



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 36 770 T2 2007.10.11**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 518 877 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 36 770.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 028 385.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **24.07.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.03.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **27.12.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 63/189 (2006.01)**

B29C 49/08 (2006.01)

B65D 1/02 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**53717 P 25.07.1997 US
106294 29.06.1998 US**

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München**

(73) Patentinhaber:

Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

Sprayberry, Blake, Harold, Ithaca NY 14850, US

(54) Bezeichnung: **Grosse Polyesterbehälter und Verfahren zu deren Herstellung**

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 eingeleitet, 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] Die vorliegende Erfindung betrifft Polyesterzusammensetzungen, die zur Herstellung von großen (1-10 Gallonen) Streck-Blas-geformten Behältern geeignet sind, ein Verfahren zur Herstellung von großen Behältern ist ebenfalls offenbart.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Standardmäßiges PET-Flaschen-Polymer besitzt üblicherweise eine Grenzviskosität oder IV im Bereich von 0,76 bis 0,84 dl/g. Eine Copolymermodifizierung (Säure oder Glykol) kam zur Anwendung, um die Kristallisationsrate zu senken und das Spritzgieß-Prozessierfenster zu erweitern. Standardmäßige PET-Flaschen-Polymere mit einer Copolymermodifizierung weisen üblicherweise zwischen 0 % und 6 % IPA-Modifizierung oder 0 % und 3 % CHDM-Modifizierung auf, um die Kristallisationsrate zu verringern und die Herstellung von klaren Vorformen, die bis zu 100 Gramm wiegen, zu ermöglichen.

[0003] Prozessiergerätschaft und Technologie sind entwickelt worden, um Streck-Blas-geformte Flaschen mit einem Gewicht bis zu 800 Gramm speziell für den in Masse gelieferten Wasserflaschenmarkt herzustellen. Die Anwendung von Streck-Blas-Formungstechnologie sieht Vorteile beim Herstellungsoutput und der Flaschenfasern-Endqualität vor. Gleichwohl war diese Gerätschaft beschränkt auf die Verwendung von amorphen Harzen, wie Polycarbonat, um die gewünschte Klarheit bei den Vorformen und Flaschen aufrechtzuerhalten.

[0004] Die Verwendung eines kristallisierbaren Polyesters, wie PET, bei der Streck-Blas-geformten Anwendung kann wichtige Vorteile herbeiführen, wenn mit der Verwendung eines amorphen Polymers verglichen wird. Speziell kann der kristallisierbare Polyester orientiert oder mechanisch gestreckt bzw. gereckt werden, um dramatisch verbesserte mechanische Eigenschaften und Bruchbeständigkeit bei verringertem Flaschengewicht zu erhalten. Die Verwendung von standardmäßigen PET-Flaschen-Polymerformulierungen in diesen großen Behältern führt jedoch entweder zur Bildung von einer kristallinen Trübung in den dickeren Flächen der Flasche oder zu einem engen Prozessierfenster während der Herstellung der Vorformen und Flaschen.

Beschreibung der Erfindung

[0005] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Streck-Blas-geformte Einheitsflasche mit einem Gewicht von 200 g bis 800 g bereitgestellt, wobei die Flasche aus einem PET-Polyester gemacht wird, welche 3,5 Mol-% bis 20 Mol-% Copolymer-Modifizie-

itung und eine IV von 0,75 bis 0,85 dl/g aufweist. Die Behälter der vorliegenden Erfindung sind im Allgemeinen in der Lage, mehrere Gallonen, speziell etwa eine bis etwa 10 Gallonen, und vorzugsweise mehr als etwa zwei Gallonen bis etwa 10 Gallonen, aufzunehmen. Behälter der vorliegenden Erfindung können aus Polyestern gebildet werden, die aus einer Disäurekomponente geformt werden, welche bis zu etwa 96,5 Mol-% Terephthalsäure und eine Glykolkomponente umfasst.

[0006] Die offenbarten Polyester besitzen verbesserte Kristallisations- und Streckcharakteristika.

[0007] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung besitzen im Allgemeinen eine IV von 0,75 bis 0,85 und eine Copolymermodifizierung von 3,5 Mol-% bis 20 Mol-%. Spezieller können die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung Copolymermodifizierungen von etwa 4 Mol-% bis etwa 10 Mol-% CHDM; etwa 6 Mol-% bis etwa 17 Mol-% IPA und Mischungen davon (höher als die des standardmäßigen PET-Flaschen-Polymers) umfassen. Der Nettoeffekt war ein PET-Flaschen-Polymer mit einer signifikant verringerten Kristallisationsrate, erhöhten Streckverhältnissen und einer ansonsten annehmbaren Prozessierleistung. Es sollte verstanden werden, dass die gewünschten Kristallisations- und Streckcharakteristika unter Verwendung einer beliebigen Kombination von IV und Modifizierung, wie höherer IV und niedriger Copolymermodifizierung oder niedriger IV und höherer Copolymermodifizierung, erhalten werden können.

[0008] Es ist gezeigt worden, dass Polyester mit optimierten Kristallisations- und Streckcharakteristika die Prozessiercharakteristika aufweisen, welche notwendig sind, um 5 Gallonen große Streck-Blas-geformte PET-Flaschen mit ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften und akzeptabler Flaschenerscheinung (Klarheit) herzustellen. Die verringerte Kristallisationsrate führt zum Vermögen, klare, dickwandige Vorformen bei den gewünschten Prozessierbedingungen spritzzugießen. Die höheren Streckverhältnisse führen zu einer hinreichenden Orientierung, um den Flaschen ausgezeichnete physikalische Eigenschaften zu geben, selbst bei niedrigeren Blas-Formungstemperaturen, die notwendig sind, um die Bildung von einer kristallinen Trübung während des Blasformungsprozesses für große, größer als etwa 200, vorzugsweise größer als etwa 600 Gramm, Behälter zu vermeiden.

[0009] Beispiele für geeignete Polyester schließen Poly(ethylenterephthalat), das etwa 4 Mol-% bis etwa 10 Mol-% CHDM oder etwa 6 Mol-% bis etwa 17 Mol-% IPA umfasst, und Mischungen davon ein. Die für die vorliegende Erfindung geeigneten Polyesterzusammensetzungen können ebenfalls bis zu etwa 50 Mol-% modifizierende dibasische Säuren

und/oder andere Glykole als CHDM und IPA, und stärker bevorzugt bis zu etwa 20 % und am meisten bevorzugt bis zu etwa 10 Mol-%, enthalten. Modifizierende dibasische Säuren können von etwa 2 bis etwa 40 Kohlenstoffatome enthalten, und vorzugsweise aromatische Dicarbonsäuren mit vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, aliphatische Dicarbonsäuren mit vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren mit vorzugsweise 8 bis 12 Kohlenstoffatomen einschließen. Beispiele für Dicarbonsäuren, welche mit Terephthalsäure einzubringen sind, sind Phthalsäure, Naphthalin-2,6-Dicarbonsäure, Cyclohexanedicarbonsäure, Cyclohexandiessigsäure, Diphenyl-4,4'-Dicarbonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und dergleichen.

[0010] Polyester können aus zwei oder mehreren der obigen Dicarbonsäuren hergestellt werden.

[0011] Die Glykolkomponente der vorliegenden Erfindung kann etwa 4 Mol-% bis etwa 10 Mol-% CHDM und etwa 10 bis 94 Mol-% Ethylenglykol umfassen. Die Glykolkomponente kann ferner mit zusätzlichen modifizierenden Glykolkomponenten modifiziert werden, welche cycloaliphatische Diole mit vorzugsweise 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder aliphatische Diole mit vorzugsweise 3 bis 20 Kohlenstoffatomen einschließen, jedoch nicht darauf beschränkt sind. Beispiele für solche Diole schließen Diethylenglykol, Triethylenglykol, 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-Trimethylpentan-diol-(1,3), 2-Ethylhexandiol-(1,3), 2,2-Diethylpropan-diol-(1,3), Hexandiol(1,3), 1,4-Di-(hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(3-hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan ein. Polyester können aus zwei oder mehreren der obigen Diole hergestellt werden.

[0012] Das Harz kann auch kleine Mengen an trifunktionellen oder tetrafunktionellen Comonomeren, wie Trimellithsäureanhydrid, Trimethylolpropan, Pyromellitsäuredianhydrid, Pentaerythritol und andere Polyester-bildende Polysäuren oder Polyole, die allgemein im Fachbereich bekannt sind, enthalten.

[0013] Stark brauchbare Naphthalindicarbonsäuren schließen die 2,6-, 1,4-, 1,5- oder 2,7-Isomere ein, jedoch können die 1,2-, 1,3-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,4-, 2,5- und/oder 2,8-Isomere ebenfalls verwendet werden.

[0014] Die dibasischen Säuren können in Säureform oder als ihre Ester, zum Beispiel als die Dimethylester, verwendet werden.

[0015] Die Polyester dieser Erfindung werden leicht

unter Verwendung von Polykondensationsreaktionsbedingungen, die im Fachbereich gut bekannt sind, hergestellt. Typische Polyveresterungskatalysatoren, welche zur Anwendung kommen können, schließen Titanalkoxide, Dibutylzinnlaurat und Antimonoxid oder Antimontriacetat, welche separat oder in Kombination verwendet werden, gegebenenfalls mit Zink-, Mangan- oder Magnesiumacetaten oder -benzoaten und/oder anderen solchen Katalysatormaterialien verwendet werden, sind jenen im Fachbereich Erfahrenen gut bekannt. Phosphor- und Cobaltverbindungen können ebenfalls vorliegen. Obgleich wir die Verwendung von kontinuierlichen Polykondensationsreaktoren bevorzugen, können in Reihe betriebene Batch-Reaktoren ebenfalls zur Anwendung kommen.

[0016] Andere Komponenten, wie Nukleierungsmittel, Verzweigungsmittel, Färbemittel, Pigmente, Füllstoffe, Antioxidantien, Ultraviolett-Licht- und Wärme stabilisatoren, Schlagmodifiziermittel, die Wiedererhitzung verbessende Hilfsstoffe, Kristallisierungshilfsstoffe, Acetaldehyd reduzierende Additive und dergleichen können, sofern erwünscht, verwendet werden, und bis zu dem Ausmaß, dass sie Ziele der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigen.

[0017] Flaschen der vorliegenden Erfindung werden unter Verwendung von Streck-Blas-Formungsbedingungen hergestellt. Ein solches Streck-Blas-Formen wird in zwei voneinander verschiedenen Schritten bewerkstelligt; als Erstes wird der Polyester in einem Extruder geschmolzen und in eine Form, die eine Vorform oder ein schlauchförmigen Rohling bildet, gespritzt; als Zweites wird die Vorform dann zu der endgültigen Flaschenform geblasen. Das tatsächliche Blasen der Vorform muss bei einer Temperatur geschehen, die etwas über der Glasübergangstemperatur des Polyesters liegt. Bei einem "Ein-Stufen"-SBM-Prozess wird die Vorform aus der Spritzform direkt zu der Blas-Formungsstation überführt; während der Überführungszeit kühlte die Vorform zu der geeigneten Blas-Formungstemperatur. Bei einem "Zwei-Stufen"-SBM-Prozess wird die Vorform aus der Spritzform ausgestoßen und dann bei Umgebungstemperaturen für eine ausreichende Zeitdauer gehalten, um eine einheitliche Temperatur innerhalb der Masse der Vorformen zu erreichen; und dann wird sie in einem separaten Prozess erneut zu der geeigneten Blas-Formungstemperatur erhitzt, bevor sie zu der Flaschenform geblasen wird. Der spezifische Typ des angewandten Prozesses wird durch das Herstellungsvolumen bestimmt, oder durch die für eine spezifische Anwendung erwünschte Produktionsrate; und durch das Maschinendesign und die Fähigkeiten.

[0018] Es ist gut bekannt, dass Polyester eine dramatische Verbesserung physikalischer Eigenschaften hervorrufen, wenn sie mechanisch gestreckt oder orientiert werden. Während des SBM-Prozesses mit

einem kristallisierbaren Polymer tritt dieses mechanische Strecken auf, wenn die Vorform zu der endgültigen Flaschenform blasgeformt wird. Das Vorformdesign und die SBM-Prozessierbedingungen werden verwendet, um das gewünschte Ausmaß des mechanischen Streckens (Streckverhältnis) den Flaschenseitenwänden und der Basis zu verleihen; und somit viele der physikalischen Flascheneigenschaften zu bestimmen. Diese physikalischen Eigenschaften sind im Allgemeinen stark gegenüber jenen verbessert, die in Behältern gefunden werden, welche nicht mechanisch orientiert worden, wie solche Behälter, die aus einem amorphen Polymer hergestellt sind. Planares Streckverhältnisse im Bereich von etwa 11 bis 13 werden üblicherweise bei Polyesterflaschen angewandt, welche ausgezeichnete physikalische Eigenschaften erfordern, und sie werden bei standardmäßiger Ausführung in der Industrie berücksichtigt.

[0019] Um die Vorteile einer erhöhten mechanischen Orientierung zu erreichen und Rohmaterialkosten zu senken, fangen Flaschenhersteller und Gerätschaftszulieferer an, in Verfahren und Gerätschaft zur Herstellung von großen SBM-Behältern in einer Größe von 1 bis 10 Gallonen zu investieren. Gleichwohl haben die Tendenz von standardmäßigen PET-Flaschen-Polymer, eine kristalline Trübung während des Spritzgießens von dickwandigen Vorformen zu bilden, und die Tendenz, eine kristalline Trübung bei den hohen Blas-Formungstemperaturen, die zum Erreichen der gewünschten Streckverhältnisse des Blas-Formens von großen Behältern erforderlich sind, die Verwendung von PET in diesen großen SBM-Anwendungen beschränkt. Flaschenhersteller waren gezwungen, amorphe Polymere, wie Polycarbonat, in dem SBM-Prozess zu verwenden, was zu signifikant höheren Rohmaterialkosten und nur zu einer geringeren oder gar keinen Verbesserung bezüglich der physikalischen Eigenschaften, die sich typischerweise aus einer mechanischen Orientierung ableiten, führt.

[0020] Die Anstrengungen, sehr große Behälter unter Verwendung des Streck-Blas-Formungsprozesses herzustellen, wurden nicht nur die Kristallisationscharakteristika behindert, sondern auch durch die Reckcharakteristika von standardmäßigen PET-Formeln und ihrem Effekt auf die Prozessierung. Um einen sehr großen PET-Behälter herzustellen, muss die Vorform mit dem korrekten Bereich von Abmessungen entworfen werden, welche die Herstellung einer Flasche mit der gewünschten Materialverteilung und -dicke ermöglichen, und ebenfalls ein akzeptables breites Prozessierfenster sowohl bei den Spritzgieß- als auch Blas-Formungsschritten ergeben. Von der PET-Vorform kann gesagt werden, dass sie ein "natürliches Streckverhältnis" oder NSR bei einer bestimmten Blas-Formungstemperatur besitzt; bei diesem Punkt beginnt das PET zu verlaufen und kaltzähren. Eine Streckung jenseits des NSR bei einer

bestimmten Blas-Formungstemperatur verleiht verbesserte physikalische Eigenschaften, jedoch verursacht ein zu ausgeprägtes Strecken einen Verlust der Klarheit und eine Delaminierung (typischerweise als Perlbildung oder Perlpunkt bezeichnet). Die Streckcharakteristika von PET sind in starkem Maße von mehreren Harzfaktoren abhängig, vornehmlich: IV (Molekulargewicht) und Copolymergehalt. Im Allgemeinen gilt, wenn die IV abnimmt und der Copolymergehalt zunimmt, erhöhen sich die NSR und die Temperatur, bei welcher die Perlbildung auftritt und durch Erhöhen der NSR um PET für die Verwendung in großen SBM-Behältern ist es dann möglich, eine angemessene Materialverteilung und mechanische Orientierung bei einer niedrigeren Blas-Formungstemperatur zu erreichen, als es erwartet werden würde mit standardmäßigen PET-Flaschen-Polymeren. Dies führt zu der Fähigkeit, optimal entworfene Vorformen zu verwenden und die Bildung von einer kristallinen Trübung während des Blas-Formungsprozesses für große SBM-Behälter zu vermeiden.

[0021] Die Polyester der vorliegenden Erfindung zeigen überlegene Kristallisations- (verringerte Kristallisationsrate, Trübungsbildung etc.) und Streckcharakteristika (höheres natürliches Streckverhältnis, erhöhtes Freiblasvolumen etc.), was die Herstellung von großen Streck-Blas-geformten (mechanisch orientierten) PET-Flaschen unter Verwendung der Streck-Blas-Formungs(SBM)-Gerätschaft oder SBM-Gerätschaft-Technologie erlaubt (oder das Prozessierfenster dafür erhöht).

[0022] Große Flaschen mit überraschend guten physikalischen Eigenschaften und Klarheit sind ebenfalls offenbart. Behälter gemäß der vorliegenden Erfindung sind aus Polyester hergestellt, die gebildet sind, indem die IV mit einer Copolyestermodifizierung ausgewogen wird, und besitzt eine IV von 0,75 bis etwa 0,85 dl/g und 3,5 Mol-% bis 20 Mol-% Copolymermodifizierung. Flaschen in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung zeigen überraschend gute physikalische Eigenschaften und den gewünschten Grad an Klarheit, sowie verbessern Prozessiercharakteristika und Produktionsoutput.

[0023] Die Verringerung in der Kristallisationsrate ermöglicht die Verwendung von kristallisierbaren Polyestern bei der Herstellung von extrem großen Behältern bei der Streck-Blas-Formungsgerätschaft; was zu der Möglichkeit führt, physikalische Eigenschaften durch Erhöhen des mechanischen Streckens oder der Orientierung zu verbessern, während die gewünschte Behälterklarheit aufrechterhalten bleibt. Die erhöhte Copolymermodifizierung senkt nicht nur die Kristallisationsrate, sondern erhöht ebenfalls das natürliche Streckverhältnis bei niedrigeren Blas-Formungstemperaturen. Diese Erhöhung in dem natürlichen Streckverhältnis ist wichtig, um das Vorformdesign für eine gute Materialverteilung

und eine akzeptable Orientierung zu optimieren, während die Blas-Formungstemperatur niedrig genug gehalten wird, um die Bildung einer kristallinen Trübung während der Blas-Formungsstufe der Herstellung zu vermeiden.

[0024] Behälter gemäß der vorliegenden Erfindung werden kristallisiert und biaxial orientiert durch Streck-Blasformen, und aus dem oben offenbarten Polyester gebildet.

[0025] Behälter gemäß der vorliegenden Erfindung können unter Anwendung eines Verfahrens bzw. Prozesses zur Bildung von großen Einheitsbehältern gemacht werden, umfassend das Bereitstellen eines Polyesters mit der oben definierten Zusammensetzung, einem Umfangsreckverhältnis bei 212 °F von mehr als etwa 5,0 und einer Kristallisationshalbwertszeit, die ausreicht, um eine dickwandige Vorform ohne Bildung von Kristallisationstrübung spritzzugießen. Das Verfahren umfasst den Schritt des Streck-Blasformens der Vorform, welcher unter Bedingungen durchgeführt werden sollte, der geeignet ist, um die Flasche ohne Bildung einer kristallinen Trübung während des Blas-Formungsschrittes zu bilden.

Patentansprüche

1. Eine gleichförmige Flasche, erhalten durch Streck-Blas-Verformung mit einem Gewicht von zwischen 200 g und 800 g, wobei die Flasche aus einem PET-Polyester hergestellt wurde, der eine Copolymer-Modifizierung von 3,5 Mol-% bis 20 Mol-% enthält und eine IV von 0,75 bis 0,85 dl/g hat.
2. Eine Flasche wie in Anspruch 1 beansprucht, wobei der Polyester eine Copolymer-Modifizierung von 4 Mol-% bis 10 Mol-% CHDM hat.
3. Eine Flasche wie in Anspruch 1 oder Anspruch 2 beansprucht, wobei der Polyester eine Copolymer-Modifizierung von 6 Mol-% bis 17 Mol-% IPA hat.
4. Eine Flasche nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, die eine Kapazität von zwischen 2 und 10 Gallonen (7,6 Liter bis 38 Liter) hat.
5. Eine Flasche nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, die eine Kapazität von 5 Gallonen (19 Liter) hat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen