристаллический пропиленовый гомополимер или статистический сополимер пропилена содержит, по меньшей мере, 94 мас.% фракции, не растворимой в ксилоле при

комнатной температуре. Эластомерный сополимер содержит от 40 мол. % до 85 мол.%. Олефиновая полимерная композиция характеризуется значением модуля упругости при изгибе при 23°C, по меньшей мере, равным 1620 МПа, значением предела текучести при 23°C, по меньшей мере, равным 33 МПа, и значением ударной прочности по Изоду при 0°C, по меньшей мере, равным 2,5 кДж/м². Композиции по изобретению пригодны для использования в контакте с пищей и напитками, а крышки, полученные из таких композиций, могут быть подвергнуты тепловым обработкам, в частности, циклам пастеризации. 7 с. и 7 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 230 089 C2

RU 2 230 089 C2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 230 089** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 09 K 3/10, C 08 L 23/10//C**
08 L 23/10, 23:16)

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000124316/04, 16.12.1999
 (24) Effective date for property rights: 16.12.1999
 (30) Priority: 24.12.1998 EP 98204397.8
 (43) Application published: 10.08.2002
 (46) Date of publication: 10.06.2004
 (85) Commencement of national phase: 25.09.2000
 (86) PCT application:
 EP 99/10009 (16.12.1999)
 (87) PCT publication:
 WO 00/39238 (06.07.2000)
 (98) Mail address:
 129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25,
 str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij
 i Partnery", pat.pov. E.V.Tomskoj

(72) Inventor: PITTERI Sil'vio (BE),
 ShVEDA Rajner (DE), ANDZHELINI Antonella (IT)
 (73) Proprietor:
 MONTELL TEKNOLODZHI KOMPANI B.V. (NL)
 (74) Representative:
 Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) POLYMERIC OLEFIN COMPOSITION FOR BOTTLE CLOSURES (OPTIONS), CLOSURE MANUFACTURED THEREFROM, A METHOD FOR MANUFACTURING SUCH CLOSURE, AND BOTTLE CLOSED BY THIS CLOSURE

(57) Abstract:
 FIELD: polymer materials. SUBSTANCE: polymer composition for manufacturing bottle closures, in particular screw bottle closures, contains 90 to 100 wt % of crystalline propylene homopolymer or random propylene/C₂-C₁₀- α -olefin copolymer and 0 to 10 wt % of elastomeric ethylene/C₃-C₁₀- α -olefin copolymer, said crystalline propylene homopolymer or random copolymer containing at least 94 wt % of fraction insoluble in xylene at room

temperature. Composition is characterized by value of modulus of elasticity on bend at 23(r) at least 1620 MPa, yield point at 23(r) at least 33 MPa, and isode shock strength at 0(r) at least 2.5 kJ/m². Compositions are suited to be used in contact with foods and drinks, while closures made from these compositions can be subjected to heat treatments, in particular in the form of pasteurization cycles. EFFECT: enhanced useful characteristics of polymeric compositions. 15 cl, 2 tbl, 7 ex

RU 2 230 089 C2

RU 2 230 089 C2

Настоящее изобретение относится к крышкам для бутылок, изготовленным из олефиновых полимерных смол. В частности, оно относится к навинчивающимся крышкам для бутылок.

Использование термопластичных олефиновых полимерных смол для изготовления крышек для бутылок само по себе известно. В частности, известно использование пропиленового гомополимера и полиэтилена высокой плотности.

Крышки для бутылок, изготовленные из упомянутых полимеров, во всем мире широко используются, например, в промышленности производства напитков. Однако их использование ограничено вследствие того, что бутылки с упомянутыми крышками не могут быть подвергнуты тепловым обработкам при высоких температурах, таким как циклы пастеризации в жестких условиях при 80-90°C. Пастеризуемые полиолефиновые крышки описаны в патенте Великобритании 1387556. В соответствии с этим патентом крышки для бутылок могут выдерживать температуры вплоть до 75°C.

В настоящее время ощущается потребность в пастеризации напитков в бутылках при более высоких температурах. Примеры напитков, которые могли бы быть пастеризованы, включают безалкогольные напитки, в частности сидр, фруктовые соки и некоторые газированные напитки. В настоящее время желательно проводить циклы пастеризации приблизительно при температуре, превышающей 75°C, в общем случае от приблизительно 77 до 88°C. Время пастеризации обычно находится в диапазоне от 10 до 50 минут, более часто 10-30 минут.

Вследствие плохих механических свойств, в частности, выражаемых в теплостойкости и сопротивлении ползучести, олефиновых полимеров, использовавшихся до настоящего времени, упомянутые крышки в ходе цикла пастеризации не выдерживают высокого давления содержимого внутри бутылки. Как следствие, в ходе цикла пастеризации возникает тенденция к просачиванию газа и жидкости, и даже может произойти срыв крышек с бутылок.

Неожиданно в настоящем изобретении было найдено, что крышки для бутылок, изготовленные из некоторых полипропиленов, могут быть подвергнуты тепловым обработкам при высоких температурах, в частности, циклам пастеризации. Таким образом, крышки для бутылок настоящего изобретения могут выдерживать тепловые обработки, в частности, пастеризацию, при упомянутой высокой температуре без возникновения дефектов. В частности, преодолевается проблема хрупкости. Таким образом, в настоящее время возможно пастеризовать бутылки с крышками из пропиленового полимера настоящего изобретения при температурах, превышающих 75°C, и в течение относительно длительного времени (например, 10-75 минут) без возникновения проблем, встречающихся для крышек из полипропилена, использовавшихся до сих пор.

В дополнение к изложенному выше крышки для бутылок настоящего изобретения не претерпевают никакой деформации при высоких температурах.

Более того, типы полимеров, выбранных для изготовления крышек для бутылок настоящего изобретения, пригодны для использования в контакте с пищей и напитками.

Таким образом, предметом настоящего изобретения является крышка для бутылок, состоящая или по существу изготовленная из олефиновой полимерной композиции (А), содержащей:

1) 90-100 мас.%, предпочтительно 92-98, более предпочтительно 94-98, кристаллического пропиленового гомополимера или его статистического сополимера с сомономером, выбираемым из этилена и C₄-C₁₀ α-олефина; причем упомянутые полимеры содержат по меньшей мере 94 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 96% фракции, не растворимой в ксилоле при комнатной температуре, (полимер (1)); и

2) 0-10 мас.%, предпочтительно 2-8%, более предпочтительно 2-6% эластомерного сополимера этилена с пропиленом или C₄-C₁₀ α-олефином или их смесями и необязательно с диеном при содержании диена в диапазоне от 0,5 до 10 мас.%, причем упомянутый эластомерный сополимер содержит от 40 до 85 мол.% этилена, (полимер (2));

при том условии, что, если содержание полимера (2) составляет 0 мас.%, полимер (1) выбирают из упомянутых выше статистических сополимеров.

Полимерная композиция (А) обычно характеризуется значением модуля упругости при изгибе (FM) при 23°C, по меньшей мере равным 1620 МПа, предпочтительно в диапазоне от 1650 до 2500 МПа; значением предела текучести при 23°C, по меньшей мере равным 33 МПа, предпочтительно вплоть до 45 МПа; и значением ударной прочности по Изоду при 0°C, по меньшей мере равным 2,5 кДж/м², предпочтительно вплоть до 20 кДж/м².

Упомянутая полимерная композиция (А) характеризуется значением теплостойкости по Вика, приблизительно равным по меньшей мере 150°C, предпочтительно 155°C, вплоть до 160°C.

Способы измерения описанных выше свойств и содержания не растворимой в ксилоле фракции в настоящем документе описаны ниже.

Предпочтительно полимером (1) является пропиленовый гомополимер. Если в качестве полимера (1) используются сополимеры, предпочтительны сополимеры пропилена с сомономером, выбираемым из этилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 4-метил-1-пентена и 1-октена. Наиболее предпочтительными сомономерами являются этилен и бутен-1. Содержание сомономеров обычно находится в диапазоне от 0,5 до 6 мас.%, предпочтительно от 2 до 5%.

Значение MFRL полимерной композиции (А) обычно находится в диапазоне от 0,3 до 100 г/10 мин, предпочтительно 0,7-30 г/10 мин, более предпочтительно 1-15 г/10 мин.

Подходящим примером упомянутого выше полимера (1) является кристаллический пропиленовый полимер с широким молекулярно-массовым распределением (здесь и далее в настоящем документе называемый полимером (1)), выраженным

через соотношение \bar{M}_w / \bar{M}_n . Пропиленовый гомополимер предпочтителен.

Обычно полимер (1) характеризуется значениями \bar{M}_w / \bar{M}_n в диапазоне от 5 до 60, предпочтительно от 5 до 30. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ полимера (1), определенные в тетрагидронафталине при 135°C, могут варьироваться, например, в пределах от 1,2 до 7 дл/г.

Подходящими примерами полимера (1) являются полимеры, которые содержат 10-65 мас.% высокомолекулярной фракции (фракция (i)) и 35-60 мас.% низкомолекулярной фракции (фракция (ii)), как это описывается в Европейской патентной заявке 573862.

Полимер (2) предпочтительно выбирают из сополимеров этилена/пропилена, сополимеров этилена/бутена-1, сополимеров этилена/пропилена/С₄-С₁₀ α-олефина, содержащих от 5 до 15 мол.% α-олефина.

Предпочтительно полимер (2) содержит от 0 до 40 мас.% фракции, не растворимой в ксилоле при комнатной температуре.

Полимер (2) может быть добавлен в чистом состоянии или в виде смеси с кристаллическими полиолефинами.

Упомянутая смесь может полностью или частично заменить полимер (2). Подходящими примерами упомянутых смесей являются термопластичные эластомерные олефиновые полимерные композиции.

Соответственно этому, предметом настоящего изобретения также является крышка для бутылки, содержащая смесь упомянутого полимера (1) и термопластичной эластомерной олефиновой полимерной композиции, содержащей следующие компоненты (мас.%):

а) 70-97%, предпочтительно 78-97% пропиленового гомополимера, содержащего более чем 90%, предпочтительно более чем 94% фракции, не растворимой в ксилоле при комнатной температуре, или кристаллического пропиленового сополимера с этиленом или С₄-С₁₀ α-олефином или их смесью, содержащего более чем 85 мас.% пропилена; причем сополимер содержит по меньшей мере 85 мас.% фракции, не растворимой в ксилоле при комнатной температуре;

б) 0-10%, предпочтительно 1-10% кристаллического сополимера, содержащего этилен, не растворимого в ксилоле при комнатной температуре; и

с) 3-20%, предпочтительно 3-12% аморфного сополимера этилена с пропиленом и/или С₄-С₁₀ 1-олефином и необязательно с диеном при содержании диена в диапазоне от 1 до 10%, растворимого в ксилоле при комнатной температуре и содержащего от 20 до 75% этилена.

В этом случае ранее упомянутый полимер (2) состоит из суммы компонентов б) и с).

Предпочтительно упомянутая смесь содержит 30-80 мас.% полимера (1) и 20-70 мас.% термопластичной эластомерной олефиновой полимерной композиции в расчете на смесь, более предпочтительно 40-60 мас.% полимера (1) и 60-40 мас.% термопластичной эластомерной олефиновой полимерной композиции.

В предпочтительном случае как полимер (1), так и компонент (а) термопластичной

эластомерной олефиновой полимерной композиции являются пропиленовыми гомополимерами, а полное содержание этилена составляет 4 мас.% или менее.

В настоящей заявке комнатная температура обозначает температуру, приблизительно равную 25°C.

Обычно термопластичная эластомерная олефиновая полимерная композиция, используемая в настоящем изобретении, характеризуется значением модуля упругости при изгибе при 23°C в диапазоне от 1300 до 1600 МПа.

Примерами диенов, пригодных для получения компонента (с), являются 1,4-гексадиен, 1,5-гексадиен, дициклопентадиен, этилиденнорборнен, 1,6-октадиен и винилнорборнен. Предпочтителен этилиденнорборнен.

Примерами С₄-С₁₀ α-олефинов, пригодных для получения различных компонентов термопластичных эластомерных олефиновых полимерных композиций, являются те же мономеры, что и упомянутые выше.

Компонентом (с) предпочтительно являются аморфные сополимер этилена/пропилена, сополимер этилена/пропилена/диена или сополимер этилена/пропилена/бутена-1.

Когда компонентом (с) является терполимер, α-олефин, используемый в качестве термономера, предпочтительно присутствует в количестве от приблизительно 3 до приблизительно 10 мас.%.

Полимерная композиция (А) может быть получена в результате раздельного получения полимера (1) и полимера (2) и последующего их смешения в расплавленном состоянии, или же она может быть получена непосредственно в ходе синтеза за счет введения дополнительной стадии полимеризации после стадии полимеризации для получения полимера (1).

Полимер (1) и упомянутая термопластичная эластомерная олефиновая полимерная композиция могут быть получены в результате смешивания индивидуальных полимеров или же, предпочтительно, непосредственно в ходе полимеризации в ходе процесса последовательной полимеризации в последовательности из двух или более реакторов и в присутствии определенных катализаторов Циглера-Натта.

В общем случае полимер (1) образуется на первой стадии полимеризации, тогда как на последующих стадиях полимеризуют мономеры, соответствующие получению полимера (2) или термопластичной эластомерной олефиновой полимерной композиции.

В случае полимера (1) упомянутую фракцию (i) получают перед фракцией (ii).

Процесс полимеризации может быть проведен в инертной атмосфере непрерывно или периодически в соответствии с известными методиками и при протекании процесса в жидкой фазе в присутствии или в отсутствие инертного разбавителя или в газовой фазе или в смешанной газо-жидкостной фазе. Предпочтительно проведение процесса в газовой фазе.

Предпочтительный способ получения упомянутой термопластичной эластомерной олефиновой полимерной композиции представляет собой двухстадийный процесс

полимеризации, включающий получение компонента (а) в жидком мономере и, после этого, получение компонентов (b) и (с) в газовой фазе.

По мере надобности в качестве передатчика цепи для регулирования молекулярной массы могут быть добавлены водород, а также другие известные регуляторы молекулярной массы. При правильном дозировании концентрации регулятора молекулярной массы на различных стадиях можно получить приведенные выше значения характеристической вязкости и MFRL.

Время и температура реакции не являются критическими условиями; однако температура предпочтительно находится в диапазоне от 20 до 100°C.

Например, обычные температуры реакции, используемые при получении компонента (а) и при получении компонентов (b) и (с), могут быть одинаковыми или различными. В общем случае температура реакции, используемая при получении компонента (а), находится в диапазоне от приблизительно 40 до приблизительно 90°C, предпочтительно от приблизительно 50 до приблизительно 80°C. Компоненты (b) и (с) обычно получают при температуре в диапазоне от приблизительно 50 до приблизительно 80°C, предпочтительно от приблизительно 65 до 80°C.

Реакции можно проводить при давлении в пределах от приблизительно атмосферного до приблизительно 7 МПа, предпочтительно от 1 до 4 МПа при полимеризации в жидкой фазе и в пределах от 0,1 до 3 МПа, предпочтительно от 0,5 до 3 МПа при полимеризации в газовой фазе. Типичное время пребывания заключено в пределах от приблизительно 30 минут до приблизительно 8 часов.

Подходящие инертные углеводородные разбавители включают насыщенные углеводороды, такие как пропан, бутан, гексан и гептан.

Катализаторы, используемые для получения упомянутых выше полимеров, предварительно могут быть введены в контакт с небольшими количествами олефина (форполимеризация). Форполимеризация улучшает как активность катализатора, так и морфологию полимеров.

Форполимеризацию проводят с катализатором, образующим суспензию в углеводородном растворителе (гексане или гептане, например), и при температуре процесса в диапазоне от комнатной до 60°C в течение периода времени, который будет достаточен для получения полимера в количестве в диапазоне от 0,5- до 3-кратной массы твердого компонента, ее также можно проводить в жидком пропилене в описанных выше температурных условиях и с получением полимера в количествах, которые могут достигать 1000 г на грамм каталитического компонента.

Катализатор, используемый для получения полимера (1), предпочтительно отличается тем, что с его помощью можно получать пропиленовые полимеры, содержащие фракцию, не растворимую в ксилоле при 25°C, более чем на 90%, или на 90 мас.%, предпочтительно более чем на 94%, или на 94 мас.%. Более того, он имеет чувствительность к действию регуляторов

молекулярной массы, достаточно высокую для того, чтобы можно было получить пропиленовые гомополимеры, содержащие высокомолекулярную фракцию и низкомолекулярную фракцию.

5 Способы получения пропиленового полимера (1) с широким молекулярно-массовым распределением описаны, например, в упомянутой выше Европейской патентной заявке 573862.

10 Катализаторы, использованные в способе получения полимера (1) и упомянутой термопластичной эластомерной олефиновой полимерной композиции, получают в результате контактирования:

15 (а) твердого компонента катализатора, содержащего соединение титана, имеющее по меньшей мере одну связь титан-галоген, и электронодонорное соединение, причем оба наносят на галогенид магния в активной форме;

20 (b) Al-алкил-содержащее соединение и возможно

(с) внешнее электронодонорное соединение.

25 Твердые компоненты катализатора (а), имеющие упомянутые выше характеристики, а также эти катализаторы хорошо известны в патентной литературе. В частности, подходящими являются катализаторы, описанные в патенте США №4399054 и в Европейских патентах 45977 и 395083.

30 В общем случае твердые компоненты катализатора, используемые в упомянутом катализаторе, содержат электронодонорные соединения, причем соединения выбирают из простых эфиров, кетонов, лактонов, соединений, содержащих атомы N, P и/или S, и сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот. В частности, подходящими электронодонорными соединениями являются сложные эфиры фталевой кислоты, такие как диизобутил-, диоктил-, дифенил- и бензилбутилфталат.

40 Другими подходящими донорами электронов являются простые 1,3-диэфиры формулы:



45 где R^I и R^{II}, одинаковые или различные, представляют собой C₁-C₁₈ алкильный, C₃-C₁₈ циклоалкильный или C₇-C₁₈ арильный радикалы; R^{III} и R^{IV}, одинаковые или различные, представляют собой C₁-C₄ алкильные радикалы или представляют собой простые 1,3-диэфиры, в которых углеродный атом в положении 2 принадлежит циклической или полициклической структуре, состоящей из 5, 6 или 7 углеродных атомов и содержащей две или три ненасыщенные связи.

55 Простые эфиры этого типа описаны в опубликованных Европейских патентных заявках 361493 и 728769.

60 Примерами упомянутых простых диэфиров являются 2-метил-2-изопропил-1,3-диметоксипропан, 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-изоамил-1,3-диметоксипропан и 9,9-бис(метоксиметил)флуорен.

Упомянутые выше полимеры и полимерные композиции могут быть смешаны с обычными добавками для полимеров,

такими как стабилизаторы, пигменты и т.п., зародыши кристаллизации, такие как п-трет-бутилбензоат, 1,3- и 2,4-добензилденсорбит, бензоат натрия, тальк, и обычные добавки для крышек для бутылок, такие как антистатика и добавки, улучшающие скольжение.

Для получения смесей могут быть использованы любые подходящие аппараты, известные из уровня техники, например, экструдеры.

Как уже упоминалось, обычно значения MFRL полимерной композиции (А) варьируются от 0,3 до 100 г/10 мин. Упомянутые значения MFR могут быть получены непосредственно в процессе полимеризации или впоследствии в результате химической деструкции (легкого крекинга) полимеров или полимерных композиций, полученных в процессе полимеризации. Легкий крекинг может быть проведен при помощи свободно-радикальных инициаторов, таких как органические пероксиды. Примерами органических пероксидов являются (2,5-диметил-2,5-ди-трет-бутилперокси)гексан и дикумилпероксид. Легкий крекинг проводят при помощи подходящих количеств свободно-радикальных инициаторов и в инертной атмосфере, такой как азотная.

Упомянутый процесс может быть проведен в соответствии с известными методиками, способами и технологическими условиями.

Крышки для бутылок настоящего изобретения могут быть изготовлены при использовании способа прямого прессования из упомянутой выше α -олефиновой полимерной композиции, характеризующейся предпочтительно значением MFRL - в диапазоне от 0,8 до 6 г/10 мин. Однако также может быть использован и способ литьевого формования, если используются композиции со значениями MFRL, по меньшей мере равными 2 г/10 мин, предпочтительно в диапазоне от 3 до 20. Упомянутые способы формования реализуются в соответствии с известными методиками.

Крышки для бутылок, соответствующие настоящему изобретению, могут иметь стандартные размер и вес крышек, обычно используемых в современных технологиях пастеризации. В частности, они могут иметь стандартные размер и вес крышек, таких как навинчивающиеся крышки для бутылок, не предназначенных для пастеризации. В общем случае крышки для бутылок имеют внутренний диаметр в диапазоне от 12 до 48 мм и вес от 0,5 до 10 г. Обычно крышки для безалкогольных напитков имеют внутренний диаметр, приблизительно равный 28 мм, высоту, приблизительно равную 20 мм, толщину стенки в диапазоне от 0,8 до 1,8 мм и вес в диапазоне от 2,5 до 4 г.

Крышки для бутылок настоящего изобретения могут также включать ленту, позволяющую выявить несанкционированное вскрытие. Более того, крышки для бутылок настоящего изобретения могут включать уплотняющую пробку, обеспечивающую непроницаемость для газа и жидкости, или отдельную резиновую уплотняющую прокладку.

Говоря в целом, крышки для бутылок настоящего изобретения благодаря своим хорошим механическим свойствам при

высоких температурах могут использоваться всякий раз, когда бутылки должны быть подвергнуты воздействию высоких температур. Например, крышки для бутылок настоящего изобретения в особенности пригодны для воздействия на них условий циклов пастеризации, упомянутых выше, а также для закупоривания бутылок, предназначенных для хранения при высоких температурах в течение длительного времени.

Для определения характеристик полимеров и композиций, получаемых из них, использовали приведенные ниже аналитические методы.

Скорость течения расплава (MFRL): ASTM-D 1238, условие L.

Характеристическая вязкость [η]: определяли в тетра-гидронафталине при 135 °C.

Содержание этилена: ИК-спектроскопия.

Фракции, растворимые и не растворимые в ксилоле при 25°C:

2,5 г полимера растворяли в 250 мл ксилола при 135°C при перемешивании. Спустя 20 мин раствор оставляли охлаждаться до 25 °C, все еще при перемешивании, и после этого в течение 30 мин в растворе протекало осаждение. Осадок отфильтровывали при помощи фильтровальной бумаги, летучие компоненты раствора отгоняли в потоке азота и получали остаток, высушенный в вакууме при 80°C до постоянной массы. Таким образом рассчитывается массовый процент полимера, растворимого и не растворимого в ксилоле при комнатной температуре.

\bar{M}_w / \bar{M}_n : измеряли при помощи гель-проницающей хроматографии.

Показатель полидисперсности (PI): измерение молекулярно-массового распределения полимера. Для определения величины PI при температуре 200°C определяли разделение модуля при низком значении модуля, например, 500 Па, при помощи реометра с параллельными пластинами RMS-800 модели, предлагаемой компанией Rheometrics (США), работающего при частоте колебаний, которая увеличивается от 0,01 рад/сек до 100 рад/сек. Из величины разделения модуля можно получить PI по следующему уравнению:

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

где разделение модуля (MS) определяют как

MS = (частота при G'=500 Па)/(частота при G''=500 Па), где G' представляет собой модуль накопления, а G'' представляет собой модуль потерь.

Модуль упругости при изгибе (FM): ISO 178.

Относительное удлинение при пределе текучести: ISO/R 527.

Предел прочности при разрыве и предел текучести: ISO 527.

Тест для ударной прочности по Изоду с надрезом: ISO 180/1A.

Температура возникновения тепловой деформации (HDT): ISO 75.

Теплостойкость по Вика: ISO 306.

Следующие примеры приведены для иллюстрации, а не для ограничения настоящего изобретения.

Полимерные композиции, использованные в примерах.

- Композиция (А) представляет собой композицию пропиленового полимера, характеризующуюся значением MRFL, равным 1,9 г/10 мин, и ее получают химической деструкцией предшествующей композиции при помощи подходящих количеств органических пероксидов. Композиция, подвергнутая легкому крекингу, характеризуется значением MRFL, равным 1,2 г/10 мин, содержанием растворимой в ксилоле фракции, равным 6,5 мас.%, значением характеристической вязкости $[\eta]$ растворимой в ксилоле фракции (без масел), равным 3 дл/г, и следующим составом:

- 95,2 мас.% пропиленового гомополимера с содержанием фракции, растворимой в ксилоле, равным 2,5 мас.%, значением PI, равным 4,7, и значением \bar{M}_w / \bar{M}_n , равным 7,6; и

- 4,8 мас.% сополимера этилена/пропилена с содержанием этилена, равным 48 мас.%. Растворимая в ксилоле фракция сополимера составляет 86 мас.% и содержит 28,2 мас.% этилена.

Предшествующую композицию получают непрерывно в последовательности из трех соединенных реакторов, где пропиленовый гомополимер представляет собой продукт, получаемый в первых двух реакторах, а сополимер этилена/пропилена получают в третьем. Полимеризацию проводят в присутствии катализатора, получаемого в результате взаимодействия твердого компонента катализатора, содержащего $TiCl_4$ и диизобутилфталат, оба нанесенные на $MgCl_2$ в активной форме, триэтилалюминия и дициклопентилдиметоксисилана в качестве электронодонорного соединения.

- Полимер (В) представляет собой пропиленовый гомополимер, характеризующийся значением MRFL, равным 3,5 г/10 мин, содержанием растворимой в ксилоле фракции, равным 1,8 мас.%, значением PI, равным 6, и значением \bar{M}_w / \bar{M}_n , равным 9,3; в гомополимере в качестве зародыша кристаллизации использовали 1800 млн.д. 3,4-диметилбензилидилсорбита.

Его получали тем же способом, что и композицию (А), за исключением того, что третью стадию полимеризации не проводили.

Результаты прогонов полимеризации для получения композиции (А) и полимера (В) приведены в таблице 1.

Таблица 1

Композиция или полимер	А	В
Первый реактор		
Полученный полимер, % мас.	47,6	52
MRFL, г/10 мин	0,3	0,3-0,4
Второй реактор		
Полученный полимер, % мас.	47,6	48
MRFL, г/10 мин	1,4	-
Третий реактор		
Полученный полимер, % мас.	4,8	С

- Композиция (С) представляет собой композицию пропиленового полимера, характеризующуюся значением MRFL, равным 4,6 г/10 мин, и ее получают химической деструкцией предшествующей композиции при помощи подходящих количеств органических пероксидов.

Композиция, подвергнутая деструкции, характеризуется значением MRFL, равным 3,0 г/10 мин, содержанием растворимой в ксилоле фракции (без масел), равным 8,4 мас.%, значением характеристической вязкости $[\eta]$ растворимой в ксилоле фракции (без масел), равным 2,3 дл/г, и следующим составом:

- 93 мас.% пропиленового гомополимера, характеризующегося значением MRFL, равным 3,1 г/10 мин; содержание растворимой в ксилоле фракции составляет 2,5 мас.%, значение PI равно 4,2, а значение \bar{M}_w / \bar{M}_n равно 6,9; и

- 7 мас.% аморфного сополимера этилена/пропилена, содержащего 48% этилена. Содержание растворимой в ксилоле фракции в сополимере составляет 86%, и в ней содержится 32 мас.% этилена.

- Композиция (D) представляет собой термопластичную эластомерную олефиновую полимерную композицию со значением MRFL, равным 6,0 г/10 мин, и ее получают химической деструкцией предшествующей композиции при помощи подходящих количеств органических пероксидов. Композиция, подвергнутая легкому крекингу, характеризуется значением MRFL, равным 4,0 г/10 мин, значением характеристической вязкости $[\eta]$ растворимой в ксилоле фракции (без масел), равным 2,3 дл/г, и следующим составом:

- 91,5% кристаллического пропиленового гомополимера, содержащего приблизительно 2,5% фракции, растворимой в ксилоле; и

8,5% сополимера этилена/пропилена, содержащего 60 мас.% этилена. Содержание растворимой в ксилоле фракции в сополимере составляет 72 мас.%, и в ней содержится 40 мас.% этилена.

Композиции (С) и (D) получают последовательной полимеризацией в присутствии обеспечивающего высокий выход и высоко стереоспецифического катализатора Циглера-Натта, нанесенного на $MgCl_2$.

Пример 1

Гранулы полимера (А), содержащего 5500 млн.д. эрукамида, 3000 млн.д. моностеарата глицерина и 1100 млн.д. бензоата натрия, получали в результате экструзии в аппарате Werner ZSK 280 (L/D равно 16, а диаметр равен 280 мм), действующем при температуре в диапазоне 235-240°C.

Образцы получали в результате литьевого формования гранул полимера, полученных экструзией. Образцы получали в соответствии с методикой ISO 1873-2.

Пример 2

Повторили пример 1. Единственным отличием было то, что вместо композиции (А) использовали композицию (С).

Пример 3

Повторили пример 1 за исключением того, что вместо композиции (А) использовали смесь полимера (В) и композиции (D). Соотношение полимер (В)/композиция (D) равно 1/1.

Сравнительный пример 1с

Повторили пример 1 за исключением того, что вместо композиции (А) использовали композицию (D).

Таблица 2 приводит механические свойства, определенные с использованием тестовых образцов, полученных в примерах

1-3 и сравнительном примере 1с.

Пример 4

Гранулы, экструдированные в примере 3, преобразовывали в стандартные навинчивающиеся крышки при помощи литьевого формования. Упомянутые навинчивающиеся крышки предназначались для безалкогольных напитков, они имели внутренний диаметр, приблизительно равный 3 г, и их снабжали резиновой уплотняющей прокладкой и лентой, позволяющей выявить несанкционированное вскрытие.

Технологическими условиями для установки литьевого формования с 32 полостями формы были следующие:

температура цилиндра: 210-230°C,

температуры обогреваемых литников: 221-260°C,

температура охлаждающей воды в форме: 15°C,

время инжектирования: 0,33 сек,

время последствия давления: 0,90 сек,

время подачи: 3,14 сек.

Использовали установку литьевого формования Netstall Synergy 240, произведенную компанией "Netstal".

После этого бутылки с полученными таким образом навинчивающимися крышками заполняли лимонадом, имеющим содержание CO₂, равное 5,0 г/л. После этого бутылки подвергали циклу пастеризации, проводимому при 77°C и в течение промежутка времени в 50 мин. Стандартное крутящее усилие для закупоривания составляет 1,15 кг-см.

Было отмечено, что навинчивающиеся крышки не были сорваны с бутылок, и жидкость не просочилась из бутылок в ходе и по завершении цикла пастеризации. Содержание газа в бутылках составляло 4,13 г/л после цикла пастеризации (причем требуемым минимальным содержанием CO₂ является 3,5 г/л).

Пример 5

Повторили пример 4 за исключением того, что использовали смесь 25 мас.% полимера (B) и 75 мас.% композиции (D).

Было отмечено, что навинчивающиеся крышки не были сорваны с бутылок, и жидкость не просочилась из бутылок в ходе и по завершении цикла пастеризации. Содержание газа в бутылках составляло 4,06 г/л после цикла пастеризации.

Сравнительный пример 2с

Повторили пример 5 за исключением того, что вместо смеси использовали композицию (D).

Было отмечено, что несколько навинчивающихся крышек было с бутылок сорвано, а несколько навинчивающихся крышек слегка отвинтилось, так что в ходе или по завершении цикла пастеризации из бутылок просочилось некоторое количество газа, а иногда и жидкости.

Результаты даны в таблице 2.

Формула изобретения:

1. Олефиновая полимерная композиция для крышек для бутылок, включающая кристаллический пропиленовый статистический сополимер с сомономером, выбранным из этилена и C₄-C₁₀ α -олефина (полимер 1), причем упомянутый сополимер содержит по меньшей мере 94 мас.% фракции, нерастворимой в ксилоле при

комнатной температуре, указанная композиция имеет значение модуля упругости при изгибе при 23°C, по меньшей мере равное 1620 МПа, значение предела текучести при 23°C, по меньшей мере равное 33 Мпа, и значение ударной прочности по Изоду при 0°C, по меньшей мере равное 2,5кДж/м².

2. Олефиновая полимерная композиция для крышек для бутылок, включающая 1) 90-100 мас.% кристаллического пропиленового гомополимера или его статистического сополимера с сомономером, выбираемым из этилена и C₄-C₁₀ α -олефина, причем упомянутые полимеры содержат по меньшей мере 94 мас.% фракции, нерастворимой в ксилоле при комнатной температуре, (полимер 1); и 2) 0-10 мас.% эластомерного сополимера этилена с пропиленом или C₄-C₁₀ α -олефином или их смесями и, возможно, с диеном при содержании диена в диапазоне 0,5 - 10 мас.%, причем упомянутый эластомерный сополимер содержит от 40 до 85 мол.% этилена; причем упомянутая композиция характеризуется значением модуля упругости при изгибе при 23°C, по меньшей мере равным 1620 МПа, значением предела текучести при 23°C, по меньшей мере равным 33 МПа; и значением ударной прочности по Изоду при 0°C, по меньшей мере равным 2,5 кДж/м².

3. Композиция по п.1 или 2, отличающаяся тем, что значение скорости течения расплава (в соответствии с ASTM D 1238, условие L) находится в диапазоне 0,3 - 100 г/10 мин.

4. Композиция по п.3, отличающаяся тем, что ее подвергают химической деструкции.

5. Композиция по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что полимером (1) является кристаллический пропиленовый полимер, характеризующийся соотношением \bar{M}_w / \bar{M}_n в диапазоне 5 - 60.

6. Композиция по любому из пп.2-5, отличающаяся тем, что полимером (1) является пропиленовый гомополимер.

7. Олефиновая полимерная композиция для крышек для бутылок, содержащая, мас.%: А) 30-80% кристаллического пропиленового полимера, имеющего

соотношение \bar{M}_w / \bar{M}_n в диапазоне 5 - 60,

причем указанный полимер выбирают из кристаллического пропиленового гомополимера или его статистического сополимера с сомономером, выбранным из этилена и C₄ - C₁₀ α -олефина, указанные полимеры содержат по меньшей мере 94 мас.% фракции, не растворимой в ксилоле при комнатной температуре, и В) 20-70% термопластичной эластомерной олефиновой полимерной композиции, содержащей а) 70-97% пропиленового гомополимера, содержащего более чем 90% фракции, не растворимой в ксилоле при комнатной температуре, или кристаллического пропиленового сополимера с этиленом или с C₄-C₁₀ α -олефином или с их смесью, содержащего более чем 85 мас.% пропилена, причем сополимер содержит по меньшей мере 85 мас.% фракции, не растворимой в ксилоле при комнатной температуре; в) 0-10% кристаллического сополимера, содержащего этилен, не растворимый в ксилоле при

комнатной температуре; и с) 3-20% аморфного сополимера этилена с пропиленом и/или C_4-C_{10} α -олефином и, необязательно, с 1 - 10% диена, растворимого в силоле при комнатной температуре и содержащего от 20 до 75% этилена;

где эластомерный сополимер (Полимер 2) представляет собой сумму сополимеров в) и с) в В) при условии, что в указанной композиции эластомерный сополимер находится в количестве вплоть до 10 мас. % и содержит 40-85 мол. % этилена и указанная композиция имеет значение модуля упругости при изгибе при 23°C по меньшей мере 1620 МПа, значение предела текучести при 23°C по меньшей мере 33 МПа, и значение ударной прочности по Изоду при 0°C по меньшей мере 2,5 кДж/м².

8. Композиция по п.7, отличающаяся тем, что полимер (А) и компонент (а) являются пропиленовыми гомополимерами, а полное

содержание этилена составляет 4 мас. % в расчете на смесь.

9. Композиция по п.7 или 8, отличающаяся тем, что термопластичная эластомерная олефиновая полимерная композиция имеет значение модуля упругости при изгибе при 23°C в диапазоне 1300 - 1600 МПа.

10. Крышка для бутылки, содержащая композицию по любому из пп.1-9.

11. Крышка по п.10, выполненная в виде навинчивающейся крышки.

12. Бутылки, закупориваемые крышкой для бутылки по п.10 или 11.

13. Способ изготовления крышки для бутылки по п.10 или 11 прямым прессованием олефиновой полимерной композиции по любому из пп.1-9.

14. Способ изготовления крышки для бутылки по п. 10 или 11 литьевым формованием олефиновой полимерной композиции по любому из пп.1-9.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 2

Пример	1	2	3	1с
FM при 23°C (МПа)	1800	1730	1675	1470
FM при 80°C (МПа)	600	500	565	485
Предел текучести при 23°C (МПа)	35,5	33,9	34,1	30,2
Предел текучести при 80°C (МПа)	16,7	14,6	16,1	13,5
Относительное удлинение при пределе текучести при 23°C, %	7,2	7,3	8,2	8,1
Относительное удлинение при пределе текучести при 80°C, %	19,5	19,4	20,2	20,6
Относительное удлинение при разрыве при 23°C, %	70	160	305	270
Относительное удлинение при разрыве при 80°C, %	> 180	>180	> 180	> 180
Ударная прочность по Изоду с надрезом при 23°C, кДж/м ²	46	8,4	7,6	7,7
Ударная прочность по Изоду с надрезом при 0°C, кДж/м ²	5,4	4,3	3,1	5,0
Ударная прочность по Изоду с надрезом при -20°C, кДж/м ²	3,7	3,6	2,6	3,7
Теплостойкость по Вика при нагрузке 1 кг, °C	157	155	156,5	152

RU 2230089 C2

RU 2230089 C2