



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 656 885 A5

⑤① Int. Cl.4: C 08 G 63/18
C 08 J 5/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

②① Gesuchsnummer:	3105/83	⑦③ Inhaber:	Dart Industries, Inc., Northbrook/IL (US)
②② Anmeldungsdatum:	06.06.1983		
③① Priorität(en):	08.06.1982 US 386452	⑦② Erfinder:	Cottis, Steve Gust, Fort Wright/KY (US)
②④ Patent erteilt:	31.07.1986		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	31.07.1986	⑦④ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

⑤④ **Massepolymerisationsverfahren zur Herstellung von thermisch beständigen, vollständig aromatischen Homopolyestern oder Copolyestern.**

⑤⑦ Das Massepolymerisationsverfahren zur Herstellung von thermisch beständigen, vollständig aromatischen Homopolyestern oder Copolyestern ist dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) ein vollständig aromatisches Monomer oder Monomergemisch unter Bildung eines Vorpolymers der Hitzekondensation unterwirft,
- b) nachdem das Vorpolymer im wesentlichen gebildet ist und bevor das Vorpolymer der Weiterführung der Polymerisation unterworfen wird, eine Phosphitverbindung in einer Menge zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen des Vorpolymeren in das Reaktionsgemisch einverleibt und
- c) das Vorpolymer der Weiterführung der Polymerisation unterwirft, um einen thermisch beständigen, vollständig aromatischen Homopolyester oder Copolyester mit dem erforderlichen Polymerisationsgrad zu bilden.

PATENTANSPRÜCHE

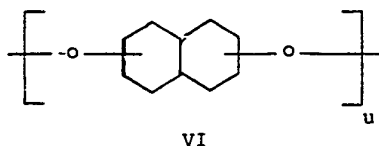
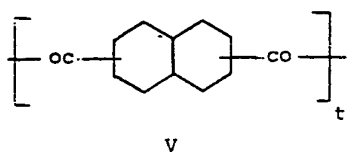
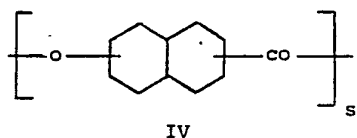
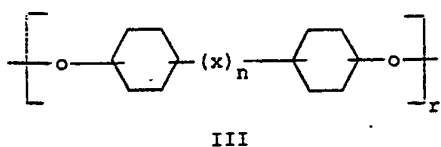
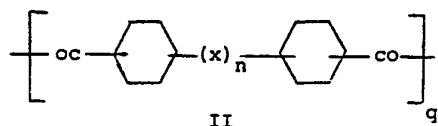
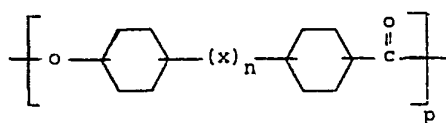
1. Massepolymerisationsverfahren zur Herstellung von thermisch beständigen, vollständig aromatischen Homopolyestern oder Copolyestern, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) ein vollständig aromatisches Monomer oder Monomengemisch unter Bildung eines Vorpolymers der Hitzekondensation unterwirft,

b) nachdem das Vorpolymer im wesentlichen gebildet ist und bevor das Vorpolymer der Weiterführung der Polymerisation unterworfen wird, eine Phosphitverbindung in einer Menge zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen des Vorpolymeren in das Reaktionsgemisch einverleibt und

c) das Vorpolymer der Weiterführung der Polymerisation unterwirft, um einen thermisch beständigen, vollständig aromatischen Homopolyester oder Copolyester mit dem erforderlichen Polymerisationsgrad zu bilden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Homopolyester oder Copolyester mit wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe, umfassend eine oder mehrere der Formeln



worin x für O, S, NH oder SO_2 steht, n 0 oder 1 bedeutet und die Gesamtsumme der ganzen Zahlen p + q + r + s + t + u in den vorhandenen Einheiten 3 bis 800 beträgt, hergestellt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Phosphitverbindung ein organisches Phosphit eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Phosphitverbindung Diärylpentaerythritdiphosphit eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphitverbindung kurz vor der Weiterführung der Polymerisation des Vorpolymers zugesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphitverbindung zum Zeitpunkt der zu 95% erfolgten Reaktion des Vorpolymers zugesetzt wird.

7. Thermisch beständiger, vollständig aromatischer Homopolyester oder Copolyester, hergestellt gemäss dem Verfahren nach Anspruch 1.

8. Verwendung des Homopolyesters oder Copolyesters nach Anspruch 7 zur Herstellung von Formgegenständen.

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Massepolymerisationsverfahren zur Herstellung von thermisch beständigen, vollständig aromatischen Homopolyestern oder Copolyestern. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Oxybenzoylpolyestern aus aromatischen Dicarbonsäuren, Bisphenolen und p-Hydroxybenzoesäureverbindungen als Ausgangsmaterialien.

Es ist bekannt, dass solche Polyesterharze nach verschiedenen Polymerisationsverfahren, einschliesslich Suspensionspolymerisation und Massepolymerisation, hergestellt werden können. Von diesen Verfahren ist wahrscheinlich das Massepolymerisationsverfahren das in wirtschaftlicher Hinsicht am meisten vorzuziehende Verfahren. Da jedoch die aromatischen Polyester im Vergleich zu aliphatischen Polyestern einen höheren Schmelzpunkt besitzen, wie z.B. Polyäthylenterephthalat, ist eine höhere Temperatur erforderlich, um die aromatischen Polyester in ihrem geschmolzenen Zustand zu halten. Daher sind diese Polymeren oftmals verfärbt und in ihrer Verwendbarkeit beschränkt.

Es wurden aus diesen Gründen grosse Anstrengungen angestellt, um ein Verfahren zu entwickeln, welches die oben genannten Nachteile vermeidet und zu einem Polyester-Formmaterial führt, aus welchem Gegenstände mit gefälligem und gleichmässigem Aussehen und ebensolchen Eigenschaften erhalten werden können.

Erfindungsgemäss kann ein Homopolyester oder Copolyester mit einem extrem niedrigen Verfärbungsgrad und einer ausgezeichneten Wärmestabilität, wie sie bisher im Zuge der konventionellen Massepolymerisation nicht erzielt werden konnten, hergestellt werden. Das erfindungsgemässe Verfahren erlaubt die wirtschaftliche Herstellung solcher Homopolyester oder Copolyester.

Das erfindungsgemässe Massepolymerisationsverfahren zur Herstellung von thermisch beständigen, vollständig aromatischen Homopolyestern oder Copolyestern ist dadurch gekennzeichnet, dass man

a) ein vollständig aromatisches Monomer oder Monomengemisch unter Bildung eines Vorpolymers der Hitzekondensation unterwirft,

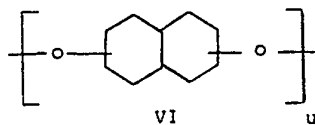
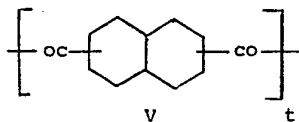
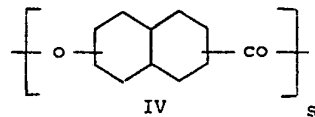
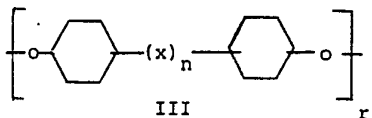
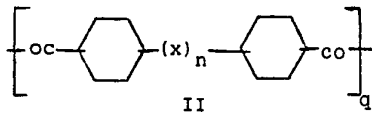
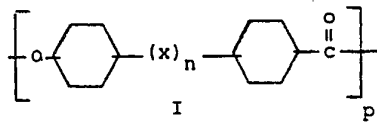
b) nachdem das Vorpolymer im wesentlichen gebildet ist und bevor das Vorpolymer der Weiterführung der Polymerisation unterworfen wird, eine Phosphitverbindung in einer Menge zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen des Vorpolymeren in das Reaktionsgemisch einverleibt und

c) das Vorpolymer der Weiterführung der Polymerisation unterwirft, um einen thermisch beständigen, vollständig aromatischen Homopolyester oder Copolyester mit dem erforderlichen Polymerisationsgrad zu bilden.

Die erfindungsgemäss hergestellten Homopolyester oder

Copolyester können zur Herstellung von Formgegenständen verwendet werden.

Die Homopolyester und Copolyester, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden können, bestehen z.B. aus Kombinationen von wiederkehrenden Einheiten einer oder mehrerer der folgenden Formeln:



worin x für O, S, NH oder SO_2 steht und n 0 oder 1 bedeutet und die Gesamtzahl der ganzen Zahlen p + q + r + s + t + u in den vorhandenen Einheiten 3 bis 800 beträgt.

Kombinationen der oben genannten Einheiten umfassen die Vereinigung der Carbonylgruppe der Formeln I, II, IV und V mit der Oxygruppe der Formeln I, III, IV und VI. Bei den meisten üblichen Kombinationen können alle Einheiten der obigen Formeln in einem einzelnen Copolymer zugegen sein. Die einfachste Art würden die Homopolymeren der Einheiten I oder IV sein. Andere Kombinationen umfassen Gemische der Einheiten II und III, II und VI, III und V, V und VI, und I und IV.

Die funktionellen Gruppen liegen vorzugsweise in den para (1,4)-Stellungen. Sie können jedoch auch in der meta (1,3)-Stellung zueinander liegen. Bei den Naphthalineinheiten ist es besonders vorteilhaft, wenn die funktionellen Gruppen zueinander in 1,4; 1,5 und 2,6 liegen. Solche Gruppen können auch in der meta-Position zueinander angeordnet sein.

Die Symbole p, q, r, s, t und u sind ganze Zahlen und bezeichnen die Anzahl der im Polymer zugegebenen Einheiten. Die Gesamtzahl (p + q + r + s + t + u) kann zwischen 3 und 800 schwanken, und, falls vorhanden, kann das Verhältnis von q/r, q/u, t/r, t/u, (q + t)/r, (q + t)/r + u und t/(r + u) von etwa 10/11 bis etwa 11/10 variieren, wobei das am meisten bevorzugte Verhältnis 10/10 beträgt.

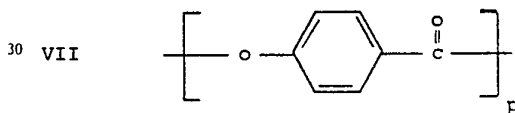
Beispiele von Materialien, aus welchen die Einheiten der Formel I erhalten werden können, sind p-Hydroxybenzoesäure, Phenyl-p-hydroxybenzoat, p-Acetoxybenzoesäure und Isobutyl-p-acetoxybenzoat. Die Materialien, aus denen die Einheiten der Formel II abgeleitet werden können, umfassen Terephthalsäure, Isophthalsäure, Diphenylterephthalat, Diäthylisophthalat, Methyläthylterephthalat und den Isobutylhalbester der Terephthalsäure. Beispiele von Verbindungen, aus denen die Einheiten der Formel III resultieren, sind p,p'-Bisphenyl; p,p'-Oxybisphenol; 4,4'-Dihydroxybenzophenon; Resorcin und Hydrochinon. Eine Durchsicht zeigt, welche dieser Materialien sich auch dazu eignen, die Einheiten der Formel VII bis X zu ergeben.

Beispiele von durch die Formel IV dargestellte Reste bildenden Monomeren sind 6-Hydroxy-1-naphthoesäure; 5-Acetoxy-1-naphthoesäure und Phenyl-5-hydroxy-1-naphthoat. Monomere entsprechend Resten der Formel V umfassen 1,4-Naphthalindicarbonsäure; 1,5-Naphthalindicarbonsäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure. Die Diphenylester oder Dicarboxylchloride dieser Säuren können ebenfalls verwendet werden. Beispiele von Monomeren entsprechend Resten der Formel VI sind 1,4-Dihydroxynaphthalin; 2,6-Diacetoxynaphthalin und 1,5-Dihydroxynaphthalin.

Für die Durchführung der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind Kunststoffe auf der Basis von Oxybenzoylpolyestern.

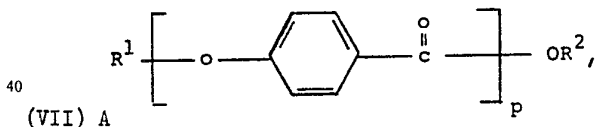
Beispiele für die erfindungsgemäss herstellbaren Oxybenzoylpolyester sind allgemein die mit wiederkehrenden Einheiten der Formel VII:

Beispiele für die erfindungsgemäss herstellbaren Oxybenzoylpolyester sind allgemein die mit wiederkehrenden Einheiten der Formel VII:



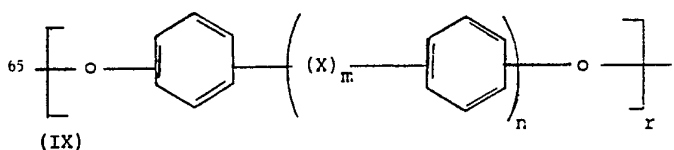
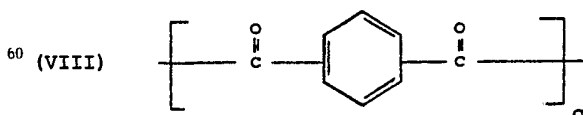
worin p eine ganze Zahl von etwa 3 bis etwa 600 ist.

Eine bevorzugte Klasse von Oxybenzoylpolyestern sind die der Formel VIIA:



worin R¹ aus der Gruppe umfassend Benzoyl, niedrig-Alkanoyl oder vorzugsweise Wasserstoff ausgewählt ist; R² für Wasserstoff, Benzyl, niedrig-Alkyl oder vorzugsweise Phenyl steht; und p eine ganze Zahl von 3 bis 600, vorzugsweise von 30 bis 200, ist. Diese Werte von p entsprechen einem Molekulargewicht von etwa 1000 bis 72 000, vorzugsweise von 3500 bis 25 000. Die Synthese dieser Polyester ist im Detail in der US-Patentanmeldung Serial Nr. 619.577 vom 1. März 1967 mit dem Titel «Polyesters Based on Hydroxybenzoic Acids», die nunmehr fallengelassen wurde, beschrieben. Auf diese Anmeldung, auf welche in der US-PS 3 668 300 Bezug genommen wird, wird im Zusammenhang mit vorliegender Erfindung verwiesen.

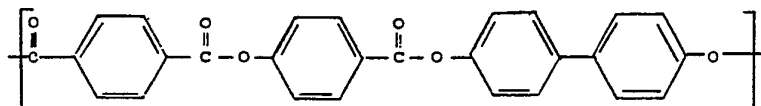
Eine andere bevorzugte Klasse von Oxybenzoylpolyestern sind Copolyester mit wiederkehrenden Einheiten der Formel VIII und IX:



worin X für -O oder -SO₂- steht; m 0 oder 1 und n 0 oder 1 darstellt; q:r = 10:15 bis 15:10; p:q = 1:100 bis 100:1; p + q + r = 3 bis 600, vorzugsweise 20 bis 200.

Die bevorzugten Copolyester sind diejenigen mit wiederkehrenden Einheiten der Formel X:

(X)



Die Synthese dieser Polyester ist im Detail in der US-PS 3 637 595 betreffend «P-Oxybenzoylcopolyesters», welche in vorliegende Beschreibung als Literaturhinweis aufgenommen wird, beschrieben.

Die Massekondensation von aromatischen Polyestern ist in der Patentliteratur beschrieben und umfasst allgemein eine Alkanoylierungsstufe, in welcher eine geeignete Dicarbonsäure, Hydroxybenzoesäure und ein Diol mit einem Säureanhydrid umgesetzt werden, und eine Vorpolymerisationsstufe, in der das Reaktionsprodukt der ersten Stufe zu einem Vorpolymer polykondensiert wird, wonach das Vorpolymer erhitzt wird, um ein Polykondensat mit dem gewünschten Polymerisationsgrad zu bilden.

Die erfindungsgemäss hergestellten Homopolyester oder Copolyester können auch in verschiedener Weise chemisch modifiziert sein, wie beispielsweise durch Einschluss in den Polyester von monofunktionellen Reaktionskomponenten, wie Benzoesäure oder tri- oder höher funktionelle Reaktionskomponenten, wie Trimesinsäure oder Cyanurchlorid. Die Benzolringe in diesen Polyestern sind vorzugsweise unsubstituiert, sie können jedoch durch nicht störende Substituenten substituiert sein, wie beispielsweise Halogen, wie Chlor oder Brom, niedrig-Alkoxy, wie Methoxy, und niedrig-Alkyl, wie Methyl.

Das Phosphit kann ein organisches oder anorganisches Phosphit sein. Vorzugsweise wird jedoch ein organisches Phosphit wie ein Alkylphosphit, ein Arylphosphit, ein Alkylarylphosphit oder ein Di- oder Polyphosphit eingesetzt. Insbesondere können folgende Phosphite verwendet werden.

Diisooctylphosphit
Distearylphosphit
Triisodecylphosphit
Triisooctylphosphit
Trilaurylphosphit
Diphenylphosphit
Trisnonylphenylphosphit
Triphenylphosphit
Diphenylisodecylphosphit
Diphenylisooctylphosphit
Phenylisodecylphosphit
Diisodecylpentaerythritoldiphosphit
Tetraphenyldipropylenglycoldiphosphit
Poly(dipropylenglycol)-phenylphosphit
Dilaurylphosphit
Äthylhexyldiphenylphosphit
Phenylneopentylglycolphosphit
Diisooctyloctylphenylphosphit
Distearylphosphit (Flocken).

Es hat sich gezeigt, dass deutlich überlegene Eigenschaften in den aus dem Oxybenzoylpolyesterharz gebildeten Formgegenständen erzielt werden können, wenn das Phosphat kurz bevor, beispielsweise etwa 5 min bevor das Vorpolymer der Weiterführung der Polymerisation unterworfen wird, zugesetzt wird, beispielsweise durch Einbringen in einen isolierten Trog, in welchem eine Zwischenstufe der Polymerisation stattfindet, bevor das so ausgebildete Harz in eine geeignete Anlage, beispielsweise in eine rotierende Heiztrommel, für die Weiterführung zur gewünschten Polymerisationsstufe übergeführt wird.

Bei einem weiteren Versuch zur Ermittlung des optimalen Zusatzpunktes des Phosphits wurde gefunden, dass der Phosphitzusatz am zweckmässigsten bei einer Umwandlung von etwa 95%, wie durch die Destillatausbeute an Essigsäure angezeigt wird, erfolgt.

Das Phosphit kann in Form fester Flocken oder in Form einer flüssigen Schmelze bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Phosphits zugegeben werden. Weiters ist es möglich, das Phosphit in einer Lösung in Essigsäureanhydrid zuzusetzen, wenn der Zusatz bei einer niedrigen Temperatur durchgeführt wird. Der Zusatz in Form einer Schmelze ist gewöhnlich vorzuziehen.

Die Menge an zugesetztem Phosphit hängt von der Reinheit des Monomeren ab. Je reiner das Monomer ist, um so weniger Phosphit muss zur Erzielung der gewünschten Resultate zugegeben werden. Die Reinheit bezieht sich auf das Phenol und auf die Menge an eingesetztem Phenol sowie auf die Menge an erzeugter Asche. Wenn der Aschegehalt höher ist, so sind grössere Mengen an Phosphit zur Erzielung optimaler Ergebnisse erforderlich, um die Optimalwerte für die Erzielung optimaler Ergebnisse hinsichtlich der gewünschten Farbe und des gewünschten Wertes an thermischer Stabilität auszugleichen.

Erfindungsgemäss wird das Phosphit in einem Bereich zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des Vorpolymeren zugesetzt. Der bevorzugte Bereich liegt jedoch bei etwa 0,1 bis etwa 0,25 Teilen pro 100, insbesondere bei 0,125 Teilen pro 100.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele, ohne auf diese beschränkt zu sein, näher erläutert.

Das folgende Beispiel ist ein Kontrollbeispiel, in welchem kein Zusatz zugegen ist.

Beispiel 1 Kontrolle

Eine Beschickung von 207,3 g (1,096 Mol) 4,4'-Di-hydroxybiphenyl (Reinheit 98,5%), 307,6 g (2,23 Mol) 4-Hydroxybenzoesäure, 185 g (1,11 Mol) Terephthalsäure und 498 g (4,88 Mol, 10% Überschuss) Essigsäureanhydrid wurde unter Rühren 3 h lang unter Rückfluss erhitzt. Der Inhalt des Reaktors wurde sodann mit Stickstoff abgedeckt und das Gemisch mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 30 °C/h auf 295 °C erhitzt und eine halbe Stunde lang auf dieser Temperatur gehalten. Zu diesem Zeitpunkt wurde das Reaktionsgemisch in eine mit Aluminiumfolie ausgekleidete Pyrex-Schale eingeschüttet und das resultierende Vorpolymer gemahlen und durch ein 20 mesh-Sieb gesiebt.

Das obige Vorpolymer (5,464 g) wurde in einen auf 229 °C vorerhitzten Rohrfen eingebracht. Unter leichter Stickstoffspülung wurde die Temperatur des Materials in 4 h auf 360 °C erhöht und 1 h lang auf 360 °C gehalten.

Nach dem Abkühlen wurde das Material gewogen, der Gewichtsverlust vom Vorpolymer zum höheren Polymer betrug 3,6%. Dieses Polymer zeigte einen endothermen peak bei 417 °C, wie durch Differentialabtauskalorimetrie (DSC) unter Stickstoff ermittelt wurde. Bei der thermographimetrischen Analyse (TGA) zeigte das Harz einen Gesamtverlust in Luft von 3,6%, wenn es 3 h lang auf 400 °C erhitzt wurde. Die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes bei 400 °C in

Luft betrug nach der ersten Stunde 1,2 %/h.

Das folgende Beispiel zeigt die Wirkung des Zusatzes von 0,28 pph Distearylpentaerythritoldiphosphit zur Vorpolymer-schmelze vor dem Umschütten.

Beispiel 2

Die Beschickung und das Verfahren waren dieselben wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass zu einem Zeitpunkt 5 min vor dem Umschütten des Vorpolymer 1,75 g (0,28 pph, bezogen auf die theoretische Ausbeute des höheren Polymers) Distearylpentaerythritoldiphosphit zur Vorpolymer-schmelze hinzugefügt wurden.

Dieses Vorpolymer wurde nach dem Mahlen und Sieben ebenfalls unter Stickstoffspülung nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren weiter polymerisiert. Zu diesem Zeitpunkt betrug der Gewichtsverlust von 6,184 g des Vorpolymer 5,17% vom Vorpolymer zum höheren Polymer. Der endotherme peak lag gemäss Differentialabtaastkalorimetrie bei 410 °C. Der Gewichtsverlust dieses Harzes, ermittelt durch TGA, betrug nach 3 h bei 400 °C in Luft nur 0,7%. Die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes nach der ersten Stunde lag bei nur 0,2%/h, verglichen mit 1,2%/h bei der Kontrollprobe.

Die folgenden Beispiele vergleichen die Wirksamkeit des Zusatzes von Distearylpentaerythritoldiphosphit zur Vorpolymer-schmelze mit dem Zusatz von Distearylpentaerythritoldiphosphit zum Vorpolymer in einer rotierenden Trommel vor der Weiterführung der Polymerisation. Das Beispiel 3 ist ein Kontrollbeispiel, bei dem kein Zusatz verwendet wurde.

Beispiel 3

Ein Gemisch von 301,1 g (2,18 Mol) 4-Hydroxybenzoesäure, 181,08 g (1,09 Mol) Terephthalsäure, 203,98 g (1,09 Mol, Reinheit 99,5%) 4,4'-Dihydroxybiphenyl und 525 g (5,15 Mol, 18% Überschuss) Essigsäureanhydrid wurde 1 h lang unter Rückfluss erhitzt. Unter einer Stickstoffabdeckung wurde das Gemisch mit einer Geschwindigkeit von 40 °C/h so lange erhitzt, bis 97,2% des gesamten theoretischen Destillats (einschliesslich überschüssiges Anhydrid) erhalten worden waren. Zu diesem Zeitpunkt hatte die Temperatur im Reaktor 340 °C erreicht. Der Inhalt des Reaktors wurde in eine Aluminiumpfanne geschüttet, abkühlen gelassen und in einer Wiley-Mühle durch ein 1-mm-Sieb gemahlen. Die Ausbeute betrug 603 g.

Dieses Vorpolymer wurde sodann in einer rotierenden Trommel ohne Zusatz von Distearylpentaerythritoldiphosphit weiter polymerisiert.

Ohne Distearylpentaerythritoldiphosphit

Insgesamt 200 g des Vorpolymer wurden in die rotierende Trommel eingebracht und mit einer Geschwindigkeit von 44 °C/h unter einer Stickstoffspülung von 6 SCFH bei einer Drehung von 15 UpM erhitzt. Sobald die Temperatur des Harzes 354 °C erreichte, wurde das Material eine Stunde lang auf 354 °C gehalten und sodann rasch abgekühlt. Die Ausbeute an höherem Polymer betrug 96%. Das Harz hatte einen endothermen peak bei 420 °C und zeigte einen

Gewichtsverlust in Luft von 0,84% bei 400 °C nach 3 h (TGA). Die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes betrug 0,18%/h nach der ersten Stunde.

- 5 Zusatz von Distearylpentaerythritoldiphosphit zur Trommel
Insgesamt 200 g Vorpolymer und 0,5 g (0,250 pph) Distearylpentaerythritoldiphosphit wurden in eine rotierende Trommel eingebracht und wie oben angegeben weiter polymerisiert. Die Ausbeute an höherem Polymer aus dem Vorpolymer betrug 96,5%. Das höher polymere Harz hatte einen endothermen peak bei 421 °C (Differentialabtaastkalorimetrie). Der Gesamtverlust bei 400 ° in Luft nach 3 h betrug 0,87% bei einer Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes von 0,14%/h nach der ersten Stunde.

- 15 Das folgende Beispiel erläutert die Wirkung des Zusatzes von 0,125 pph Distearylpentaerythritoldiphosphit zur Vorpolymer-schmelze bei 95% Umwandlung.

Beispiel 4

- 20 Die Beschickung und das Verfahren waren dieselben wie in Beispiel 3, mit der Ausnahme, dass, sobald die Gesamtdestillatausbeute 95% der Theorie betrug (einschliesslich des überschüssigen Essigsäureanhydrids), 0,81 g (0,125 pph, bezogen auf das theoretische Polymergewicht) Distearylpentaerythritoldiphosphit zugesetzt wurden. (Die Temperatur der Schmelze betrug zu diesem Zeitpunkt 330 °C). Das Gemisch wurde sodann in 15 min auf 340 °C erhitzt und der Reaktorinhalt in eine Aluminiumpfanne geschüttet. Es wurde eine Gesamtdestillatausbeute von 588 g (97,4% der Theorie, einschliesslich des überschüssigen Essigsäureanhydrids) erhalten, die Ausbeute an Vorpolymer betrug 590 g.

- Nach dem Mahlen und Sieben des Vorpolymer wie in Beispiel 3 wurden 200 g in eine rotierende Trommel eingetragen und bis 354 °C erhitzt und 1 h lang auf dieser Temperatur gehalten (wie in Beispiel 3). Das resultierende höhere Polymer hatte einen reversiblen ersten endothermen peak bei 421 °C (Differentialabtaastkalorimetrie). Der Gesamtverlust in Luft nach 3 h bei 400 °C (TGA) betrug 0,75% bei einer Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes von 0,08%/h nach der ersten Stunde. Dies stellt eine perzentmässige 2,25fache Abnahme der Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes gegenüber dem unstabilisierten Polymer dar und eine prozentmässige 1,75fache Abnahme gegenüber dem Harz, welches mit 2 mal soviel zur Trommel hinzugefügtem Distearylpentaerythritoldiphosphit hergestellt wurde.

Beispiel 5

- Die Beschickung und das Verfahren waren dieselben wie in Beispiel 4 für jeden der Zusatzstoffe und Zusatzwert, die in der nachstehenden Tabelle I angegeben sind. Die Unterschiede zwischen den Zusatzstoffen und den Zusatzwerten waren die einzigen Änderungen gegenüber dem Verfahren gemäss Beispiel 4. Die Zusatzstoffe wurden zu dem Zeitpunkt hinzugefügt, zu welchem die gesamte Destillatausbeute 95% der Theorie (einschliesslich des überschüssigen Essigsäureanhydrids) betrug. Der ermittelte relative Gewichtsverlust ist in der Tabelle I angegeben.

Tabelle I
Andere Phosphitzusätze und Zusatzmengen¹

Phosphit	PPH ²	Relative Geschwindigkeit ³ des Gewichtsverlustes 400 °C, Luft
Distearylentaerythritoldiphosphit	0,00	3,8
	0,10	1,2
	0,125	1,0
	0,250	1,8
Trisnonylphenylphosphit	0,125	1,05
	0,250	1,83
Bis(2,4-Di-t-Butylphenyl)-pentaerythritoldiphosphit	0,125	1,0
	0,250	1,2
Diisodecylpentaerythritoldiphosphit	0,125	1,2
	0,250	1,2
Triphenylphosphit	0,125	1,5

¹ Zusätzlich zur optimalen Menge an Phosphit betreffend die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes kann ein zu hoher oder zu geringer Phosphitzusatz die Farbe und die Homogenität beeinträchtigen. Obige Beispiele basieren auf hochreine und aschearme Monomere.

² Bezogen auf den Phosphorgehalt um ein äquivalentes ppH an Distearylentaerythritoldiphosphit zu ergeben.

³ Relative Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes des höher polymerisierten Harzes im Vergleich zum höher polymerisierten Harz unter Verwendung von 0,125 Distearylentaerythritoldiphosphit mit 1,0 Geschwindigkeit an Gewichtsverlust als Standard.