(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 693 33 538 T2** 2004.09.30

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 969 047 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **693 33 538.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 118 252.8**
(96) Europäischer Anmeldetag: **31.03.1993**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.01.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **26.05.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.09.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08L 67/02**
C08L 77/00, C08J 3/22

(30) Unionspriorität:
862027 **02.04.1992** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(72) Erfinder:
Mills, David Earl, Tennessee 37663, US; Stafford, Steven Lee, Tennessee 37651, US

(74) Vertreter:
WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und Rechtsanwälte, 81541 München

(54) Bezeichnung: **Polyester/Polyamidmischung mit verbesserter Aromabewahreigenschaft und Klarheit**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft eine Polyester/Polyamid-Mischung mit einer ausgezeichneten Gasbarriere-Eigenschaft und einer verbesserten Geschmackserhaltungs-Eigenschaft und Klarheit. Spezieller betrifft die vorliegende Erfindung eine Mischung aus Polyethylenterephthalat/Polyamid mit niedrigem Molekulargewicht mit einer ausgezeichneten Gasbarriere-Eigenschaft, in der durch Verringerung der Konzentration an in dem Polyester enthaltenem Acetaldehyd die Aufbewahrungs-Eigenschaft eines Nahrungsmittels oder dergleichen und die geschmackserhaltende Eigenschaft und geruchserhaltende Eigenschaft ohne Erzeugung von Trübung stark verbessert sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Polyethylenterephthalat (PET) wird in großem Umfang für die Herstellung von Kunststoff-Gegenständen mit leichtem Gewicht verwendet, da PET ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, wie Formbeständigkeit und Kriechfestigkeit, aufweist und biaxial molekular orientiert werden kann. Jedoch wird bei der Formung oder bei Extrusionsverfahren durch thermische Zersetzung des Polyesters Acetaldehyd gebildet, und wenn der Polyester zu einem Gegenstand geformt wird, wandert der Acetaldehyd in den Wänden des Gegenstands zum Inhalt des Gegenstands. Kleine Mengen an Acetaldehyd beeinflussen die geschmackserhaltende Eigenschaft von Nahrungsmitteln und Getränken und die geruchserhaltende Eigenschaft von Nahrungsmitteln, Getränken, Kosmetika und anderen Packungsinhalten nachteilig. Aus diesen Gründen ist es wünschenswert, die Wanderung von Acetaldehyd in Packungsinhalte zu minimieren.
[0003] Es sind thermoplastische Polyester mit ausgezeichneten Gasbarriere-Eigenschaften vorgeschlagen worden. Beispielsweise offenbart das U.S. Patent Nr. 4,398,017 einen Copolyester, der Terephthalsäure und Isophthalsäure als Säure-Komponente und Ethylenglycol und Bis(2-hydroxyethoxy)benzol als Diol-Komponente enthält. Wenn jedoch ein solcher Gasbarriere-Polyester als Aufbaumaterial für einen Behälter verwendet wird, wird die Permeation von Gasen, wie Sauerstoff und Kohlendioxid, kontrolliert, aber die Acetaldehyd-Wanderung in das Nahrungsmittel oder Getränk wird nicht kontrolliert, und so wird der Geschmack und der Geruch des Inhalts beeinflusst.
[0004] Die Verwendung von Polyamiden, um die Gasbarriere-Eigenschaften in Polyethylenterephthalat-Harzen zu erhöhen, ist in den U.S. Patenten Nr 4,837,115, 4,052,481 und 4,501,781 offenbart. Die FR 2006854 offenbart Polyester/Polyamid-Mischungen.
[0005] Das U.S. Patent Nr. 4,837,115 offenbart eine thermoplastische Zusammensetzung, die Polyethylenterephthalat und Polyamide mit hohem Molekulargewicht enthält, welche so wirken, dass sie den rückständigen Acetaldehyd verringern, der im Polyester enthalten ist. Das U.S. Patent Nr. 4,837,115 führt an, dass das Molekulargewicht des Polyamids nicht kritisch ist, solange das Polyamid eine filmbildende Eigenschaft aufweist. Derartige Polyamide müssen deshalb genügend hohe Molekulargewichte aufweisen, um einen Film zu bilden. Es ist in der Technik wohlbekannt, dass Polyamide mit Molekulargewichten von mindestens 12 000 erforderlich sind, um einen Film zu bilden.
[0006] Das U.S. Patent Nr. 4,052,481 offenbart eine Harz-Zusammensetzung, die einen aromatischen Copolyester, ein Polyamid und einen Polyalkylenphenylenester oder einen Polyalkylenphenylenesterether enthält. Der aromatische Copolyester enthält Terephthalsäure, Isophthalsäure und ein Bisphenol.
[0007] Das U.S. Patent Nr. 4,501,781, die europäischen Äquivalente 0 212 339 und 0 092 979 offenbaren eine Mischung, die 70 bis 95 Gew.-% eines Polyethylenterephthalat-Harzes und 5 bis 30 Gew.-% eines Xylylengruppen enthaltenden Polyamidharzes enthält. Das U.S. Patent Nr. 4,501,781 erwähnt Acetaldehyd, jedoch gibt es an, dass das Harzmischungsmaterial, um einen Behälter zu formen, der hohe Gasbarriere-Eigenschaften aufweist, möglichst nahe bei 30 Gew.-% Xylylengruppen enthaltendes Polyamidharz zu PET aufweisen sollte. Weiter führt es an, dass die Verwendung von 5 bis 10 Gew.-% Xylylengruppen enthaltendem Polyamidharz zu PET einen Behälter zum Ergebnis hat, der keine hohen Gasbarriere-Eigenschaften aufweist.
[0008] Die oben erwähnten Patente weisen Mängel auf, da Polyamide mit hohem Molekulargewicht nicht für eine ausreichende Verringerung des rückständigen Acetaldehyds sorgen, ohne dem Polyester eine Trübung zu verleihen. Wenn geringe Mengen der Polyamide mit hohem Molekulargewicht in solchen Patenten verwendet werden, kann ein annehmbarer Grad an Trübung erzielt werden, jedoch ist der rückständige Acetaldehyd sehr groß. Wenn andererseits größere Mengen der Polyamide mit hohem Molekulargewicht verwendet werden, kann der rückständige Acetaldehyd verringert werden, aber nur auf Kosten von Trübung.
[0009] Im Gegensatz dazu hat der gegenwärtige Erfinder unerwartet entdeckt, dass Polyamide, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus partiell aromatischen Polyamiden mit niedrigem Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als 15 000 und aliphatischen Polyamiden mit niedrigem Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als 7 000 besteht, wenn sie in einer

kritischen Menge verwendet werden, wirksamer bei der Verringerung von rückständigem Acetaldehyd in Polyestern auf Polyethylenterephthalat-Basis sind als Polyamide mit hohem Molekulargewicht. Darüber hinaus erzeugen die Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht der vorliegenden Erfindung, wenn sie in einer kritischen Menge von 0,05 bis 2,0 Gew.-% des PET verwendet werden, keine Trübung. Demgemäß hat die vorliegende Erfindung den Kompromiss überwunden, bei dem niedriger rückständiger Acetaldehyd nur auf Kosten von Trübung erzielt werden konnte.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Es ist deshalb ein Ziel der vorliegenden Erfindung, rückständigen Acetaldehyd, der in einem Polyester auf Polyethylenterephthalat-Basis enthalten ist, zu verringern und die geschmackserhaltende Eigenschaft und geruchserhaltende Eigenschaft eines Inhalts in einem Gefäß zu verbessern, das aus diesem Polyester gebildet ist.

[0011] Ein weiteres Ziel der Erfindung ist, Polyester/Polyamid-Mischungen, die eine überlegene Klarheit zeigen, und Verfahren zur Herstellung dieser Mischungen bereitzustellen.

[0012] Ein weiteres Ziel der Erfindungen ist es, Polyester/Polyamid-Mischungen bereitzustellen, die ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, wie Schlagzähigkeit, Spannungsrissbeständigkeit und Wärmebeständigkeit, zeigen und die eine ausgezeichnete Schmelzflussfähigkeit zum Zeitpunkt ihrer Formung zeigen, und Verfahren zur Herstellung dieser Mischungen bereitzustellen.

[0013] Diese und andere Ziele werden hierin durch halbkristalline Polyester-Zusammensetzungen mit verbesserten geschmackserhaltenden Eigenschaften erreicht, welche umfassen:

(A) 98,0 bis 99,95 Gew.-% eines Polyesters, welcher umfasst:

(1) eine Dicarbonsäure-Komponente, die Struktureinheiten aus mindestens 85 Mol% Terephthalsäure umfasst; und

(2) eine Diol-Komponente, die Struktureinheiten aus mindestens 85 Mol% Ethylenglycol umfasst, bezogen auf 100 Mol% Dicarbonsäure und 100 Mol% Diol; und

(B) 2,0 bis 0,05 Gew.-% eines Polyamids, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus partiell aromatischen Polyamiden mit niedrigem Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als 15 000, aliphatischen Polyamiden mit niedrigem Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als 7 000 und deren Kombinationen besteht, wobei die vereinigten Gewichte von (A) und (B) insgesamt 100% ausmachen.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0014] Der Polyester, Komponente (A), der vorliegenden Erfindung ist ein Polyethylenterephthalat-(PET-)Harz. Copolyester von PET können ebenfalls verwendet werden. Das Polyethylenterephthalat-Harz enthält Struktureinheiten aus mindestens 85 Mol% Terephthalsäure und mindestens 85 Mol% Ethylenglycol, bezogen auf 100 Mol% Dicarbonsäure und 100 Mol% Diol.

[0015] Die Dicarbonsäure-Komponente des Polyesters kann gegebenenfalls mit bis zu 15 Mol% einer oder mehrerer anderer Dicarbonsäuren außer Terephthalsäure oder geeigneten synthetischen Äquivalenten, wie Dimethylterephthalat, modifiziert sein. Derartige zusätrliche Dicarbonsäuren umfassen aromatische Dicarbonsäuren vorzugsweise mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, aliphatische Dicarbonsäuren vorzugsweise mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren vorzugsweise mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen. Beispiele für die mit Terephthalsäure einzuschließenden Dicarbonsäuren sind: Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Cyclohexandiessigsäure, Diphenyl-4,4'-dicarbonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und dergleichen. Polyester können aus zwei oder mehr der obigen Dicarbonsäuren hergestellt sein.

[0016] Es sollte verstanden werden, dass die Verwendung der entsprechenden Säureanhydride, Ester und Säurechloride dieser Säuren in dem Ausdruck „Dicarbonsäure" eingeschlossen ist.

[0017] Zusätzlich kann der Polyester, Komponente (A), gegebenenfalls mit bis zu 15Mol% eines oder mehrerer anderer Diole außer Ethylenglycol modifiziert sein. Derartige zusätzliche Diole umfassen cycloaliphatische Diole vorzugsweise mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder aliphatische Diole vorzugsweise mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen. Beispiele für derartige mit Ethylenglycol einzuschließende Diole sind: Diethylenglycol, Triethylenglycol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, 3-Methylpentandiol-(2,4), 2-Methylpentandiol-(1,4), 2,2,4-Trimethylpentandiol-(1,3), 2-Ethylhexandiol-(1,3), 2,2-Diethylpropandiol-(1,3), Hexandiol-(1,3), 1,4-Di(hydroxyethoxy)benzol, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-Bis(3-hydroxyethoxyphenyl)propan und 2,2-Bis(4-hydroxypropoxyphenyl)propan. Polyester können aus zwei oder mehr der obigen Diole hergestellt sein.

[0018] Das Polyethylenterephthalat-Harz kann auch geringe Mengen an trifunktionellen oder tetrafunktionellen Comonomeren, wie Trimellithsäureanhydrid, Trimethylolpropan, Pyromellithsäuredianhydrid, Pentaerythrit

und anderen allgemein in der Technik bekannten Polyester-bildenden Polysäuren oder Polyolen enthalten.

[0019] Polyester, die im Wesentlichen nur Dimethylterephthalat und Ethylenglycol umfassen, sind in dem Fall bevorzugt, in dem die Mischungen der vorliegenden Erfindung bei der Herstellung von wärmegeformten kristallisierten PET-Gegenständen verwendet werden.

[0020] Die Polyester auf Polyethylenterephthalat-Basis der vorliegenden Erfindung können durch herkömmliche, in der Technik wohlbekannte Polykondensationsverfahren hergestellt werden. Derartige Verfahren umfassen die direkte Kondensation der Dicarbonsäure(n) mit dem oder den Diol(en) oder den Esteraustausch unter Verwendung eines Dialkyldicarboxylats. Beispielsweise wird ein Dialkylterephthalat, wie Dimethylterephthalat, mit dem oder den Diol(en) bei erhöhten Temperaturen in Anwesenheit eines Katalysators esterausgetauscht. Die Polyester können auch Festphasen-Polymerisationsverfahren unterzogen werden.

[0021] Die zweite Komponente der vorliegenden Erfindung ist ein Polyamid, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus partiell aromatischen Polyamiden mit niedrigem Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als 15 000 und aliphatischen Polyamiden mit niedrigem Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als 7 000 besteht. Kombinationen derartiger Polyamide sind ebenfalls im Bereich der Erfindung eingeschlossen. Mit „partiell aromatischem Polyamid" ist gemeint, dass die Amidverknüpfung des partiell aromatischen Polyamids mindestens einen aromatischen Ring und eine nicht-aromatische Spezies enthält. Die partiell aromatischen Polyamide weisen eine I.V. von weniger als 0,8 dl/g auf. Vorzugsweise beträgt die I.V. der partiell aromatischen Polyamide weniger als 0,7 dl/g und beträgt das Zahlenmittel des Molekulargewichts weniger als 12 000. Die aliphatischen Polyamide weisen eine I.V. von weniger als 1,1 dl/g auf. Vorzugsweise beträgt die I.V. der aliphatische Polyamide weniger als 0,8 dl/g und beträgt das Zahlenmittel des Molekulargewichts weniger als 6 000.

[0022] Die Zusammensetzung oder die Gegenstände der vorliegenden Erfindung können bis zu 2 Gew.-% der Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht und vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% enthalten. Es wurde festgestellt, dass die Verwendung von Polyamiden zu mehr als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyesters, unerwünschte Grade an Trübung und Farbe verursacht.

[0023] Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht, die aus Isophthalsäure, Terephthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, meta- oder para-Xylylendiamin, 1,3- oder 1,4-Cyclohexan(bis)methylamin, aliphatischen Disäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, aliphatischen Aminosäuren oder Lactamen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, aliphatischen Diaminen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und anderen allgemein bekannten Polyamid-bildenden Disäuren und Diaminen gebildet sind, können verwendet werden. Die Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht können auch geringe Mengen an trifunktionellen oder tetrafunktionellen Comonomeren, wie Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäuredianhydrid oder andere in der Technik bekannte Polyamid-bildende Polysäuren und Polyamine, enthalten.

[0024] Bevorzugte partiell aromatische Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht umfassen: Poly(m-xylylenadipamid), Poly(hexamethylenisophthalamid), Poly(hexamethylenadipamid-co-isophthalamid), Poly(hexamethylenadipamid-co-terephthalamid) und Poly(hexamethylenisophthalamid-co-terephthalamid). Das bevorzugteste partiell aromatische Polyamid mit niedrigem Molekulargewicht ist Poly(m-xylylenadipamid) mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 4 000 bis 7 000 und einer inneren Viskosität von 0,3 bis 0,6 dl/g. Bevorzugte aliphatische Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht schließen Poly(hexamethylenadipamid) und Poly(caprolactam) ein. Das bevorzugteste aliphatische Polyamid mit niedrigem Molekulargewicht ist Poly(hexamethylenadipamid) mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 3 000 bis 6 000 und einer inneren Viskosität von 0,4 bis 0,9 dl/g.

[0025] Die aliphatischen und partiell aromatischen Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht der vorliegenden Erfindung, die in Verbindung mit dem Polyester, Komponente (A), verwendet werden, verringern gleichförmig die Acetaldehyd-Konzentration in Gegenständen, die aus solchen Mischungen gebildet sind. Die partiell aromatischen Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht werden jedoch gegenüber den aliphatischen Polyamiden bevorzugt, wenn die Klarheit und Dispergierbarkeit kritisch sind.

[0026] Die Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht werden im Allgemeinen durch Schmelzphasen-Polymerisation aus einem Disäure-Diamin-Komplex hergestellt, der entweder in situ oder in einem getrennten Schritt hergestellt werden kann. Bei beiden Verfahren werden die Disäure und das Diamin als Ausgangsmaterialien verwendet. Alternativ kann eine Esterform der Disäure verwendet werden, vorzugsweise der Dimethylester. Wenn der Ester verwendet wird, muss die Reaktion bei einer relativ hohen Temperatur, im Allgemeinen 80 bis 120°C, durchgeführt werden, bis der Ester in das Amid überführt ist. Die Mischung wird dann auf die Polymerisationstemperatur erwärmt. Im Fall von Polycaprolactam kann entweder Caprolactam oder 6-Aminocapronsäure als Ausgangsmaterial verwendet werden, und die Polymerisation kann durch die Zugabe von Adipinsäure/Hexamethylendiamin-Salz katalysiert werden, was ein Nylon 6/66-Copolymer zum Ergebnis hat. Wenn der Disäure-Diamin-Komplex verwendet wird, wird die Mischung zum Schmelzen erwärmt und bis zur Äquilibrierung gerührt.

[0027] Das Molekulargewicht wird durch das Disäure-Diamin-Verhältnis gesteuert. Ein Überschuss an Diamin erzeugt eine höhere Konzentration an endständigen Aminogruppen, die verfügbar sind, um mit Acetaldehyd

zu reagieren. Wenn der Disäure-Diamin-Komplex in einem getrennten Schritt hergestellt wird, wird vor der Polymerisation überschüssiges Diamin zugesetzt. Die Polymerisation kann entweder bei Umgebungsdruck oder bei erhöhten Drücken durchgeführt werden.

[0028] Das Verfahren zur Herstellung der Polyester/Polyamid-Mischungen der vorliegenden Erfindung beinhaltet die Herstellung des Polyesters bzw. des Polyamids mit niedrigem Molekulargewicht durch Verfahren, wie sie oben erwähnt wurden. Der Polyester und das Polyamid werden in einer Atmosphäre aus getrockneter Luft oder getrocknetem Stickstoff oder unter verringertem Druck getrocknet. Der Polyester und das Polyamid werden gemischt und anschließend beispielsweise in einem Einzel- oder Doppelschneckenextruder schmelzcompoundiert. Die Schmelztemperaturen müssen mindestens so hoch sein wie der Schmelzpunkt des Polyesters und liegen typisch im Bereich von 260–310°C. Vorzugsweise wird die Schmelzcompoundierungs-Temperatur so niedrig wie möglich innerhalb dieses Bereichs gehalten. Nach Beendigung der Schmelzcompoundierung wird das Extrudat in Strangform abgezogen und gemäß der üblichen Weise, wie durch Schneiden, gewonnen. Anstelle einer Schmelzcompoundierung können der Polyester und das Polyamid trocken gemischt und zu Kunststoff-Gegenständen wärmegeformt oder ziehgeformt werden.

[0029] Das Polyamid kann in den späten Stufen der Polyesterherstellung zugesetzt werden. Beispielsweise kann das Polyamid mit dem geschmolzenen Polyester gemischt werden, wenn dieser aus dem Polykondensations-Reaktor entfernt wird, bevor er pelletiert wird. Dieses Verfahren ist jedoch nicht wünschenswert, wenn die Polyester/Polyamid-Mischung einer Festphasen-Polymerisation unterzogen wird, da sich eine unerwünschte Farbe und/oder Trübung während der ausgedehnten Zeit bei erhöhten Temperaturen entwickeln kann. Das Polyamid kann auch als Teil eines Keimbildner-Konzentrats auf Polyolefin-Basis zugesetzt werden, wenn die Klarheit nicht kritisch ist, wie in kristallisierten wärmegeformten Gegenständen.

[0030] Die Mischungen dieser Erfindung dienen als ausgezeichnete Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Formkörpern aller Arten durch Extrusion oder Spritrguss. Spezielle Anwendungen umfassen verschiedene Verpackungsanwendungen, wie wärmegeformte oder spritrgegossene Schalen, Deckel und Becher; Injektions-streckblasgeformte Flaschen, dünne und dicke Folien; Extrusions-streckblasgeformte Flaschen und Mehrschichten-Gegenstände. Beispiele für Verpackungsinhalte umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Nahrungsmittel, Getränke und Kosmetika.

[0031] Viele andere Bestandteile können den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zugesetzt werden, um die Verhaltenseigenschaften der Mischungen zu verbessern. Beispielsweise können Kristallisations-Hilfsmittel, Schlagzähmacher, Oberflächen-Schmiermittel, Entstapelungsmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Ultraviolettlicht-absorbierende Mittel, Metalldesaktivatoren, Färbemittel, wie Titandioxid und Ruß, Keimbildner, wie Polyethylen und Polypropylen, Phosphat-Stabilisatoren, Füllstoffe und dergleichen hierin eingeschlossen werden. Alle diese Additive und die Verwendung derselben sind in der Technik wohlbekannt und erfordern keine umfangreiche Erörterung. Deshalb wird nur auf eine beschränkte Anzahl Bezug genommen, wobei es sich versteht, dass jede dieser Verbindungen verwendet werden kann, solange diese nicht verhindern, dass die vorliegende Erfindung ihre Ziele zu erreicht.

[0032] In Anwendungen, in denen ein klares, farbloses Harz gewünscht wird, kann die leicht gelbe Farbe, die während der Verarbeitung erzeugt wird, durch Zugabe eines blauen Farbstoffs maskiert werden. Das Färbemittel kann zu jeder Komponente der Mischung bei der Polymerisation gegeben werden oder direkt bei der Compoundierung zu der Mischung gegeben werden. Wenn es beim Mischen zugesetzt wird, kann das Färbemittel entweder in reiner Form oder als Konzentrat zugesetzt werden. Die Menge an Färbemittel hängt von seinem Absorptionsvermögen und der gewünschten Farbe für die spezielle Anwendung ab. Ein bevorzugtes Färbemittel ist 1-Cyano-6-(4-(2-hydroxyethyl)anilino)-3-methyl-3H-dibenzo(F,I,J)isochinolin-2,7-dion, das in einer Menge von 2–15 ppm verwendet wird.

[0033] Wünschenswerte Additive umfassen auch Schlagzähmacher und Antioxidantien. Beispiele für typische kommerziell erhältliche Schlagzähmacher, die in der Technik wohlbekannt und in dieser Erfindung nützlich sind, umfassen Ethylen/Propylen-Terpolymere, Blockcopolymere auf Styrol-Basis und verschiedene Acryl-Schlagzähmacher vom Kern/Schalen-Typ. Die Schlagzähmacher können in herkömmlichen Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-% der Gesamt-Zusammensetzung und vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet werden. Beispiele für typische kommerziell erhältliche Antioxidantien, die in dieser Erfindung nützlich sind, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, gehinderte Phenole, Phosphite, Diphosphite, Polyphosphite und deren Mischungen. Kombinationen von aromatischen und aliphatischen Phosphit-Verbindungen können ebenfalls eingeschlossen werden.

[0034] Die Materialien und Testverfahren, die für die hierin gezeigten Ergebnisse verwendet wurden, sind wie folgt:

POLYESTER A ist im Wesentlichen ein Homopolymer von Polyethylenterephthalat mit einer I.V. von 0,76.

POLYESTER B ist im Wesentlichen ein Homopolymer von Polyethylenterephthalat mit einer I.V. von 0,90.

POLYESTER C ist ein Copolyester, der aus 100 Mol% Terephthalsäure, 98 bis 99 Mol% Ethylenglycol und 1 bis 2 Mol% 1,4-Cyclohexandimethanol besteht und eine I.V. von 0,76 aufweist.

[0035] Die Acetaldehyd-Erzeugung (AA-Erz.) wurde anhand des folgenden Verfahrens bestimmt. Nach

30-minütiger Kristallisation bei 180°C wurde der pelletierte Polyester bei 120°C in einem Vakuumofen getrocknet. Eine Tinius-Olsen-Schmelzindex-Vorrichtung wurde mit 5 Gramm des Polyesters beladen und 5 Minuten bei der Testtemperatur gehalten. Der geschmolzene Polyester wurde in Wasser extrudiert und bis zum Mahlen bei einer Temperatur von –40°C aufbewahrt. Die Probe wurde zu 20 Mesh oder feiner gemahlen, und 0,5 Gramm wurden in eine Probenrohr gegeben, das sofort verschlossen wurde. Die Probe wurde durch dynamische Kopfraum-Gaschromatographie-Analyse unter Verwendung eines Hewlett-Packard 5890-Gaschromatographen mit einem Perkin Elmer Automatic Thermal Desorption ATD-50 als Injektionssystem analysiert. Acetaldehyd wurde durch 10-minütiges Erwärmen der Probe bei 150°C desorbiert. Die Gaschromatographie-Säule war 30 m auf 0,53 mm Innendurchmesser.

[0036] Die Acetaldehyd-Konzentration nach der Extrusion (Extrusions-AA) wurde durch Mahlen der Pellets oder der Folie auf 100 Mesh oder feiner und Messen der Acetaldehyd-Konzentration durch das gleiche gaschromatographische Verfahren bestimmt, wie es für die Acetaldehyd-Erzeugung beschrieben wurde.

[0037] Die Farbe wurde gemäß ASTM D2244 unter Verwendung eines Hunter Color Lab-Instruments bestimmt. Die Farbmessungen wurden als Rd, a und b mitgeteilt.

[0038] Die Trübung wurde durch ASTM D1003 bestimmt. Trübungswerte von mehr als 3,0% zeigen eine sichtbare Trübung an.

[0039] Die Kopfraum-Acetaldehyd-Konzentration (KRAA) in den Flaschen wurde durch Gaschromatographie bestimmt. Die Flaschen wurden durch Spülen mit Stickstoffgas unmittelbar nach dem Blasen präpariert und verschlossen. Die Flaschen wurden dann 24 Stunden bei 20 bis 23°C und 50% relativer Feuchtigkeit aufbewahrt, bevor sie getestet wurden.

[0040] Die innere Viskosität (I.V.) wurde bei 25°C unter Verwendung von 0,50 Gramm Polymer pro 100 ml eines Lösungsmittels gemessen, das aus 60 Gew.-% und 40 Gew.-% Tetrachlorethan bestand.

[0041] Die Zahlenmittel des Molekulargewichts der Polyamide wurden durch Ebulliometrie unter Verwendung von Hexafluorisopropanol bestimmt.

[0042] Die Konzentration der endständigen Carboxylgruppen wurde durch potentiometrische Titration bestimmt. Ein Gramm Polyamid wurde in 50 ml Benzylalkohol gegeben und erwärmt, bis es gelöst war. Das Titriermittel war 0,01 N Kaliumhydroxid in Isopropanol.

[0043] Die Konzentration der endständigen Aminogruppen wurde durch potentiometrische Titration bestimmt. Ein Gramm Polyamid wurde in 90 ml m-Cresol bei 25°C gelöst. Das Titriermittel war 0,01 N Perchlorsäure in einem Verhältnis von 2 : 1 Isopropanol/Propylenglycol. Das Titriermittel wurde aus 70%-iger Perchlorsäure in Wasser hergestellt.

[0044] Die Erfindung wird weiter durch eine Erwägung der folgenden Beispiele erläutert, die beispielhaft für die Erfindung sein sollen. Alle Teile und Prozentsätze in den Beispielen sind auf Gewichtsbasis, falls nicht anders angegeben.

BEISPIEL 1

[0045] Poly(hexamethylenadipamid) wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.

[0046] Es wurde eine Mischung hergestellt, die 5,19 kg Adipinsäure, 6,18 kg einer 70%-igen Lösung von Hexamethylendiamin in Wasser und 3,64 kg Wasser enthielt. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre in einen Polymerisationsreaktor gegeben und 30 Minuten gerührt, dann auf 150°C erwärmt und 60 Minuten gehalten. Der Reaktor wurde auf einen Druck von 75 psi (517,13 kPa) gebracht, dann auf 275°C erwärmt und 120 Minuten gehalten. Das Poly(hexamethylenadipamid) wurde in Wasser extrudiert, gemahlen und getrocknet. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts und die I.V. des Poly(hexamethylenadipamids) wurden zu 3 600 bzw. 0,61 dl/g bestimmt. Die Konzentration an endständigen Aminogruppen betrug 0,16 mMol/g, und die Konzentration an endständigen Carboxylgruppen betrug 0,13 mMol/g.

[0047] Eine Mischung, die 25 Gew.-% des Poly(hexamethylenadipamids) enthielt, mit POLYESTER A wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.

[0048] Das Polyamid wurde 16 Stunden bei 120°C in einem ConAir-Trockner getrocknet. POLYESTER A wurde 16 Stunden bei 120°C in einem ConAir-Trockner getrocknet. Das Polyamid, 3,97 kg, und der POLYESTER A, 11,92 kg, wurden bei einer Schmelztemperatur von 277°C unter Verwendung eines 1,25 Inch-(3,175 cm-)Sterling-Einzelschneckenextruders, der mit einer mittleren Schnecke ausgestattet war, trocken gemischt, extrudiert und pelletiert. Die Temperatureinstellungen am Extruder für die Zonen 1–5 waren 250, 260, 270, 270 bzw. 265°C.

[0049] Folie wurde aus dem POLYESTER B extrudiert, der die obige Mischung zu 2,0 und 4,0 Gew.-% zusammen mit 3,0 Gew.-% eines Polyethylen-Keimbildners enthielt. Der POLYESTER B wurde 4 Stunden bei 150°C getrocknet. Das Polyamid-Konzentrat wurde trocken mit dem POLYESTER B gemischt, und der Keimbildner wurde unter Verwendung eines Hilfs-Einspeisungssystems zugesetzt. Der Extruder war ein 3,5 Inch (8,89 cm) 24 : 1-Prodex-Extruder mit einem 100 HP-Wirbelstrom-Antrieb unter Verwendung einer Welex 3-Walzenstapel-Entnahme mit Walzen mit einem Durchmesser von 12 Inch (30,48 cm). Die Schnecke war vom

effizienten Typ ohne Mischer. Die Extrusionsbedingungen waren: Zylinderzonen 1–5 Temperaturen 325, 320, 305, 295 und 295°C, Gitter und Kopf 280°C, Adapter 280°C, Düsenzonen 1–5 Temperaturen 280, 260, 260, 260 und 260°C, Schneckengeschwindigkeit 35 U/min, Walzentemperatur (oben/Mitte/unten) 50/60/70°C. Die Foliendicke war 30 mil (0,763 mm). Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in der Tabelle I zusammengefasst.

BEISPIEL 2

[0050] Poly(hexamethylenadipamid) wurde gemäß Beispiel 1 hergestellt und unter Verwendung des folgenden Verfahrens mit dem POLYESTER B gemischt.

[0051] Das Poly(hexamethylenadipamid) wurde pulverisiert und anschließend 48 Stunden bei 120°C in einem Vakuumofen getrocknet. Der POLYESTER B wurde 16 Stunden bei 150°C in einem ConAir-Trockner getrocknet. Das Polyamid-Pulver wurde trocken mit den POLYESTER B-Pellets in den in der Tabelle I angeführten Konzentrationen gemischt. Die Mischungen wurden bei 285°C Düsentemperatur unter Verwendung eines ¾ Inch-(1,91 cm-)Brabender-Extruders, der mit einer Mischschnecke ausgestattet war, extrudiert und pelletiert. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in der Tabelle I zusammengefasst.

BEISPIEL 3

[0052] Poly(hexamethylenadipamid) wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.

[0053] Es wurde eine Mischung hergestellt, die 5,05 kg Adipinsäure, 6,31 kg einer 70%-igen Lösung von Hexamethylendiamin in Wasser und 3,64 kg Wasser enthielt. Die Mischung wurde wie in Beispiel 1 umgesetzt und extrudiert. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts und die I.V. des Poly(hexamethylenadipamids) wurden zu 2 500 bzw. 0,43 dl/g bestimmt. Die Konzentration an endständigen Aminogruppen betrug 0,28 mMol/g, und die Konzentration an endständigen Carboxylgruppen betrug 0,13 mMol/g.

[0054] Das gemäß dem obigen Verfahren hergestellte Poly(hexamethylenadipamid) wurde verwendet, um unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie in Beispiel 2 Mischungen mit dem POLYESTER B herzustellen. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in der Tabelle I zusammengefasst.

BEISPIEL 4

[0055] Poly(hexamethylenadipamid) wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.

[0056] Es wurde eine Mischung hergestellt, die 4,93 kg Adipinsäure, 6,44 kg einer 70%-igen Lösung von Hexamethylendiamin in Wasser und 3,64 kg Wasser enthielt. Die Mischung wurde wie in Beispiel 1 umgesetzt und extrudiert. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts und die I.V. des Poly(hexamethylenadipamids) wurden zu 2 300 bzw. 0,31 dl/g bestimmt.

[0057] Das gemäß dem obigen Verfahren hergestellte Poly(hexamethylenadipamid) wurde verwendet, um unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie in Beispiel 2 Mischungen mit dem POLYESTER B herzustellen. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in der Tabelle I zusammengefasst.

BEISPIEL 5

[0058] Eine Mischung, die 25 Gew.-% Poly(hexamethylenadipamid) kommerzieller Güte mit einer I.V. von 1,2 dl/g und einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 20 000 enthielt, in POLYESTER A wurde gemäß dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren hergestellt.

[0059] Gemäß dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren wurde eine Folie aus dem POLYESTER B extrudiert, der die obige Mischung enthielt. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in der Tabelle I zusammengefasst.

BEISPIEL 6

[0060] Poly(hexamethylenadipamid) kommerzieller Güte mit einer I.V. von 1,2 dl/g und einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 20 000 wurde verwendet, um gemäß dem in Beispiel 2 angegebenen Verfahren Mischungen mit dem POLYESTER B herzustellen. Die Testergebnisse sind in der Tabelle I zusammengefasst.

TABELLE I
Poly(hexamethylenadipamid)-Mischungen

Bsp.	Polyamid (Gew.-%)	I.V. (dl/g)	Extrusions-AA (ppm)	AA-Erz. bei 275 °C (ppm)	AA-Erz. bei 295 °C (ppm)
1	0,0		9,3		
1	0,5	0,61	1,1		
1	1,0	0,61	0,8		
2	0,0		13,4	13,8	29,2
2	0,5	0,61	1,5	3,4	10,3
2	1,0	0,61	0,9	1,9	5,1
3	0,0		13,4	13,8	29,2
3	0,5	0,43	0,8	2,8	8,7
3	1,0	0,43	0,7	1,3	3,7
4	0,0		13,0	12,3	25,3
4	0,5	0,31	0,6	2,7	9,0
4	1,0	0,31	0,6	1,3	3,9
5	0,0		9,3		
5	0,5	1,20	9,8		
5	1,0	1,20	7,2		
6	0,0		12,0	15,2	29,2
6	0,5	1,20	7,8	7,0	12,5

[0061] Die Ergebnisse in Tabelle I zeigen klar an, dass die Mischungen vom Polyethylenterephthalat-Typ, die Poly(hexamethylenadipamid) enthalten, verringerte Acetaldehyd-Konzentrationen aufweisen. Zusätzlich veranschaulichen die Ergebnisse, dass die Poly(hexamethylenadipamid)-Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht, wie durch die inneren Viskositäten bestimmt, der vorliegenden Erfindung, wenn sie in kritischen Mengen verwendet werden, wirksamer bei der Verringerung der Konzentration von Acetaldehyd in derartigen Polyestern sind als Polyamide mit hohem Molekulargewicht, die in den Beispielen 5 und 6 verwendet wurden. Darüber hinaus veranschaulichen die Beispiele 2, 3 und 4 die umgekehrte Beziehung zwischen dem Molekulargewicht des Polyamids und seiner Wirksamkeit bei der Verringerung der Acetaldehyd-Konzentration.

BEISPIEL 7

[0062] Poly(caprolactam), Nylon-6, wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.

[0063] Es wurde eine Mischung hergestellt, die 131,0 g Aminocapronsäure und 60,0 g Wasser enthielt. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre in einen Polymerisationsreaktor gegeben und 30 Minuten gerührt, während sie zum Rückfluss erwärmt wurde. Wasser wurde abdestilliert, und die Mischung wurde auf 275°C erwärmt und 30 Minuten gehalten. Die Mischung wurde 20 Minuten bei 275°C gerührt. Das Poly(caprolactam) wies eine I.V. von 0,47 dl/g und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 5 000 auf. Die Erhöhung des Endschritts in der Reaktion auf 30 Minuten lieferte Poly(caprolactam) mit einer I.V. von 0,63 dl/g.

[0064] Das gemäß dem obigen Verfahren hergestellte Poly(caprolactam) wurde verwendet, um Mischungen mit dem POLYESTER B herzustellen. Das Polyamid wurde pulverisiert und anschließend 48 Stunden bei 120°C in einem Vakuumofen getrocknet. Der POLYESTER B wurde 16 Stunden bei 150°C in einem ConAir-Trockner getrocknet. Das Polyamid-Pulver wurde mit den POLYESTER B-Pellets in einer Konzentration von 0,5 Gew.-% trocken gemischt. Die Mischungen wurden bei einer Düsentemperatur von 285°C unter Verwendung eines ¾ Inch-(1,91 cm-)Brabender-Extruders, der mit einer Mischschraube ausgestattet war, extrudiert und pelletiert. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in der Tabelle II zusammengefasst.

BEISPIEL 8

[0065] Poly(caprolactam) kommerzieller Güte mit einer I.V. von 1,3 dl/g und einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 6 000 wurde verwendet, um gemäß dem in Beispiel 7 angegebenen Verfahren Mischungen mit dem POLYESTER B herzustellen. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in der Tabelle II zusammengefasst.

TABELLE II
Poly(caprolactam)-Mischungen

Bsp.	Polyamid (Gew.-%)	I.V. (dl/g)	Pellet-AA (ppm)	AA-Erz. bei 275 °C (ppm)	AA-Erz. bei 295 °C (ppm)
7	0,0		12,0	15,2	29,2
7	0,5	0,47	3,5	4,4	11,7
7	0,5	0,63	5,6	5,7	12,9
8	0,0		12,0	15,2	29,2
8	0,5	1,30	6,9	7,6	15,4

[0066] Die Ergebnisse in Tabelle II zeigen klar an, dass die Mischungen vom Polyethylenterephthalat-Typ, die Poly(caprolactam) enthalten, verringerte Acetaldehyd-Konzentrationen aufweisen. Zusätzlich veranschaulichen die Ergebnisse, dass die Poly(caprolactam)-Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht, wie durch die inneren Viskositäten bestimmt, der vorliegenden Erfindung, wenn sie in einer kritischen Menge verwendet werden, wirksamer bei der Verringerung der Konzentration von Acetaldehyd in derartigen Polyestern sind, als das Polyamid mit hohem Molekulargewicht, das in Beispiel 8 verwendet wurde.

BEISPIEL 9

[0067] Poly(m-xylylenadipamid) wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.

[0068] Es wurde eine Mischung hergestellt, die 4,32 kg Adipinsäure, 4,82 kg m-Xylylendiamin und 7,72 kg Wasser enthielt. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre in einen Polymerisationsreaktor gegeben. Die Mischung wurde unter Rühren über 30 Minuten zum Rückfluss erwärmt. Die Mischung wurde auf 120°C erwärmt und 60 Minuten gehalten, während Wasser abdestilliert wurde. Die Temperatur wurde dann über eine Zeitspanne von 3,25 Stunden auf 275°C erhöht. Die Mischung wurde 30 Minuten bei 275°C gerührt. Das Poly(m-xylylenadipamid) wurde in Wasser extrudiert, gemahlen und getrocknet. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts und die I.V. des Poly(m-xylylenadipamids) wurden zu 2 300 bzw. 0,27 dl/g bestimmt.

[0069] Das gemäß dem obigen Verfahren hergestellte Poly(m-xylylenadipamid) wurde verwendet, um ein Konzentrat herzustellen, das 25 Gew.-% des Polyamids in POLYESTER A enthielt. Das Polyamid wurde pulverisiert und anschließend 16 Stunden bei 120°C in einem Vakuumofen getrocknet. Der POLYESTER A wurde 16 Stunden bei 150°C in einem ConAir-Trockner getrocknet. Das Polyamid-Pulver wurde mit den POLYESTER A-Pellets in Konzentrationen von 0,5 und 1,0 Gew.-% trocken gemischt. Die Mischungen wurden bei einer Düsentemperatur von 260–275°C unter Verwendung eines 1,25 Inch-(3,175 cm-)Killion-Einzelschneckenextruders extrudiert und pelletiert.

[0070] Aus dem POLYESTER B, der die obige Mischung zu 2,0 und 4,0 Gew.-% mit 3,0 Gew.-% eines Polyethylen-Keimbildners enthielt, wurde Folie extrudiert. Der POLYESTER B wurde 4 Stunden bei 150°C getrocknet. Das Polyamid-Konzentrat wurde trocken mit dem POLYESTER B gemischt, und der Keimbildner wurde unter Verwendung eines Hilfs-Einspeisungssystems zugesetzt. Der Extruder war ein 3,5 Inch (8,89 cm) 24 : 1-Prodex-Extruder mit einem 100 HP-Wirbelstromantrieb unter Verwendung einer Welex 3-Walzenstapel-Abnahme mit Walzen mit einem Durchmesser von 12 Inch (30,48 cm). Die Schnecke war vom effizienten Typ ohne Mischer. Die Extrusionsbedingungen waren: Zylinderzonen 1–5 Temperaturen 310, 315, 300, 290 bzw. 290°C, Gitter und Kopf 265°C, Adapter 265°C, Düsenzonen 1–5 Temperaturen 275, 270, 270, 270 bzw. 270°C, die Schneckengeschwindigkeit betrug bei 0,2 und 4 Gew.-% Polyamid-Konzentration 31, 32 bzw. 35 U/min, die Walzentemperatur oben, in der Mitte und unten betrug 55, 60 bzw. 66°C. Die Foliendicke betrug 30 mil (0,763 mm).

[0071] Unter Verwendung einer kontinuierlichen 24 Inch-(60,96 cm-)Lyle-Walzeneinspeisungs-Wärmeformungsvorrichtung, die mit einer Heißformungs/Kaltformungs-Fähigkeit ausgestattet war, wurden Schalen wärmegeformt. Die Wärmeformungsbedingungen waren: Heizungen Zonen 1–8 Temperaturen 415, aus, 350, 260, 260, 260, 350°C und aus, heiße Form 205°C, kalte Form 77°C, Zykluszeit bei einem Polyamid-Konzentrat von 0,2 und 4 Gew.-% 3,95, 3,90 bzw. 4,10 Sekunden.

[0072] Wärmegeformte PET-Schalen, die durch dieses Verfahren produziert wurden, wiesen 0,5 ppm Acetal-

dehyd bei 0,5 Gew.-% Polyamid, 0,2 ppm Acetaldehyd bei 1,0 Gew.-% Polyamid und 12,2 ppm Acetaldehyd ohne Polyamid auf. So verringern die Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht der vorliegenden Erfindung, wenn sie in einer kritischen Menge verwendet werden, die Acetaldehyd-Konzentration in wärmegeformten kristallisierten PET-Schalen um so viel wie das 60-fache.

BEISPIEL 10

[0073] Poly(m-xylylenadipamid) wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.
[0074] Es wurde eine Mischung hergestellt, die 43,8 g Adipinsäure, 53,0 g m-Xylylendiamin (30%-iger molarer Überschuss) und 50,0 g Wasser enthielt. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre in einen 500 ml-Kolben gegeben. Die Mischung wurde über 20–30 Minuten unter Rühren zum Rückfluss erwärmt.
[0075] Wasser wurde abdestilliert, und die Temperatur wurde über eine Zeitspanne von 30 Minuten auf 275°C erhöht. Die Mischung wurde 30 Minuten bei 275°C gerührt. Das durch dieses Verfahren erzeugte Poly(m-xylylenadipamid) wies eine I.V. von 0,20 dl/g auf.
[0076] Mischungen des oben hergestellten Poly(m-xylylenadipamids) mit POLYESTER C wurden anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.
[0077] Das Polyamid wurde pulverisiert und anschließend 48 Stunden bei 120°C in einem Vakuumofen getrocknet. Der POLYESTER C wurde 16 Stunden bei 150°C in einem ConAir-Trockner getrocknet. Das Polyamid-Pulver wurde mit den POLYESTER C-Pellets in Konzentrationen von 0,1, 0,3 und 0,5 Gew.-% trocken gemischt. Die Mischungen wurden bei einer Düsentemperatur von 270°C unter Verwendung eines ¾ Inch-(1,91 cm-)Brabender-Extruders, der mit einem Mischschnecke ausgestattet war, extrudiert und pelletiert. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in den Tabellen III und VI zusammengefasst.
[0078] Flaschen wurden anhand des folgenden Verfahrens hergestellt. Das oben hergestellte Poly(m-xylylenadipamid), 10 g in 1990 g Polyethylenterephthalat, wurde trocken mit POLYESTER C gemischt. Flaschen-Vorformen wurden bei einer Schmelztemperatur von 275 °C unter Verwendung einer Cincinnati Milacron Model PC-3-Formungsmaschine, die mit einem Einzelformhöhlungs-Vorformformwerkzeug ausgestattet war, spritzgegossen. Die Vorformen wurden unter Wiedererwärmen zu ½ l-Flaschen blasgeformt. Der Flaschenkopfraum, die Seitenwandtrübung und der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, sind in der Tabelle VI zusammengefasst.

BEISPIEL 11

[0079] Poly(m-xylylenadipamid) wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.
[0080] Es wurde eine Mischung hergestellt, die 43,80 g Adipinsäure, 48,96 g m-Xylylendiamin (20%-iger molarer Überschuss) und 50 g Wasser enthielt. Die Mischung wurde gemäß dem in Beispiel 10 angegebenen Verfahren hergestellt und polymerisiert. Das Poly(m-xylylenadipamid) wies eine I.V. von 0,26 dl/g und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 3 500 auf.
[0081] Mischungen des Poly(m-xylylenadipamids) mit POLYESTER C wurden wie in Beispiel 10 hergestellt. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in der Tabelle III zusammengefasst.

BEISPIEL 12

[0082] Poly(m-xylylenadipamid) wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.
[0083] Es wurde eine Mischung hergestellt, die 43,80 g Adipinsäure, 43,86 g m-Xylylendiamin (7,5%-iger molarer Überschuss) und 50 g Wasser enthielt. Die Mischung wurde gemäß dem in Beispiel 10 angegebenen Verfahren hergestellt und polymerisiert. Das Poly(m-xylylenadipamid) wies eine I.V. von 0,44 dl/g und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 5 000 auf.
[0084] Mischungen des Poly(m-xylylenadipamids) mit POLYESTER C wurden wie in Beispiel 10 hergestellt. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in den Tabellen III und VI zusammengefasst.
[0085] Flaschen wurden wie in Beispiel 10 hergestellt. Der Flaschenkopfraum, die Seitenwandtrübung und der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, sind in der Tabelle VI zusammengefasst.

BEISPIEL 13

[0086] Poly(m-xylylenadipamid) wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.
[0087] Eine Mischung, die 43,80 g Adipinsäure, 42,84 g m-Xylylendiamin (5%-iger molarer Überschuss) und 50,0 g Wasser enthielt, wurde unter Stickstoffatmosphäre in einen 500 ml-Kolben gegeben. Die Mischung wurde gemäß dem in Beispiel 10 angegebenen Verfahren hergestellt und polymerisiert. Das Poly(m-xylylenadipamid) wies eine I.V. von 0,53 dl/g und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 7 030 auf. Die Konzentration an endständigen Aminogruppen betrug 0,13 mMol/g. Die Konzentration an endständigen Carboxylgruppen be-

trug 0,035 mMol/g.

[0088] Mischungen des Poly(m-xylylenadipamids) mit POLYESTER C wurden wie in Beispiel 10 hergestellt. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in der Tabelle III zusammengefasst.

BEISPIEL 14

[0089] Poly(m-xylylenadipamid) wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.

[0090] Eine Mischung, die 43,80 g Adipinsäure, 41,82 g m-Xylylendiamin (2,5%-iger molarer Überschuss) und 50 g Wasser enthielt, wurde unter Stickstoffatmosphäre in einen 500 ml-Kolben gegeben. Die Mischung wurde gemäß dem in Beispiel 10 angegebenen Verfahren hergestellt und polymerisiert. Das Poly(m-xylylenadipamid) wies eine I.V. von 0,70 dl/g und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 10 500 auf. Die Konzentration an endständigen Aminogruppen betrug 0,049 mMol/g. Die Konzentration an endständigen Carboxylgruppen betrug 0,039 mMol/g.

[0091] Mischungen des Poly(m-xylylenadipamids) mit POLYESTER C wurden wie in Beispiel 10 hergestellt. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in der Tabelle III zusammengefasst.

BEISPIEL 15

[0092] Poly(m-xylylenadipamid) wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.

[0093] Es wurde eine Mischung hergestellt, die 51,10 g Adipinsäure, 48,79 g m-Xylylendiamin und 60,0 g Wasser enthielt. Die Mischung wurde gemäß dem in Beispiel 10 angegebenen Verfahren hergestellt und polymerisiert. Das Poly(m-xylylenadipamid) wies eine I.V. von 1,0 dl/g und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 22 000 auf.

[0094] Mischungen des Poly(m-xylylenadipamids) mit POLYESTER C wurden wie in Beispiel 10 hergestellt. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in den Tabellen III und VI zusammengefasst.

[0095] Flaschen wurden wie in Beispiel 10 hergestellt. Der Flaschenkopfraum, die Seitenwandtrübung und der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, sind in der Tabelle VI zusammengefasst.

Tabelle III
Poly(m-xylylenadipamid)-Mischungen

Bsp.	Polyamid (Gew.-%)	I.V. (dl/g)	AA-Erz. bei 275 °C (ppm)	AA-Erz. bei 295 °C (ppm)
10	0,0		14,0	31,9
	0,1	0,20	6,3	17,4
	0,3	0,20	2,9	10,7

	0,5	0,20	2,0	8,5
11	0,0		14,0	31,9
	0,1	0,26	9,0	18,0
	0,3	0,26	3,7	13,0
	0,5	0,26	3,8	10,0
12	0,0		14,0	31,9
	0,1	0,44	9,3	22,4
	0,3	0,44	5,4	16,0
	0,5	0,44	3,4	9,7
13	0,0		14,0	31,9
	0,1	0,53	9,5	21,2
	0,3	0,53	6,7	15,2
	0,5	0,53	4,6	14,1
14	0,0		14,0	31,9
	0,1	0,70	10,1	23,5
	0,3	0,70	9,1	22,2
	0,5	0,70	6,8	15,6
15	0,0		14,0	31,9
	0,1	1,00	12,6	27,5
	0,3	1,00	12,0	26,5
	0,5	1,00	10,5	21,2

[0096] Die Ergebnisse in Tabelle III zeigen klar an, dass die Mischungen vom Polyethylenterephthalat-Typ, die Poly(m-xylylenadipamid) enthalten, verringerte Acetaldehyd-Konzentrationen aufweisen. Zusätzlich veranschaulichen die Ergebnisse, dass die Poly(m-xylylenadipamid)-Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht der vorliegenden Erfindung, wenn sie in einer kritischen Menge verwendet werden, wirksamer bei der Verringerung der Konzentration von Acetaldehyd in derartigen Polyestern sind als das in Beispiel 15 verwendete Polyamid mit hohem Molekulargewicht. Darüber hinaus veranschaulichen die Beispiele 10–14 die umgekehrte Beziehung zwischen dem Molekulargewicht des Polyamids und seiner Wirksamkeit bei der Verringerung der Acetaldehyd-Konzentration.

BEISPIEL 16

[0097] Das Poly(hexamethylenadipamid), das gemäß Beispiel 1 hergestellt wurde und eine I.V. von 0,61 aufwies, wurde mit POLYESTER B, einem Polyethylen-Keimbildner und TiO_2 gemischt. Die Mischung wurde unter Verwendung des folgenden Verfahrens zu einer Folie extrudiert.

[0098] Das Poly(hexamethylenadipamid) wurde pulverisiert und anschließend 48 Stunden bei 120°C in einem Vakuumofen getrocknet. Der POLYESTER B wurde 16 Stunden bei 150°C in einem ConAir-Trockner getrocknet. Das TiO_2 wurde als 50 gew.-%ige Mischung in POLYESTER A zugesetzt. Die TiO_2-Mischung wurde 48 Stunden bei 120°C in einem Vakuumofen getrocknet. Alle Mischungen enthielten 3,3 Gew.-% des Polyethylen-Keimbildners. Die Konzentrationen von Polyamid und TiO_2 sind in der Tabelle IV angegeben. Die Komponenten wurden trocken gemischt und anschließend unter Verwendung eines 1,25 Inch-(3,175 cm-)Killion-Extruders mit einer Düsentemperatur von 285°C zu einer 30 mil-(0,763 mm-)Folie extrudiert. Folienproben wurden in einem Umluftofen 30 Minuten bei 180°C kristallisiert. Die Farbmessungen an den kristallisierten Folien sind in der Tabelle IV aufgeführt.

[0099] Eine Mischung von POLYESTER B, der 3,3 Gew.-% Polyethylen-Keimbildner, 0,75 Gew.-% des Poly(hexamethylenadipamids) mit einer I.V. von 0,61 und 0,5 Gew.-% TiO_2 enthielt, wurde hergestellt, indem man die trocken gemischten Komponenten bei einer Düsentemperatur von 285°C unter Verwendung eines ¾

Inch-(1,91 cm-)Brabender-Extruders, der mit einer Mischschnecke ausgestattet war, extrudierte. Die Mischung wies 1,0 ppm Pellet-AA auf, verglichen mit 7,7 ppm Pellet-AA bei PET, das den Keimbildner, aber kein Polyamid oder TiO_2 enthielt.

TABELLE IV
Farbanalyse von Poly(hexamethylenadipamid)-Mischungen

Bsp.	Polyamid (Gew.-%)	TiO_2 (Gew.-%)	Rd	a	b
16	0,0	0	73,7	–2,4	5,9
16	0,5	0	71,7	–4,1	11,9
16	0,5	0,25	74,1	–3,5	9,9
16	0,5	0,5	73,9	–2,8	7,9
16	0,5	1,0	78,1	–2,5	7,5

[0100] Die Ergebnisse in Tabelle IV zeigen klar an, dass der opake Weißgrad von Polyethylenterephthalat-Mischungen, die Polyamide wie Poly(hexamethylenadipamid) enthalten, durch Zugabe von Titandioxid verbessert wird. Darüber hinaus verringert die Zugabe von Titandioxid den Gelbstich derartiger Mischungen.

BEISPIEL 17

[0101] Poly(m-xylylenadipamid) wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.
[0102] Es wurde eine Mischung hergestellt, die 2,69 kg Adipinsäure, 2,76 kg m-Xylylendiamin (10%-iger molarer Überschuss) und 4,82 kg Wasser enthielt. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre in einen Polymerisationsreaktor gegeben. Die Mischung wurde über 30 Minuten unter Rühren zum Rückfluss erwärmt. Die Mischung wurde auf 120°C erwärmt und 60 Minuten gehalten, während Wasser abdestilliert wurde. Die Temperatur wurde dann über eine Zeitspanne von 3,25 Stunden auf 275°C erhöht. Die Mischung wurde 30 Minuten bei 275°C gerührt. Das Poly(m-xylylenadipamid) wurde in Wasser extrudiert, gemahlen und getrocknet. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts und die I.V. des Poly(m-xylylenadipamids) wurden zu 6 730 g/Mol bzw. 0,41 dl/g bestimmt.
[0103] Mischungen des oben hergestellten Poly(m-xylylenadipamids) mit POLYESTER C wurden anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.
[0104] Das Polyamid wurde pulverisiert und anschließend 48 Stunden bei 120°C in einem Vakuumofen getrocknet. Der POLYESTER C wurde 16 Stunden bei 150°C in einem ConAir-Trockner getrocknet. Das Polyamid-Pulver wurde mit den POLYESTER C-Pellets bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% trocken gemischt. Die Mischung wurde bei einer Düsentemperatur von 270°C unter Verwendung eines ¾ Inch-(1,91 cm-)Brabender-Extruders, der mit einer Mischschnecke ausgestattet war, extrudiert und pelletiert. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in der Tabelle VI zusammengefasst.
[0105] Flaschen wurden anhand des folgenden Verfahrens hergestellt. Das oben hergestellte Poly(m-xylylenadipamid), 0,34 kg, wurde trocken mit 65,58 kg POLYESTER C und 2,18 kg eines Konzentrats gemischt, das 250 ppm 1-Cyano-6-(4-(2-hydroxyethyl)anilino)-3-methyl-3H-dibenzo(F,I,J)isochinolin-2,7-dion enthielt. Die Mischung enthielt 8 ppm des Färbemittels. Das Konzentrat wurde hergestellt, indem man 1-Cyano-6-(4-(2-hydroxyethyl)anilino)-3-methyl-3H-dibenzo(F,I,J)isochinolin-2,7-dion während der Polymerisation zu einem Ansatz von PET nach dem Umesterungsschritt vor der Polykondensation gab. Die PET-Basis für das Konzentrat wurde aus Dimethylterephthalat und Ethylenglycol unter Verwendung von Standard-Schmelzphasen-Polymerisationsverfahren hergestellt. Das Polyesterharz wurde in einem Umlufttrockner getrocknet. Flaschen-Vorformen wurden unter Verwendung eines Zweistufen-Streckblasformungsverfahrens mit einer Husky XL225-Injektions-Spritzgussmaschine geformt, die mit einem Vorform-Formwerkzeug mit 8 Formhöhlungen ausgestattet war. Flaschen-Vorformen wurden bei einer Schmelztemperatur von 275–300°C geformt. Die Vorformen wurden 24 Stunden bei Umgebungsbedingungen vor dem Flaschen-Blasschritt aufbewahrt. Die Flaschen wurden durch Wiedererwärmung der Vorformen unter Verwendung einer Quarzlampe geblasen. Die Vorformen wurden leicht über die Glasübergangstemperatur erwärmt und unter Druck gesetzt, um sie in eine 2 l-Flaschen-geformte Form zu blasen. Der Flaschenkopfraum, die Seitenwandtrübung und der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, sind in der Tabelle V zusammengefasst. Jede Mischung wurde achtmal getestet, und die Standard-Abweichungen für den Kopfraum-Acetaldehydrückstand (KRAA) der 8 Flaschen ist in Klammern aufgeführt.

TABELLE V
Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht und Trübung

Polyamid (Gew.-%)	Schmelz-temperatur (°C)	KRAA (mg/l)	Trübung (%)
0	279	2,36 (0,09)	
0	288	3,28 (0,38)	0,7
0	293	3,46 (0,15)	
0,5	276	0,28 (0,04)	
0,5	284	0,38 (0,06)	1,2
0,5	293	0,39 (0,05)	

[0106] Die Daten in Tabelle V zeigen an, dass die Verwendung der Polyamide der vorliegenden Erfindung eine leichte Zunahme des Trübungsgrades verursachen. Es ist auch wichtig zu bemerken, dass, wenn die Schmelztemperatur erhöht wird, der erzeugte Acetaldehyd zunimmt.

BEISPIEL 18

[0107] Poly(m-xylylenadipamid) wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.
[0108] Eine Mischung, die 43,80 g Adipinsäure, 46,92 g m-Xylylendiamin (15%-iger molarer Überschuss) und 50,0 g Wasser enthielt, wurde unter Stickstoffatmosphäre in einen 500 ml-Kolben gegeben. Die Mischung wurde gemäß dem in Beispiel 10 angegebenen Verfahren hergestellt und polymerisiert. Das Poly(m-xylylenadipamid) wies eine I.V. von 0,31 dl/g und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 3 050 g/Mol auf. Die Konzentration an endständigen Aminogruppen betrug 0,42 mMol/g. Die Konzentration an endständigen Carboxylgruppen betrug 0,011 mMol/g.
[0109] Mischungen des Poly(m-xylylenadipamids) mit POLYESTER C wurden wie in Beispiel 15 hergestellt. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in der Tabelle VI zusammengefasst.
[0110] Flaschen wurden wie in Beispiel 10 hergestellt. Der Flaschenkopfraum, die Seitenwandtrübung und der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, sind in der Tabelle VI zusammengefasst.

BEISPIEL 19

[0111] Poly(hexamethylenisophthalamid) wurde anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.
[0112] Eine Mischung, die 98,7 g vorgeformtes Salz aus Isophthalsäure und Hexamethylendiamin, 10,36 g einer 70%-igen Lösung von Hexamethylendiamin in Wasser (15%-iger molarer Überschuss) und 60,0 g Wasser enthielt, wurde unter Stickstoffatmosphäre in einen 500 ml-Kolben gegeben. Die Mischung wurde über 20–30 Minuten unter Rühren zum Rückfluss erwärmt. Wasser wurde abdestilliert, und die Temperatur wurde über eine Zeitspanne von 30 Minuten auf 285°C erhöht. Die Mischung wurde 30 Minuten bei 285°C gerührt. Das Poly(hexamethylenisophthalamid) wurde in Wasser extrudiert, gemahlen und getrocknet. Das Poly(hexamethylenisophthalamid) wies eine I.V. von 0,15 dl/g und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1800 auf.
[0113] Mischungen des oben hergestellten Poly(hexamethylenisophthalamids) mit POLYESTER C wurden anhand des folgenden Verfahrens hergestellt.
[0114] Das Polyamid wurde pulverisiert und anschließend 48 Stunden bei 120°C in einem Vakuumofen getrocknet. Der POLYESTER C wurde 16 Stunden bei 150°C in einem ConAir-Trockner getrocknet. Das Polyamid-Pulver wurde mit den POLYESTER C-Pellets bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% trocken gemischt. Die Mischung wurde bei einer Düsentemperatur von 270°C unter Verwendung eines ¾ Inch-(1,91 cm-)Brabender-Extruders, der mit einer Mischschnecke ausgestattet war, extrudiert und pelletiert. Der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, ist in der Tabelle VI zusammengefasst.
[0115] Flaschen wurden wie in Beispiel 10 hergestellt. Der Flaschenkopfraum, die Seitenwandtrübung und der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, sind in der Tabelle VI zusammengefasst.

BEISPIEL 20

[0116] MXD6-Polyamid von Mitsubishi Gas Chemical Company, Grade Nr. 6001 mit einer I.V. von 0,85 und einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 18 000, wurde pulverisiert und 48 Stunden bei 120°C in einem Vakuumofen getrocknet. Mischungen mit 0,25 und 0,5 Gew.-% MXD6-Polyamid wurden hergestellt, indem man POLYESTER C mit dem getrockneten Polyamid-Pulver trommelmischte. Vorformen wurden bei einer

Schmelztemperatur von 287°C mit einer Husky XL225-Spritzgussmaschine, die mit einem Vorform-Formwerkzeug mit 8 Formhöhlungen ausgestattet war, spritzgegossen. Die Vorformen wurden unter Wiedererwärmen zu 2 l-Flaschen blasgeformt. Der Flaschenkopfraum, die Seitenwandtrübung und der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, sind in Tabelle VI zusammengefasst.

BEISPIEL 21

[0117] Kommerzielles Poly(caprolactam) von Formungsgüte mit einer I.V. von 1,4 dl/g und einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 24 000 wurde pulverisiert und anschließend 48 Stunden bei 120°C in einem Vakuumofen getrocknet.

[0118] Flaschen wurden wie in Beispiel 11 hergestellt. Der Flaschenkopfraum, die Seitenwandtrübung und der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, sind in der Tabelle VI zusammengefasst.

BEISPIEL 22

[0119] MXD6-Polyamid von Mitsubishi Gas Chemical Company, Grade Nr. 6001 mit einer I.V. von 0,85 dl/g und einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 18 000, wurde pulverisiert und anschließend 48 Stunden bei 120°C in einem Vakuumofen getrocknet.

[0120] Flaschen wurden wie in Beispiel 11 hergestellt. Der Flaschenkopfraum, die Seitenwandtrübung und der Acetaldehyd, der aus den Mischungen erzeugt wurde, sind in der Tabelle VI zusammengefasst.

TABELLE VI
Rückständiger Acetaldehyd und Trübung

Bsp.	Polyamid I.V. (dl/g)	Polyamid (Gew.-%)	AA-Erz. 275 °C (ppm)	AA-Erz. 295 °C (ppm)	KRAA (mg/l)	Trübung (%)
10	0,20	0	14,0	31,9	3,2	2,2
		0,1	6,3	17,4	—	—
		0,3	2,9	10,7	—	—
		0,5	2,0	8,5	< 0,5	2,3
12	0,44	0	14,0	31,9	3,2	2,2
		0,1	9,3	22,4	—	—
		0,3	5,4	16,0	—	—
		0,5	3,4	9,7	< 0,5	2,3
15	1,0	0	14,0	31,9	3,2	2,2
		0,1	12,6	27,5	—	—
		0,3	12,0	25,5	—	—
		0,5	10,5	21,2	1,2	4,0
17	0,41	0	11,0	23,7	2,4	0,7
		0,5	2,7	8,9	0,3	1,2
18	0,31	0	—	—	3,2	2,2
		0,5	—	—	< 0,5	2,5
19	0,15	0	9,6	19,0	2,0	—
		0,5	2,7	10,5	0,5	—
20	0,85	0	—	—	2,4	0,9
		0,25	—	—	1,5	1,6

		0,5	—	—	1,3	2,1
21	1,4	0	—	—	3,3	2,2
		0,5	—	—	2,0	> 12
		1,0	—	—	0,9	> 20
		2,0	—	—	0,6	> 28
22	0,85	0	—	—	3,3	2,2
		0,5	—	—	2,5	2,7
		1,0	—	—	1,9	3,5
		2,0	—	—	0,9	7,0

[0121] Die Ergebnisse in Tabelle VI veranschaulichen, dass die Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht der vorliegenden Erfindung, wenn sie in einer kritischen Menge verwendet werden, wirksamer bei der Verringerung der Konzentration von Acetaldehyd in Polyestern auf PET-Basis sind als die in den Beispielen 15 und 20–22 verwendeten Polyamide mit hohem Molekulargewicht. Gleichzeitig erzeugen die Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht der vorliegenden Erfindung, wenn sie in einer kritischen Menge verwendet werden, keine sichtbare Trübung. Beispielsweise wird ein Kopfraum-Acetaldehyd-Wert von weniger als 1 mit einer prozentualen Trübung von weniger als 3 nur unter Verwendung der Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht der vorliegenden Erfindung erzielt. Im Gegensatz dazu sind die Beispiele 15 und 20–22, die als Vergleichsbeispiele verwendet wurden, nicht in der Lage, niedrige Kopfraum-Acetaldehyd-Werte und niedrige Trübungswerte gleichzeitig zu erzielen. Das Problem bei den Vergleichsbeispielen besteht darin, dass, falls geringe Mengen der Polyamide mit hohem Molekulargewicht verwendet werden, ein annehmbarer Trübungsgrad erzielt werden kann, jedoch der rückständige Acetaldehyd sehr hoch ist. Wenn andererseits größere Mengen der Polyamide mit hohem Molekulargewicht verwendet werden, kann der rückständige Acetaldehyd verringert werden, aber nur auf Kosten von Trübung. So hat die vorliegende Erfindung den Kompromiss überwunden, bei dem geringer rückständiger Acetaldehyd nur auf Kosten von Trübung erzielt werden konnte.

[0122] Im Licht der obigen detaillierten Beschreibung werden dem Fachmann viele Abwandlungen vorgeschlagen. Alle derartigen offensichtlichen Modifikationen liegen voll im beabsichtigten Bereich der beigefügten Ansprüche.

Patentansprüche

1. Polyester-Zusammensetzung mit einer verbesserten Aromabewahr-Eigenschaft, umfassend:
(A) 98,0 bis 99,95 Gewichtsprozent eines Polyesters, welcher umfasst:
(1) eine Dicarbonsäure-Komponente, die Struktureinheiten aus mindestens 85 Molprozent Terephthalsäure umfasst; und
(2) eine Diol-Komponente, die Struktureinheiten aus mindestens 85 Molprozent Ethylenglycol umfasst, bezogen auf 100 Molprozent Dicarbonsäure und 100 Molprozent Diol; und
(B) 2,0 bis 0,05 Gewichtsprozent eines Polyamids, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus partiell aromatischen Polyamiden mit niedrigem Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als 15000, aliphatischen Polyamiden mit niedrigem Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als 7000 und deren Kombinationen besteht, wobei die vereinigten Gewichte von (A) und (B) 100 Prozent ausmachen, mit der Maßgabe, dass die aliphatischen Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Poly(hexamethylenadipamid) und Poly(caprolactam) besteht.

2. Polyester-Zusammensetzung mit verbesserter Klarheit, umfassend:
(A) 98,0 bis 99,95 Gewichtsprozent eines Polyesters, welcher umfasst:
(1) eine Dicarbonsäure-Komponente, die Struktureinheiten aus mindestens 85 Molprozent Terephthalsäure umfasst; und
(2) eine Diol-Komponente, die Struktureinheiten aus mindestens 85 Molprozent Ethylenglycol umfasst, bezogen auf 100 Molprozent Dicarbonsäure und 100 Molprozent Diol; und
(B) 2,0 bis 0,05 Gewichtsprozent eines partiell aromatischen Polyamids mit niedrigem Molekulargewicht, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Poly(m-xylylenadipamid), Poly(hexamethylenisophthalamid), Poly(hexamethylenadipamid-co-isophthalamid), Poly(hexamethylenadipamid-co-terephthalamid) und Poly(hexamethylenisophthalamid-co-terephthalamid) besteht, und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als 15000 aufweist, wobei die vereinigten Gewichte von (A) und (B) insgesamt 100 Prozent ausmachen.

3. Polyamid-Konzentrat, das für die Herstellung einer Polymer-Mischung mit verbesserter Aromabewahr-Eigenschaft nützlich ist, umfassend:
(A) 1 bis 90 Gewichtsprozent eines Polyesters, welcher umfasst:
(1) eine Dicarbonsäure-Komponente, die Struktureinheiten aus mindestens 60 Molprozent Terephthalsäure umfasst; und
(2) eine Diol-Komponente, die Struktureinheiten aus mindestens 50 Molprozent Ethylenglycol umfasst, bezogen auf 100 Molprozent Dicarbonsäure und 100 Molprozent Diol; und
(B) 10 bis 99 Gewichtsprozent eines Polyamids, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus partiell aromatischen Polyamiden mit niedrigem Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als 15000, aliphatischen Polyamiden mit niedrigem Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als 7000 und deren Kombinationen besteht, wobei die vereinigten Gewichte von (A) und (B) insgesamt 100 Prozent ausmachen, mit der Maßgabe, dass die aliphatischen Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Poly(hexamethylenadipamid) und Poly(caprolactam) besteht, und dass die partiell aromatischen Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Poly(m-xylylenadipamid), Poly(hexamethylenisophthalamid), Poly(hexamethylenadipamid-co-isophthalamid), Poly(hexamethylenadipamid-co-terephthalamid) und Poly(hexamethylenisophthalamid-co-terephthalamid) besteht.

4. Polyamid-Konzentrat, das für die Herstellung einer Polymer-Mischung mit verbesserter Aromabewahr-Eigenschaft nützlich ist, umfassend:
(A) 1 bis 90 Gewichtsprozent eines Polyesters, welcher umfasst:
(1) eine Dicarbonsäure-Komponente, die Struktureinheiten aus mindestens 95 Molprozent Terephthalsäure umfasst; und
(2) eine Diol-Komponente, die Struktureinheiten aus mindestens 95 Molprozent Ethylenglycol umfasst, bezogen auf 100 Molprozent Dicarbonsäure und 100 Molprozent Diol; und
(B) 10 bis 99 Gewichtsprozent eines Polyamids, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus partiell aromatischen Polyamiden mit niedrigem Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als 15000, wobei das partiell aromatische Polyamid mit niedrigem Molekulargewicht aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Poly(m-xylylenadipamid), Poly(hexamethylenisophthalamid), Poly(hexamethylenadipamid-co-isophthalamid), Poly(hexamethylenadipamid-co-terephthalamid) und Poly(hexamethylenisophthalamid-co-terephthalamid) besteht; und aliphatischen Polyamiden mit niedrigem Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von weniger als 7000 besteht, wobei das aliphatische Polyamid mit niedrigem Molekulargewicht aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Poly(hexamethylenadipamid) und Poly(caprolactam) besteht; wobei die vereinigten Gewichte von (A) und (B) insgesamt 100 Prozent ausmachen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen