



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 G 63/68
B 29 D 23/03

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

636 890

⑮① Gesuchsnummer:	12809/78	⑦③ Inhaber:	Owens-Illinois, Inc., Toledo/OH (US)
⑮② Anmeldungsdatum:	15.12.1978		
⑮③ Priorität(en):	16.12.1977 US 861141	⑦② Erfinder:	Santos Wong Go, Toledo/OH (US)
⑮④ Patent erteilt:	30.06.1983		
⑮⑤ Patentschrift veröffentlicht:	30.06.1983	⑦④ Vertreter:	Bovard AG, Bern 25

⑤④ Thermoplastische Copolyester und deren Verwendung zur Herstellung von hohlen Formkörpern.

⑤⑦ Die neuen thermoplastischen Copolyester sind aus den Komponenten A) Terephthalsäure oder einem Alkylester davon mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe, B) Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon und Äthylenglykol sowie C) einem sehr geringen Mengenanteil Trimellitsäure, deren Anhydrid oder einem Alkylester davon mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe aufgebaut. Die Copolyester sind besonders geeignet zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von hohlen Formkörpern nach dem Extrusions/Blasverfahren. Solcherart hergestellte Hohlkörper, beispielsweise Quetschflaschen, zeigen hohe Ermüdungsbeständigkeit.

PATENTANSPRÜCHE

1. Thermoplastischer Copolyester, dadurch gekennzeichnet, dass er aus den Komponenten:

A) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe von Terephthalsäure und deren Alkylestern mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe,

B) Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon und Äthylenglykol, und

C) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe Trimellitsäure, deren Anhydrid und deren Alkylestern mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe

aufgebaut ist, wobei der Mengenanteil Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon 2-25 Mol%, bezogen auf die Komponente A), der Mengenanteil B) insgesamt 110-300 Mol%, bezogen auf die Komponente A), und der Mengenanteil der Komponente C) insgesamt 0,1-0,7 Mol%, bezogen auf die Komponente A), beträgt, und dass der Copolyester in nicht orientiertem Zustand eine Glasumwandlungstemperatur T_g von mindestens 82°C und in der Schmelze nichtnewtonsches Fließverhalten zeigt und Gasdurchlässigkeitszahlen, ausgedrückt als Anzahl ml Gas, die während 1 Tag bei einem Druck von 101,325 kPa durch eine aus dem Copolyester durch Pressen hergestellte, nicht orientierte Folie einer Dicke von 25,4 µm und einer Fläche von 645,16 cm² hindurchtreten, von weniger als 9 für Sauerstoff und von weniger als 62 für Kohlendioxid aufweist.

2. Copolyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Mengenanteil Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon 2-20 Mol%, bezogen auf die Komponente A), beträgt.

3. Verwendung von Copolyestern nach Anspruch 1 zur Herstellung von hohlen Formkörpern, wobei aus dem Copolyester durch freie Extrusion eine schlauchförmige Vorform gebildet, diese Vorform in wärmeerweichtem Zustand in eine Blasform eingesetzt und in dieser Form zum entsprechenden Formkörper geblasen wird.

4. Verwendung nach Anspruch 3 von Copolyestern nach Anspruch 2.

Polyäthylenterephthalat-Harze sind hervorragende Materialien für die Herstellung von verschiedenen Hohlkörpern, beispielsweise Flaschen für Nahrungsmittel und Getränke. Polyäthylenterephthalat zeigt gute Ermüdungsbeständigkeit und wird daher mit Vorliebe für Verwendungszwecke eingesetzt, wo das Endprodukt Gebrauchsbedingungen unterworfen ist, welche Ermüdungserscheinungen hervorrufen, beispielsweise für die Herstellung der sogenannten Quetschflaschen, aus denen der Inhalt durch Zusammenquetschen der Flasche herausgedrückt wird. Es ist bekannt, aus Polyäthylenterephthalat verschiedene Behälter herzustellen, indem zuerst eine Vorform durch Spritzgießen hergestellt, danach ungefähr auf Blasverformungstemperatur erwärmt, in eine aus zwei schliessbaren Hälften gebildete Blasform eingesetzt und in dieser zur entsprechenden gewünschten Form geblasen wird.

Die gute Ermüdungsbeständigkeit von Polyäthylenterephthalat wird auf dessen kristalline Struktur und die Neigung sich zu orientieren, wodurch die Festigkeit erhöht wird, zurückgeführt.

Ein Nachteil von Polyäthylenterephthalat ist jedoch dessen niedrige Glasumwandlungstemperatur, die dessen Verwendung für Behälter ausschliesst, deren Inhalt heiss eingefüllt wird.

Ein anderer besonderer Nachteil von Polyäthylenterephthalat besteht darin, dass es in geschmolzenem Zustand eine newtonsche Flüssigkeit darstellt und demzufolge einen hohen Schmelzindex aufweist. Die praktische Auswirkung dieses Nachteils zeigt sich darin, dass Behälter aus Polyäthylenterephthalat nicht durch Extrusion eines durch Wärmeeinwirkung weichen schlauchförmigen Körpers aus Polyäthylenterephthalat und Blasen dieser Vorform in einer Blasform zum endgültigen hohlen Formkörper hergestellt werden können. Dies beruht darauf, dass Polyäthylenterephthalat bei der für die Extrusion eines schlauchförmigen Formkörpers benötigten Temperatur im frischextrudierten, warmen Zustand aufgrund seines newtonschen Fließverhaltens und des hohen Schmelzindex nicht einmal lange genug im schlauchförmigen Zustand verbleibt, um das Einsetzen in die Blasform zu ermöglichen.

Die Glasumwandlungstemperatur (T_g) eines Polymers aus Terephthalsäure und Äthylenglykol kann durch Ersatz eines Teils des Äthylenglykols durch Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon verbessert werden, wobei jedoch der erhaltene Copolyester auch eine nahezu newtonsche Flüssigkeit darstellt und hohen Schmelzindex aufweist, so dass dieser Copolyester auch nicht nach dem beschriebenen Extrusions/Blasverfahren zu hohlen Formkörpern verarbeitet werden kann.

Newtonsches Fließen ist das Fließverhalten eines Flüssigkeitssystems, in welchem die Schergeschwindigkeit direkt proportional zur Schubspannung ist. Nicht-newtonsches Fließen ist somit der Zustand, bei welchem die Schergeschwindigkeit nicht direkt proportional zur Schubspannung ist. Polyäthylenterephthalat zeigt newtonsches Fließen. Die erfindungsgemässen Copolyester zeigen nicht-newtonsches Fließen, und dieses Fließverhalten verleiht derartigen Polymeren einen niedrigen Schmelzindex.

Es wurde nun gefunden, dass ein insbesondere hochpolymerer thermoplastischer Copolyester aufgebaut aus bestimmten Mengenanteilen Terephthalsäure und/oder Alkylestern davon, Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon (BSE), Äthylenglykol (EG) und einem geringen Mengenanteil Trimellitsäure (TMA) oder deren Anhydrid oder Niederalkylester, gute Festigkeit der Schmelze aufweist und nicht-newtonsches Fließverhalten mit einem guten Verhältnis zwischen Schmelzviskosität und Schergeschwindigkeit zeigt. Derartige Polymere haben eine etwas geringere Ermüdungsgeschwindigkeit bzw. Faltfestigkeit als Polyäthylenterephthalat, sind jedoch immer noch bestens geeignet für die Herstellung von Quetschflaschen oder anderen Produkten, die im Gebrauch einer bedeutenden Biegebeanspruchung ausgesetzt sind. Andere wünschenswerte Eigenschaften der Polymere werden im nachstehenden erläutert.

Während angenommen wird, dass das erwünschte, durch die Verwendung von Trimellitsäure oder deren Anhydrid erzielte nicht-newtonsche Fließverhalten der Polymer-schmelze auf Vernetzung der Polymermoleküle zurückzuführen sei, wurde gefunden, dass die Auswirkung derartiger Vernetzung auf die Ermüdungsbeständigkeit bzw. Faltfestigkeit tatsächlich nicht voraussehbar ist. Während die Verwendung von Pentaerythrit anstelle von Trimellitsäure als Vernetzungsmittel einerseits der Schmelze solcher Copolyester ebenfalls nicht-newtonsches Fließverhalten verleiht und den Schmelzindex herabsetzt, zerstört sie andererseits die Ermüdungsbeständigkeit bzw. Faltfestigkeit des erhaltenen Copolymers beinahe vollständig.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue thermoplastische Copolyester aufzuzeigen, die verbesserte rheologische Eigenschaften in Kombination mit guten physikalischen Eigenschaften aufweisen und sich für die Herstellung von hohlen Formkörpern nach dem Extrusionsverfahren eignen.

Die erfindungsgemässen thermoplastischen Copolyester und deren Verwendung für die Herstellung von hohlen Formkörpern sind in den Patentansprüchen 1 und 3 definiert.

Wie bereits erwähnt, ermöglicht der Einsatz von sorgfältig ausgewählten Mengenanteilen Trimellitsäure oder deren Anhydrid die Herstellung von hohlen Formkörpern durch Extrusion einer schlauchförmigen Vorform, die in noch warmem und weichem Zustand in eine Blasform eingesetzt und dort zur entsprechenden endgültigen Form geblasen wird. Der Zusatz der BSE-Komponente dient unter anderem dazu, den Schmelzpunkt des Copolymers herabzusetzen und damit den Einsatz einer niedrigeren Extrusions- und insbesondere Blastemperatur zu ermöglichen, wodurch eine vorzeitige Kristallisation während der Herstellung des hohlen Formkörpers vermieden werden kann. Dies verhilft wiederum, die thermischen und oxidativen Abbaueigenschaften, denen aus Äthylenterephthalat hergestellte Polyester unterworfen sind, auf ein Minimum herabzusetzen. Die in den nachstehenden Beispielen, Vergleichsversuchen und in den Zeichnungen angeführten Werte sind folgendermassen definiert und wurden folgendermassen ermittelt:

Die Gasdurchlässigkeitszahlen sind ausgedrückt als Anzahl ml Gas, die während 1 Tag bei einem Druck von 101,325 kPa durch eine aus dem jeweiligen Copolyester durch Pressen hergestellte, nicht orientierte Folie einer Dicke von 25,4 µm und einer Fläche von 645,16 cm² hindurchtreten; die Glasumwandlungstemperatur (T_g) und der Schmelzpunkt wurden mittels eines Perkin-Elmer Differential-Abtastkalorimeters DSC-2 auf die in der US-PS 3 822 33 beschriebene Art bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/min ermittelt;

Fig. 1 und 2 der Zeichnung sind Diagramme der scheinbaren Schmelzviskosität in Pa.s gegen Schergeschwindigkeit. Derartige Kurven sind von Severs in «Rheology of Polymers», Rheinhold, New York, 1962, S. 25ff beschrieben. Die scheinbare Viskosität ist ausgedrückt als Verhältnis von Schubspannung gegen Schergeschwindigkeit. Die Werte wurden unter Verwendung eines «Instron»-Kapillarrheometers bei einer Schmelztemperatur von 270°C ermittelt. Fig. 1 enthält die Kurve für reines Polyäthylenterephthalat (PET), das eine newtonsche Flüssigkeit mit absolut unbefriedigendem Schmelzindex ist; die inhärenten Viskositäten wurden an Lösungen von 0,25 g des jeweiligen Polymers in 100 ml eines Gemischs von 3 Gewichtsteilen Phenol und 2 Gewichtsteilen 1,1,2,2-Tetrachloräthan gemessen. Alle Ausführungsformen des erfindungsgemässen Copolyesters zeigen beispielsweise, auf diese Art gemessen, inhärente Viskositäten von mehr als 0,6; in den Beispielen 1–6 sind Ausführungsformen des erfindungsgemässen Copolyesters beschrieben, die alle die vorstehend beschriebenen Eigenschaften aufweisen.

Mit den nach den nachfolgenden Beispielen und Vergleichsversuchen erhaltenen Copolyestern wurden durch Pressen Folien einer Dicke von 0,254 mm hergestellt, die dann so lange zyklisch gefaltet und entfaltet wurden, bis die Reissfestigkeit der Folie auf Null abgefallen war. Angeführt sind in den Beispielen und Vergleichsversuchen jeweils die hierfür benötigten Faltzyklen.

Vergleichsversuch a

Für die Herstellung eines Copolyesters aus Dimethylterephthalat, Äthylenglykol und Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon wurden 291,3 g Dimethylterephthalat, 233,4 g Äthylenglykol und 0,0919 g Mn(OAc)₂·4H₂O in einen mit einem Rührwerk, einer Stickstoffeinleitung und einem Kondensator ausgerüsteten 1 l-Reaktor aus rostfreiem Stahl eingefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde während 2 h auf 190°C und unter Stickstoff während 2 h auf 210°C erhitzt, wobei

kontinuierlich Methanol abdestilliert wurde. Danach wurden 76,1 g Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon, 0,1093 g Sb₂O₃, 0,255 g (PhO)₃P, d.h. Triphenylphosphit, und 0,0894 g Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit zugesetzt. Die Reaktionstemperatur wurde auf 260°C erhöht und während 45 min gehalten. Dann wurde die Einleitung von Stickstoff abgebrochen und ein Vakuum von weniger als 0,53 mbar angelegt. Die Reaktion wurde während 4 h 15 min bei 275°C fortgesetzt. Der erhaltene Copolyester zeigte inhärente Viskosität 0,77, Schmelzpunkt 215°C und T_g 98°C. Die Polymerschmelze zeigte nicht den erwünschten Schmelzindex und die erwünschte Festigkeit der Schmelze und war nahezu eine newtonsche Flüssigkeit, wie aus Fig. 1 hervorgeht. Die Gasdurchlässigkeitszahlen betrugen 8,2 für Sauerstoff und 56,8 für Kohlendioxid. Bis zum Abfall der Reissfestigkeit auf Null wurden 48 Faltzyklen benötigt.

Beispiel 1

In den Reaktor gemäss Vergleichsversuch a wurden 291,3 g Dimethylterephthalat, 233,4 g Äthylenglykol, 76,1 g Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon, 0,0919 g Mn(OAc)₂·4H₂O und 0,2882 g Trimellitsäureanhydrid, d.h. 0,1 Mol%, bezogen auf Dimethylterephthalat, eingefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde während 2 h auf 190°C und während 2 h unter Stickstoff auf 210°C erhitzt, wobei kontinuierlich Methanol abdestilliert wurde. Dann wurden 0,1093 g Sb₂O₃, 0,225 g Triphenylphosphit und 0,0894 g Tetrakis-(2,4-di-tert. butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit zugesetzt. Die Reaktionstemperatur wurde auf 260°C erhöht und während 30 min gehalten. Dann wurde die Einleitung von Stickstoff abgebrochen und ein Vakuum von weniger als 0,53 mbar angelegt. Die Reaktion wurde während 4 h 10 min bei 275°C fortgesetzt. Der erhaltene Copolyester zeigte inhärente Viskosität 0,77, guten Schmelzindex, einen Schmelzpunkt von 215°C und eine Glasumwandlungstemperatur von 96°C. Die Gasdurchlässigkeitszahlen betrugen 8,3 für Sauerstoff und 56,8 für Kohlendioxid. Bis zum Abfall der Reissfestigkeit auf Null wurden 32 Faltzyklen benötigt.

Beispiel 2

In den Reaktor gemäss Beispiel 1 wurden 291,3 g Dimethylterephthalat, 233,4 g Äthylenglykol und 0,0919 g Mn(OAc)₂·4H₂O eingefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde während 2 h auf 190°C und während 2 h 25 min unter Stickstoff auf 210°C erhitzt, wobei kontinuierlich Methanol abdestilliert wurde. Dann wurden 76,1 g Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon, 0,1093 g Sb₂O₃, 0,225 g Triphenylphosphit, 0,0894 g Tetrakis-(2,4-di-tert. butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit und 0,8645 g Trimellitsäureanhydrid, d.h. 0,3 Mol%, bezogen auf Dimethylterephthalat, zugesetzt. Die Reaktionstemperatur wurde auf 260°C erhöht und während 1 h gehalten. Dann wurde die Einleitung von Stickstoff abgebrochen und ein Vakuum von weniger als 0,53 mbar angelegt. Die Reaktion wurde während 4 h 5 min bei 275°C fortgesetzt. Der erhaltene Copolyester zeigte eine inhärente Viskosität von 0,68 und guten Schmelzindex, d.h. gute Festigkeit der Schmelze. Bis zum Abfall der Reissfestigkeit auf Null wurden 28 Faltzyklen benötigt.

Beispiel 3

In den Reaktor gemäss Beispiel 1 wurden 291,3 g Dimethylterephthalat, 233,4 g Äthylenglykol und 0,0919 g Mn(OAc)₂·4H₂O gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoff während je 2 h 15 min auf 190°C und dann auf 210°C erhitzt, wobei kontinuierlich Methanol abdestilliert wurde. Dann wurden 76,1 g Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon, 0,1093 g Sb₂O₃, 0,225 g Triphenylphosphit, 0,0894 g Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphos-

phonit und 1,441 g Trimellitsäureanhydrid, d.h. 0,5 Mol%, bezogen auf Dimethylterephthalat, zugesetzt.

Die Reaktionstemperatur wurde auf 260°C erhöht und während 1 h gehalten. Dann wurde die Einleitung von Stickstoff abgebrochen und ein Vakuum von weniger als 0,53 mbar angelegt. Die Reaktion wurde während 4 h bei 275°C fortgesetzt. Der erhaltene Copolyester zeigte eine inhärente Viskosität von 0,80, Tg von 96°C und einen Schmelzpunkt von 211°C sowie guten Schmelzindex, d.h. eine gute Festigkeit der Schmelze, wie aus Fig. 1 hervorgeht. Die Gasdurchlässigkeitszahlen betrugen 8,45 für Sauerstoff und 56,1 für Kohlendioxid. Bis zum Abfall der Reissfestigkeit auf Null wurden 21 Faltzyklen benötigt.

Beispiel 4

In den Reaktor gemäss Beispiel 1 wurden 291,3 g Dimethylterephthalat, 233,4 g Äthylenglykol und 0,0919 g $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoff während je 2 h auf 190°C und dann auf 210°C erhitzt, wobei kontinuierlich Methanol abdestilliert wurde. Dann wurden 76,1 g Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon, 0,1093 g Sb_2O_3 , 0,225 g Triphenylphosphit, 0,0894 g Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit und 2,0174 g Trimellitsäureanhydrid, d.h. 0,7 Mol%, bezogen auf Dimethylterephthalat (DMT), eingefüllt.

Die Reaktionstemperatur wurde auf 260°C erhöht und 45 min lang gehalten. Dann wurde die Einleitung von Stickstoff abgebrochen und ein Vakuum von weniger als 0,53 mbar angelegt. Die Reaktion wurde während 4 h bei 275°C fortgesetzt. Der erhaltene Copolyester zeigte eine inhärente Viskosität von 0,89, Tg von 96°C und Schmelzpunkt von 212°C. Die Festigkeit der Schmelze war gut, wie aus Fig. 1 hervorgeht. Bis zum Abfall der Reissfestigkeit auf Null wurden 21 Faltzyklen benötigt.

Vergleichsversuch b

In den Reaktor gemäss Beispiel 1 wurden 291,3 g Dimethylterephthalat, 233,4 g Äthylenglykol und 0,0919 g $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoff während 2 h auf 190°C und dann während 2 h 20 min auf 210°C erhitzt, wobei kontinuierlich Methanol abdestilliert wurde. Dann wurden 76,1 g Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon, 0,1093 g Sb_2O_3 , 0,225 g Triphenylphosphit, 0,0894 g Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit und 2,882 g Trimellitsäureanhydrid, d.h. 1 Mol%, bezogen auf DMT, zugesetzt.

Die Reaktionstemperatur wurde auf 260°C erhöht und während 1 h 20 min gehalten. Dann wurde die Einleitung von Stickstoff abgebrochen und ein Vakuum von weniger als 0,53 mbar angelegt. Die Reaktion wurde während 3 h 45 min bei 275°C fortgesetzt. Der erhaltene Copolyester zeigte eine inhärente Viskosität von 1,08, Schmelzpunkt von 212°C und Tg von 98°C. Durch die Verwendung von 1 Mol% Trimellitsäureanhydrid wurde ein geringer Schmelzindex, d.h. eine solcherart hohe Festigkeit der Polymerschmelze erzielt, dass keine Kurve von scheinbarer Schmelzviskosität gegen Schergeschwindigkeit ermittelt werden konnte. Der Schmelzindex war somit für erfolgreiches Extrudieren oder Formblasen zu hoch. Für den Abfall der Reissfestigkeit auf Null wurden 12 Faltzyklen benötigt.

Vergleichsversuch c

In den Reaktor gemäss Beispiel 1 wurden 291,3 g Dimethylterephthalat, 76,1 g Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon, 218,6 g Äthylenglykol und 0,0919 g $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoff während 4 h auf 190°C erhitzt, wobei kontinuierlich Methanol

abdestilliert wurde. Dann wurden 0,1093 g Sb_2O_3 , 0,09309 g Triphenylphosphit, 0,1788 g Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit und 0,6127 g Pentaärythrit (PE), d.h. 0,3 Mol%, bezogen auf DMT, zugesetzt.

Die Reaktionstemperatur wurde auf 250°C erhöht, nach 1 h die Einleitung von Stickstoff abgebrochen und die Reaktion unter einem Vakuum von 0,46 mbar bei 275°C während 4 h fortgesetzt. Der erhaltene Copolyester zeigte inhärente Viskosität 0,72, Schmelzpunkt 210°C und Tg 98°C. Die Polymerschmelze zeigte leidigliche Festigkeit, wie in Fig. 2 dargestellt. Die Gasdurchlässigkeitszahlen betrugen 8,4 für Sauerstoff und 61,2 für Kohlendioxid, und bis zu einem Abfall der Reissfestigkeit auf Null wurden 11 Faltzyklen benötigt.

Beispiel 5

In den Reaktor gemäss Beispiel 1 wurden 291,3 g Dimethylterephthalat, 233,4 g Äthylenglykol, 10,15 g Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon, 0,0919 g $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 0,5764 g Trimellitsäureanhydrid, d.h. 0,2 Mol%, bezogen auf DMT, gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde während 2 h auf 190°C und dann während 50 min unter Stickstoff auf 210°C erhitzt, wobei kontinuierlich Methanol abdestilliert wurde. Dann wurden 0,1093 g Sb_2O_3 , 0,225 g Triphenylphosphit, 0,0894 g Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit und 0,0369 g 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon zugesetzt.

Die Reaktionstemperatur wurde auf 260°C erhöht und während 1 h gehalten. Dann wurde die Einleitung von Stickstoff abgebrochen und ein Vakuum von weniger als 0,53 mbar angelegt. Die Reaktion wurde während 4 h bei 275°C fortgesetzt. Der erhaltene Copolyester zeigte inhärente Viskosität 0,80, Schmelzpunkt 244°C und Tg 84°C und gute Festigkeit der Schmelze, d.h. geringen Schmelzindex. Die Gasdurchlässigkeitszahlen betrugen 8,4 für Sauerstoff und 55,9 für Kohlendioxid. Für einen Abfall der Reissfestigkeit auf Null wurden 144 Faltzyklen benötigt.

Beispiel 6

In den Reaktor gemäss Beispiel 1 wurden 291,3 g Dimethylterephthalat, 233,4 g Äthylenglykol und 0,0919 g $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde während 2 h auf 190°C und dann während 2 h unter Stickstoff auf 210°C erhitzt, wobei kontinuierlich Methanol abdestilliert wurde. Dann wurden 126,9 g Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon, 0,1093 g Sb_2O_3 , 0,225 g Triphenylphosphit, 0,0894 g Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit und 1,441 g Trimellitsäureanhydrid, d.h. 0,5 Mol%, bezogen auf DMT, zugesetzt. Die Reaktionstemperatur wurde auf 260°C erhöht und unter Stickstoff während 35 min gehalten. Dann wurde die Einleitung von Stickstoff abgebrochen und ein Vakuum von weniger als 0,53 mbar angelegt. Die Reaktion wurde während 15 min bei 275°C fortgesetzt. Der erhaltene Copolyester zeigte inhärente Viskosität 0,71 und Tg 100°C. Die Polymerschmelze zeigte gute Festigkeit und war nicht kristallin. Die Gasdurchlässigkeitszahlen betrugen 8,1 für Sauerstoff und 59,8 für Kohlendioxid. Für einen Abfall der Reissfestigkeit auf Null wurden 17 Faltzyklen benötigt.

Vergleichsversuch d

In den Reaktor gemäss Beispiel 1 wurden 291,3 g Dimethylterephthalat, 233,4 g Äthylenglykol, 152,2 g Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon, 0,0919 g $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 0,5764 g Trimellitsäureanhydrid, d.h. 0,2 Mol%, bezogen auf DMT, gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde während 2 h auf 190°C und dann während 1 h unter Stickstoff auf 210°C erhitzt, wobei kontinuierlich Methanol abdestilliert wurde.

Dann wurden 0,1093 g Sb_2O_3 , 0,0894 g Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit und 0,225 g Triphenylphosphit zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde auf 260°C erhöht und während 30 min gehalten. Dann wurde die Einleitung von Stickstoff abgebrochen und ein Vakuum von weniger als 0,53 mbar angelegt. Die Reaktion wurde während 3 h 40 min bei 275°C fortgesetzt. Der erhaltene Copolyester zeigte inhärente Viskosität 0,62 und Tg 105°C. Die Polymerschmelze zeigte gute Festigkeit und war nicht kristallin. Die Gasdurchlässigkeitszahlen betrugen 8,7 für Sauerstoff und 66,2 für Kohlendioxid. Für einen Abfall der Reissfestigkeit auf Null wurden 12 Faltzyklen benötigt.

Vergleichsversuch e

In Wiederholung von Beispiel 2 der US-PS 3 558 557, nach welchem äthoxyliertes Bisphenol A zum Einsatz gelangt, wurde 10 mol%ige äthoxyliertes Bisphenol A verwendet.

In den Reaktor gemäss Beispiel 1 wurden 291,3 g Dimethylterephthalat, 232,8 g Äthylenglykol, 47,5 g äthoxyliertes Bisphenol A, 0,4078 g Pentaärythrit, d.h. 0,199 Mol%, bezogen auf DMT, und 0,0919 g $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoff während 2 h auf 190°C erhitzt, wobei kontinuierlich Methanol abdestilliert wurde. Dann wurden 0,1093 g Sb_2O_3 , 0,225 g Triphenylphosphit und 0,0894 g Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit zugesetzt. Die Reaktionstemperatur wurde auf 260°C erhöht und während 50 min gehalten. Dann wurde die Einleitung von Stickstoff abgebrochen und ein Vakuum von weniger als 0,53 mbar angelegt. Die Reaktion wurde während 3 h 50 min bei 270°C fortgesetzt. Der erhaltene Copolyester zeigte inhärente Viskosität 0,69, Schmelzpunkt 225°C und Tg 76°C. Die Polymerschmelze zeigte gute Festigkeit. Die Gasdurchlässigkeitszahlen betrugen 10,6 für Sauerstoff und 65,2 für Kohlendioxid. Für einen Abfall der Reissfestigkeit auf Null wurden 52 Faltzyklen benötigt.

Vergleichsversuch f

In den Reaktor gemäss Beispiel 1 wurden 46,5 g Dimethylterephthalat, 35,4 g Äthylenglykol, 0,0263 g Zinkacetatdihydrat und 0,01398 g Antimontrioxid gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoff während 3 h auf 220°C erhitzt, wobei kontinuierlich Methanol abdestilliert wurde.

Dann wurde die Reaktionstemperatur auf 280°C erhöht, die Einleitung von Stickstoff abgebrochen und graduell ein Vakuum bis auf weniger als 0,66 mbar angelegt und kontinuierlich überschüssiges Äthylenglykol abdestilliert. Nach 4 h wurde die Reaktion abgebrochen. Der erhaltene Copolyester zeigte inhärente Viskosität 0,83, Schmelzpunkt 252°C und Tg 72°C. Die Festigkeit der Polymerschmelze war sehr schlecht und somit der Schmelzindex hoch. Die Gasdurchlässigkeitszahlen betrugen 8,5 für Sauerstoff und 55,3 für Kohlendioxid.

Unter Hinweis auf die US-PS 3 558 557 ist zu beachten, dass die vier Reaktanten gemäss der vorliegenden Erfindung aus der Offenbarung der Monomerkomponenten dieser Patentschrift entnommen werden können. Diese Patentschrift ist jedoch auf die Herstellung von speziellen Polyestern für Fasern gerichtet, und es werden dort für derartige Verwendungszwecke wesentlichen Eigenschaften hervorgehoben. Ausserdem wäre es nicht möglich, die nach der vorliegenden Erfindung offenbarte Kombination in den angegebenen Mengenanteilen zur Erzielung der beschriebenen Eigenschaften dieser Patentschrift zu entnehmen. Beispielsweise wird in Kolonne 5 dieser Patentschrift Trimellitsäure dem Pentaärythrit gleichgestellt. Wie jedoch aus dem vorstehenden hervorgeht, ermöglicht Pentaärythrit die Erzielung der angestrebten Eigenschaften nicht, indem die Ermüdungsbeständigkeit bzw. Faltfestigkeit unbefriedigend ist, wie aus dem vorstehenden Vergleichsversuch c hervorgeht, der jedoch durch die genannte Patentschrift auch nicht angeregt wird, indem diese keinen Hinweis darauf enthält, dass Terephthalsäure und Äthylenglykol spezifisch mit Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon und Trimellitsäure oder deren Anhydrid polymerisiert werden. Bei praktischer Wiederholung von Beispiel 4 der genannten Patentschrift, wie im vorstehenden Vergleichsversuch e, ist festzustellen, dass in diesem Beispiel anstelle von Bis-(4-β-hydroxyäthoxyphenyl)-sulfon Bis-phenol-A-diglykoläther verwendet wird und die Gasdurchlässigkeitszahlen für Sauerstoff und Kohlendioxid vollkommen unbefriedigend sind.

Andere Hinweise allgemeiner Art auf den Stand der Technik finden sich auf den Seiten 2-3 der US-Patentanmeldung 812 921, die jedoch die vorliegende Erfindung weder offenbaren noch nahelegen.

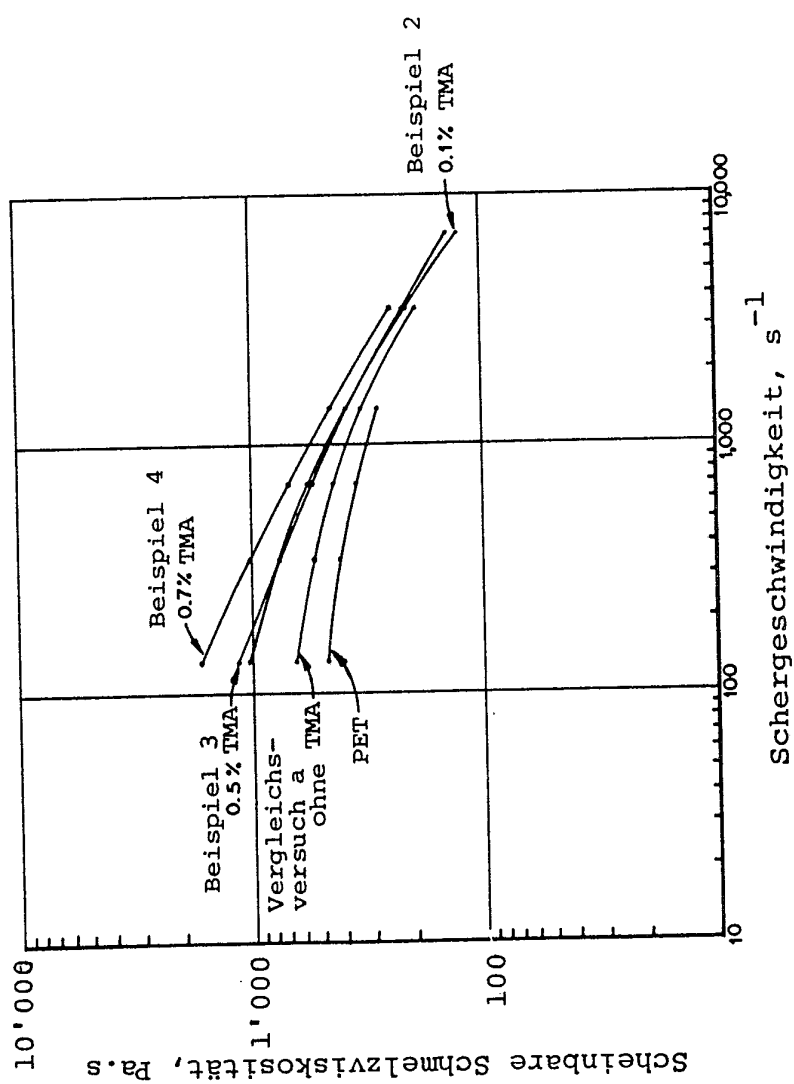
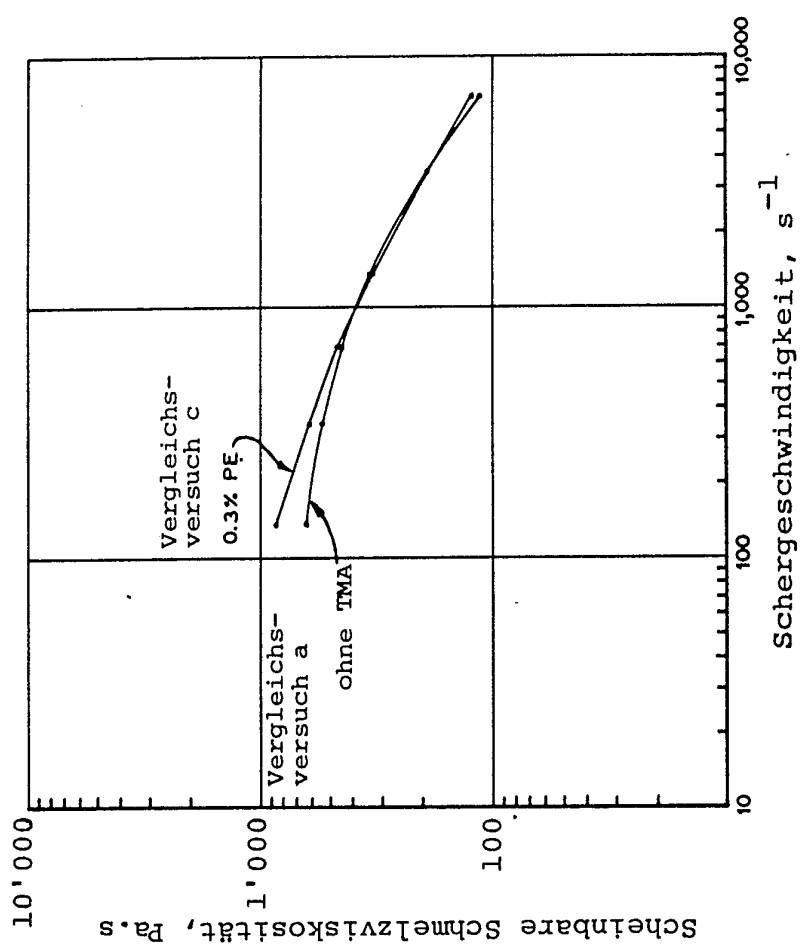


FIG. 1

**FIG. 2**