



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

218 348 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 94 02267
(22) A bejelentés napja: 1993. 02. 03.
(30) Elsőbbségi adatok:
07/829,478 1992. 02. 03. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 93/00741
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 93/14922

(51) Int. Cl.⁷

B 29 C 49/00

B 29 C 45/00

B 29 C 51/00

B 65 D 65/38

C 08 L 67/02

(40) A közzététel napja: 1995. 09. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2000. 08. 28.

(72) Feltalálók:

Bond, John, Pittsburgh, Pennsylvania (US)
Dalgewicz, Edward J., Millstone,
New Jersey (US)
Freundlich, Richard A., Plainsboro,
New Jersey (US)

(73) Szabadalmas:

Lawson Mardon Thermaplate, Piscataway,
New Jersey (US)

(74) Képvisező:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Megnövelt hőmérsékleten méretálló, csekély gázátbocsátású poliészter és ezt tartalmazó gyártmány, valamint eljárás előállítására

KIVONAT

A találmány szerinti eljárás megnövelt hőmérsékleten méretálló, csekély gázátbocsátású poliészter előállítására szolgál. Az eljárás során

a) kristályosodó poliésztert legalább olvadási hőmérsékletére hevítve és azon a hőmérsékleten tartva amorf, megolvasztott állapotra hoznak;

b) a hevített poliészter hőntartása útján molekuláris feszültségtelenítést végeznek;

c) a megolvasztott poliésztert 5 °C/min és 80 °C/min közötti értékre szabályozott sebességgel lehűtik;

d) az amorf, megolvasztott poliésztert a maximális sebességű kristályosodáshoz tartozó hőmérsékletet meghaladó hőmérsékleten tartják, ennek során a poliésztert olvadákból történő kristályosodási hőmérsékletének legalább alsó határát elérő hőmérsékletű, alakítást végző felülettel érintkeztetik; és

e) a poliészter és az alakítást végző felület közötti érintkezést fenntartva a kristályos poliésztert 5 °C/min és 80 °C/min közötti értékre szabályozott sebességgel hűtik, ahol a formázott gyártmány 23 °C hőmérsékleten 60%-os relatív nedvességtartalmú külső és 100%-os relatív nedvességtartalmú belső tér között meghatározott oxigénátbocsátását 0,2–4,9 cm³×0,025 mm/645 cm²×24 h×bar értéken, differenciálkaloriméterrel 25 °C/min felfűtési sebességnél meghatározott átkristályosodási hőjét 0 és –8,79 J/g közötti értéken, –60 °C-ról 200 °C-ra történő hevítés során bekövetkező lineáris méretszugorodását 0–6% értéken tartják.

A találmány tárgyköréhez tartozik a fenti eljárással előállított poliésztert tartalmazó gyártmány is.

HU 218 348 B

A találmány termoplasztikus, kristályosodó poliészterre és ilyen poliésztert tartalmazó kompozícióra vonatkozik. A találmány közelebbről kristályosodó poliészterre és kristályosodó poliésztert tartalmazó kompozícióra vonatkozik, amelynek gázátbocsátását 23 °C hőmérsékleten 60%-os relatív nedvességtartalmú külső és 100%-os relatív nedvességtartalmú belső tér között $0,2-4,9 \text{ cm}^3 \times 0,025 \text{ mm}/645 \text{ cm}^2 \times 24 \text{ h} \times \text{bar}$ értékű oxigénátbocsátás jellemzi, amelynek -60 °C -ról 200 °C -ra történő hevítés során bekövetkező lineáris méretzsugorodása $0-6\%$, és differenciálkaloriméterrel $25 \text{ °C}/\text{min}$ felfűtési sebességnél meghatározott átkristályosodási hője 0 és $-8,79 \text{ J/g}$. A találmány ilyen jellemzőkkel rendelkező poliészter, valamint ilyen poliésztert tartalmazó gyártmány előállítására is vonatkozik. Nagy méretállandósága következtében a találmány szerinti termék alkalmas élelmiszer tárolására szolgáló tartályok számára, különösen mikrohullámú vagy hagyományos sütőkben történő használat esetén. A találmány szerinti termékek ezenkívül a -60 °C és 215 °C közötti hőmérséklet-tartományban alkalmasak ételek és italok tárolási idejének meghosszabbítására.

Poliésztereket eddig széles körben használtak az élelmiszeriparban csomagolásra, ezekhez tartoznak többek között a húshoz alkalmazott hólyagcsomagolások, a fagyasztott élelmiszerek tartályai, sütőben és mikrohullámú sütőben (kettős módon) melegíthető tálcák és szénsavtartalmú italok palackjai. Ezen csomagolástechnikai alkalmazások fő fejlesztési iránya a csomagolás gázátbocsátásának csökkentése volt, minthogy a gázátbocsátás csökkenése az élelmiszer hosszabb tárolhatóságát eredményezi, történjék a tárolás fagyasztva, hűtés közben vagy környezeti hőmérsékleten. Az élelmiszeripar jelentős fejlesztéseinek középpontjában másrészt a csomagolás méretállandósága áll környezeti hőmérsékleten hosszú időtartamú tárolás vagy a csomagolt élelmiszer mikrohullámú vagy hagyományos sütőben történő hevítése során. Különös jelentősége van ebben a tekintetben az autoklávban vagy egyéb, hővel végzett sterilizálási eljárás során a lezárás felszakadásának és a tartály túlságos zsugorodása következtében fellépő vetemedésnek.

Számos korábbi szabadalom kapcsolódik az előzőekben tárgyalt szempontokhoz, a legtöbb esetben a szempontok egyikéhez. Ennek eredményeképpen az alacsony gázátbocsátás következtében szénsavtartalmú italok tartályaként különösen alkalmas poliészter-kompozíciók általában alkalmatlanok megnövelt hőmérsékleteket igénylő alkalmazások és eljárások céljára, minthogy ezek az anyagok ezeken a magasabb hőmérsékleteken általában túlságosan nagy mértékben zsugorodnak és vetemednek. Az ilyen típusú fejlesztések a technika állása alapján a következőkben foglalhatók össze.

US-A-4 560 471 2-8 szénatomos diolból, oxidicsavból és naftalin-dikarbonsavból származtatott olyan poliésztergyantát ismertet, amely a poli(etilén-tereftalát) homopolimeréhez viszonyítva javított ellenállást mutat a gázátbocsátással szemben.

US-A-3 960 807 polimer repedésgátló szert és csí-
raképző anyagot tartalmazó, hőre keményedő gyárt-

mányt tárgyal, amely jó méretállandóságot és ütőszilárdságot mutat.

US-A-4 463 121 tárgya részlegesen kristályosodott poli(etilén-tereftalát)-ból és poliolefinből álló, megnövelt ütőszilárdságú és magas hőmérsékleten méretállandó, hőhatással alakított gyártmány.

US-A-4 572 852 nagy méretállandóságú, kristályos poli(etilén-tereftalát)/poliolefin gyártmányokat ismertet.

US-A-4 618 515 tárgya széles nyílású poli(etilén-tereftalát)-palack, ahol a palack nyakrészén a hőhatásból és nyúlásból eredő kristályosodás mértéke nagyobb, mint a palack többi helyén, így a forró ital betöltése során a nyak a zsugorodással szemben jobban ellenáll.

US-A-4 535 025 biaxiálisan orientált, hőhatásra kikeményedő, 25 °C hőmérsékleten $1,4050 \text{ g/cm}^3$ értéket meghaladó sűrűségű, javított gázzárási tulajdonságú poli(etilén-tereftalát) anyagot ismertet.

US-A-4 282 277 biaxiálisan orientált, alacsony hőmérsékleten javított ütőszilárdságú, hőhatásra kikeményedő polimerből készült varratmentes csövet tárgyal.

US-A-5 003 041 tárgya poli(etilén-tereftalát) és transz-4,4'-sztilbén-dikarbonsav elegye, amely poli(etilén-tereftalát) homopolimerhez viszonyítva javított gázzárási tulajdonságokat mutat.

US-A-4 764 403 biaxiálisan orientált, hőhatásra keményedő, poli(etilén-tereftalát) belső réteggel ellátott többrétegű gyártmányt ismertet, amit javított zárási tulajdonságok és hőstabilitás jellemeznek.

US-A-4 874 647 poliészter laminátumban használható poli(etilén-tereftalát)/bisz-fenol-A-polikarbonát kompozíciót tárgyal. A kompozíciót javított mechanikai szilárdságúnak írják le.

US-A-4 061 706 tárgya folytonos olvasztási eljárás hőre lágyuló polimerek, előnyösen poliamidok hőformázására.

US-A-4 261 473 legalább egy irányban orientált, hőre lágyuló gyantából készített tartályt ír le, amelynek oxigénátbocsátása kisebb, mint $5 \times 10^{-11} \times \text{cm}^3 \times \text{cm}/\text{cm}^2 \times \text{s} \times 1,3 \times 10^3 \text{ Pa}$.

US-A-4 469 270 poli(alkilén-tereftalát)-ból készített, alakított tartályt ismertet, amelyben a kristályosodás mértéke – sűrűségmérés útján meghatározva – legalább 20%.

US-A-4 996 269 poli(etilén-naftalát) és poliészter elasztomer anyagú, hőre lágyuló, sűrűségmérés alapján 10–40% kristályosodási fokú, hőre lágyuló gyantát tárgyal, amely nagy méretállandóságot mutat.

A poliésztertartályok előállításának hagyományos – a leírásban „üvegesítés-sajtolás” kifejezéssel jelölt – eljárása legalább két hevítési lépésből áll. Az első lépést a poliészter alapanyag előállítása során (azaz a szállításánál), míg a második lépést a poliészter tartályá alakítása során (azaz a gyártónál) folytatják le. A hagyományos eljárás első lépésében a poliészter alapanyagot pelletté, rúddá, lemezzé vagy egyéb, a szállítás, tárolás és ezt követő termékgyártás számára alkalmas egyéb formára történő alakítás közben hűtik. Számos eljárásban, így amorf poli(etilén-tereftalát) (A-PET) gyártása során is az anyag hűtése a megolvasztott állapotból kielégítő sebességgel történik ahhoz, hogy a polimer dina-

mikus kristályosodását nagyrészt termikusan befagyasszák, és így csekély mértékben kristályosodott anyagot állítsanak elő. Ezenkívül a poliészterben hevítés és hűtés során hőgradiensek keletkezhetnek. Ezen hőgradiensek következtében az anyagban előálló feszültségek környezeti hőmérsékleten befagyasztott állapotba kerülnek. A hőgradiensek következtében keletkező ilyen feszültségeket a leírásban termikusan indukált feszültségeknek nevezzük.

A poliésztergyártmányok hagyományos előállításának második lépésében az első lépés során a poliészterből előállított pelletet, lemezt és hasonlókat addig melegítik, amíg az anyag eléri az újrakristályosodás kezdeti hőmérsékletét. Ezen a hőmérsékleten megkezdődik az anyag újrakristályosodása. A termékben megnövelt mértékű kristályosság kívánatos a poliészter olvadási hőmérsékletének növelésére annak érdekében, hogy a helyreállításához hagyományos kemencét használhassanak.

Kristályosodó poliészter ismételt hevítése során bekövetkező újrakristályosodás lehet az anyagban lévő kristályok további növekedésének vagy új kristályok képződésének eredménye, de a két folyamat egyidejűleg is lejátszódhat. Valamely poliészter újrakristályosodásának kezdeti sebessége könnyen meghatározható differenciálkáloriméterben történő hevítés útján az exoterm újrakristályosodási reakció kezdetéhez tartozó hőmérsékletként. Poliészterek újrakristályosodásának kezdeti hőmérséklete ezzel a módszerrel meghatározva az átmeneti üvegesedési hőmérséklet és az anyag olvadási hőmérséklete közé esik, értéke függ a polimer lánc-hosszától és az összetételtől, továbbá a felfűtési sebességtől.

A hagyományos hőformázási eljárásban a felmelegített poliésztert az újrakristályosodás kezdeti hőmérsékletén vagy ahhoz közeli hőmérsékleten tartják mindaddig, amíg a kristályosság kívánt fokát elérik, ezt követően az anyagot sajtolják és gyorsan lehűtik. Az üvegesítés-sajtolás típusú hőformázás során ebben a hűtési lépésben további nem kívánt termikus feszültségek is keletkezhetnek a poliésztergyártmányban.

A hagyományos üvegesítés-sajtolás típusú gyártási eljárás eredményeként kapott poliésztergyártmányt az anyag újrakristályosodásának kezdeti hőmérsékletére melegítve a csekély mértékben kristályosodott anyag újrakristályosodása ismét megkezdődik. Komoly hátrányt jelent ez a jelenség a hagyományos eljárásokkal előállított gyártmányok, különösen élelmiszerek és sterilizált állapotban tartandó vagy az újrakristályosodás kezdeti hőmérsékletéig vagy azt meghaladó hőmérsékletre hevítendő termékek számára szolgáló tartályok esetén. A tartály ismételt hevítése során bekövetkező újrakristályosodás miatt fellépő további zsugorodás nemcsak a termék alakváltozását eredményezi, hanem a tömítés felszakadása miatt a termék teljes tönkremenetelét is. A hagyományos eljárásokkal előállított poliésztertartályokban előzőleg sterilizált termékek jelentős hányadát ezért el kell dobni, ami komoly veszteséget okoz.

Az is ismeretes, hogy az amorf fázisban lévő polimerláncok a félfolyékony állapotban lévő polimer anyagra egy vagy két irányban gyakorolt erő által axiáli-

san, illetve biaxiálisan orientálhatók, szokásosan a polimer átmeneti üvegesedési hőmérsékletét (T_g) meghaladó hőmérsékleten. A polimerláncok ilyen orientáltságának elérésére a mechanikai erőt folyamatosan alkalmazzuk, miközben a polimer anyagot átmeneti üvegesedési hőmérséklete alá hűtjük. Ismeretes, hogy nem orientált poliészterhez viszonyítva a polimerek ilyen orientáltsága csökkenti az anyag gázátbocsátását. Poli(etilén-tereftalát) esetén az ilyen orientáltság a 0% nedvességtartalomnál mért oxigénátbocsátást $10 \text{ cm}^3 \times 0,025 \text{ mm} / 645 \text{ cm}^2 \times d \times \text{bar}$ értékről $5 \text{ cm}^3 \times 0,025 \text{ mm} / 645 \text{ cm}^2 \times d \times \text{bar}$ értékre csökkenti. Az ismertetett eljárással elért láncorientáltság azonban ahhoz vezet, hogy a környezeti hőmérsékleten lévő anyagban befagyasztott mechanikai feszültségek vannak jelen. A befagyasztott anyag hevítése T_g közelében lévő vagy azt meghaladó hőmérsékletekre az abban lévő, fizikai elv alapján indukált feszültség leépülésével jár, aminek következtében az anyag méretei jelentős torzulást szenvednek. Ilyen torzulás hosszú idő múlva szobahőmérsékleten is felléphet. Így – bár az orientált anyagok gázzáró tulajdonságai különösen alkalmassá teszik azokat szénsavas itatók tartályaiként történő használatra – ugyanazon anyagok teljesen alkalmatlanok olyan felhasználás számára, amelynek technológiai folyamatában az anyagra jellemző T_g közelében lévő vagy azt meghaladó hőmérsékleteken lefolytatott művelet szerepel. Az ilyen orientált anyagok különösen autoklávozási, forró állapotban történő kiserelési és magas hőmérsékleten végzett sterilizálási folyamatok számára alkalmatlanok.

A poliészterben termikusan és fizikai elv alapján indukált feszültségek az anyag termikus előtörténetének molekuláris beiródását eredményezik, amit általában az „emlékezet” kifejezéssel jelölnék. Az ilyen emlékezet csak úgy távolítható el az anyagból teljesen, hogy a poliésztert kellő időtartamig az olvadási hőmérséklet fölé hevítik, hogy az anyagot névlegesen teljesen amorf, megolvadt állapotba hozzák. Ilyen magas hőmérsékleteket azonban az üvegesítés-sajtolás típusú hőformázás során nem alkalmaznak. Ennek eredményeként az úgy előállított termékek a gyártási eljárás során bevitt feszültségek jelentős részét megőrzik.

Az üvegesítés-olvasztás típusú eljárással előállított gyártmányok további hátránya ennek következtében az, hogy az ismételt hevítés során a poliészterben befagyasztott, termikusan és fizikai elv alapján indukált feszültség részben leépül, ami a sajtoló anyagban nagy méretváltozásokat okozhat. Minél nagyobb a termékben termikusan és fizikai elv alapján indukált feszültség, annál nagyobb a lehetősége az ismételt hevítés során bekövetkező alakváltozásnak. Az újrakristályosodással járó méretváltozásokhoz hasonlóan a feszültség leépülése következtében bekövetkező torzulás a tartály tömítésének és a varratnak a tönkremeneteléhez, következképpen az abban tárolt élelmiszer sterilitásának elvesztéséhez vezethet. A feszültség ilyen típusú csökkenése ezenkívül autoklávozás, forró állapotban történő kiserelés és magas hőmérsékleten végzett sterilizálási eljárások során nemkívánatos vetemedést okozhat. A leírásban poliészter hevítése során újrakristályosodás és

a feszültség leépülése miatt fellépő méretváltozások összegét a poliészter termikus méretállandóságának nevezzük. Valamely poliészter termikus méretállandóságát célszerűen a gyártmánytól függő alkalmas módon lineáris, síkbeli vagy térfogati méretek százalékos változásaként fejezzük ki, amely akkor lép fel, ha a terméket $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletéről a termék olvadáspontját megközelítő hőmérsékletre hevítjük. Poli(etilén-tereftalát) esetén ez a hőmérséklet-tartomány $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletig terjed.

Az üvegesítés-sajtolás típusú eljárással előállított poliésztergyártmányok további hátránya – minthogy ezek a poliészterek „emlékeznek”, és kristályosodási mértékük csekély is lehet – az, hogy ezen termékek gyártásából származó szélhulladék visszanyerése hevítés útján kevésbé kívánatos, minthogy az „emlékezetben” megőrzött feszültség és az optimálisnál csekélyebb kristályosság beépül a visszanyert anyagba, ezáltal a visszaforgatott anyagból előállított gyártmány nem kívánatos termikus instabilitását okozza.

Poliészteranyagú termékek üvegesítés-sajtolás típusú hagyományos gyártási eljárásának további nem kívánatos következménye az a járulékos energiaráfordítás, amely az alakítási eljárás előtt a polimer újrahevítéséhez szükséges. Ez a pótlólagos hevítés időigényes és rossz hatásfokú.

A fentiek alapján igény mutatkozik poliészter iránt, amely mind alacsony, mind magas hőmérsékleten méretálló, ugyanakkor javított gázzárási tulajdonságú. Az ilyen termék előnyösen magas hőmérsékleten, nyomáson, vegyi úton és/vagy besugárzásos eljárással sterilizálható. Még előnyösebben az ilyen poliészter élelmiszerek, italok és hasonlók tárolására alkalmas, továbbá mind mikrohullámú sütőkben, mind sütőkben magas hőmérsékleteken kezelhető. Ezenkívül az ilyen termékek előnyösen visszanyerhetők, ezáltal csökkentik a gyártási költségeket, és egyidejűleg környezetbarát terméket biztosítanak.

A találmány feladata hőre lágyuló, kristályos poliészter kidolgozása, amely javított gázzárási tulajdonsággal rendelkezik. A találmány feladata továbbá széles hőmérséklet-tartományban javított méretállandóságú, hőre lágyuló poliészter kidolgozása. A találmány feladata még egyidejűleg javított gázzárási tulajdonságú és széles hőmérséklet-tartományban javított méretállandóságú, hőre lágyuló poliésztergyártmány kidolgozása. A találmány feladata ezenkívül mindkét típusú sütőben melegíthető, valamint élelmiszerek tárolására alkalmas tartály biztosítása.

A találmány szerszámban formázható, biaxiális orientáltságtól névlegesen mentes, termoplasztikus, kristályosodó poliészter, amelynek belső viszkozitása $0,65\text{--}1,2\text{ dl/g}$, $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten 60%-os relatív nedvességtartalmú külső és 100%-os relatív nedvességtartalmú belső tér közötti oxigénátbocsátása $0,2\text{--}4,9\text{ cm}^3 \times 0,025\text{ mm}/645\text{ cm}^2 \times 24\text{ h} \times \text{bar}$, differenciálkaloriméterrel $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ felfűtési sebességnél meghatározott átkristályosodási hője 0 és $-8,79\text{ J/g}$ közötti, és $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ról $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra történő hevítés során bekövetkező lineáris méretzsugorodása $0\text{--}6\%$.

A találmány továbbá a fenti poliésztert tartalmazó formázott gyártmány, valamint a fenti kristályos poliésztert tartalmazó kompozíció és formázott gyártmány.

A találmány ezenkívül eljárás formázott, biaxiális orientáltságtól névlegesen mentes poliésztergyártmány előállítására, amelynek során

a) kristályosodó poliésztert olvadási hőmérsékletére vagy azt meghaladó hőmérsékletre hevítve és azon a hőmérsékleten tartva névlegesen amorf, megolvasztott állapotra hozunk;

b) a hevített poliészter hőntartása útján molekuláris feszültségtelenítést végzünk;

c) a megolvasztott poliésztert $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ és $80\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ közötti értékre szabályozott sebességgel lehűtjük;

d) az amorf, megolvasztott poliésztert a maximális sebességű kristályosodáshoz tartozó hőmérsékletet meghaladó hőmérsékleten tartjuk, ennek során a poliésztert olvadákból történő kristályosodási hőmérsékletének legalább alsó határát elérő hőmérsékletű, alakítást végző felülettel érintkeztetjük; és

e) a poliészter és az alakítást végző felület közötti érintkezést fenntartva a kristályos poliésztert $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ és $80\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ közötti értékre szabályozott sebességgel hűtjük, ahol a formázott gyártmány $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten 60%-os relatív nedvességtartalmú külső és 100%-os relatív nedvességtartalmú belső tér között meghatározott oxigénátbocsátását $0,2\text{--}4,9\text{ cm}^3 \times 0,025\text{ mm}/645\text{ cm}^2 \times 24\text{ h} \times \text{bar}$ értéken, differenciálkaloriméterrel $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ felfűtési sebességnél meghatározott átkristályosodási hőjét 0 és $-8,79\text{ J/g}$ közötti értéken, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ról $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra történő hevítés során bekövetkező lineáris méretzsugorodását $0\text{--}6\%$ értéken tartjuk.

Az 1–11. ábrák a példákban ismertetett, a találmány szerinti olvasztás-sajtolás eljárással, illetve a technika állásából ismert üvegesítés-sajtolás típusú eljárással előállított poliészterkompozíciók differenciálkaloriméterrel meghatározott termogramjai. A 12–15. ábrák grafikusán tüntetik fel a találmány szerinti módosított poliésztergyanta ütközési tulajdonságait környezeti hőmérsékleten, valamint $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleteken.

A következőkben kristályosodó poliésztereken olyan poliészter-homopolimereket, -heteropolimereket és -elegyeket értünk, amelyekben a végső anyag legalább 10%-a kristályos állapotban van környezeti hőmérsékleten. Ilyen kristályosodó poliészter-homopolimerek többek között az alkilén-tereftalát és -naftalát homopolimerek, így a poli(etilén-tereftalát) (PET), poli(propilén-tereftalát) poli(butilén-tereftalát) (PBT), poli(metil-pentén-tereftalát), poli(ciklohexén-dimetilén-tereftalát), poli(etilén-naftalát) (PEN), poli(propilén-naftalát), poli(butilén-naftalát), valamint a politereftálsav (PTA), policiklotereftálsav (PCTA) és a ciklohexán-dimetanol (CHDM). Ismeretes, hogy módosított poliészterek, különösen glikollal módosított poliészterek, így PET, PBT, PEN és PCTA is kristályosodnak. Ezenkívül a fenti vegyületek bizonyos kopolimerjei is kristályosodó poliészterek, hasonlóképpen ezen homopolimerek elegyei, kopolimerek elegyei és heteropolimerek elegyei.

A találmány szerinti termék az elvárt homogenitást, csekély gázátbocsátást, a megnövelt hőmérsékleteken mutatott méretállandóságot és újrakristályosodási stabilitást a leírásban „olvasztás-sajtolás” eljárásaként megjelölt új gyártási eljárás következtében éri el. Ezek a kíváló tulajdonságok összefüggésben vannak azzal a ténynyel, hogy a poliészter kiindulási anyag teljesen vagy lényegében teljesen amorf olvadt állapotban van, ezért kezdetben nem vagy alig „emlékszik”, továbbá azzal, hogy az olvadéállapotból kiindulva a hűtési sebességet és a kristályosodáshoz vezető hőmérsékleteken a tartózkodási időt szabályozzuk. A „lényegében teljesen amorf” kifejezésen azt értjük, hogy a poliészternek a teljesen amorf olvadt állapot eléréséig meg nem olvasztott része nem elegendően nagy ahhoz, hogy olyan anyagot kapjunk, amelynek gázátbocsátása, méretállandósága és [differenciálkaloriméterrel (DSC) felfűtés során meghatározott] újrakristályosodási hője meghaladja a találmány szerinti anyagra jellemző értéket. Ezért úgy véljük, hogy csekély (1 tömeg%-nál kisebb) mennyiségű meg nem olvasztott anyag nem befolyásolja lényegesen a találmány szerinti poliészter vagy gyártmány átbocsátóképességét és újrakristályosodási karakterisztikáját.

A csekély mértékű feszültségek és a jól kifejlődött méretű kristályok megnövelt hőmérsékleteken javított méretállandóságú terméket eredményeznek, amely egyidejűleg hatásos gázzárási tulajdonságokat mutat. A következőkben röviden tárgyaljuk a poliészter kristályképződésének elméleti szempontjait, amelyek alapján a találmány szerinti termék, illetve eljárás sajátossága értelmezhető.

Kristályosodó polimerek környezeti hőmérsékleten általában amorf, kristályos és peremfázisok keverékeként vannak jelen. Az amorf fázisban a polimerláncok egymáshoz képest nem mutatnak hosszú távú rendezettséget. A kristályos fázisban a polimerláncok rendezettsége nagyfokú, a kristályos és amorf fázisok közötti peremfázisban pedig a polimerláncok rendezettsége a két másik fázishoz viszonyítva átmeneti jellegű. Egy kristályosodó polimer anyagnak az említett három fázisra vonatkozó, %-ban megadott adatai az anyag termikus előéletétől függenek.

Elegendően magas hőmérsékleten (a leírásban „olvadási hőmérsékleten”) vagy azt meghaladó hőmérsékleten és kellő időtartam után – ha a poliészternek termikus előélete volt – teljesen amorf vagy lényegében teljesen amorf olvadt állapotba jut. Egy poliészter olvadási hőmérsékletét legpontosabban DSC útján határozhatjuk meg azon hőmérsékletértékként, amelynél a poliészter endoterm olvadását elérjük. Tipikus poli(etilén-tereftalát) esetén ez a névleges hőmérséklet 250 °C. Azok a poliészterek, amelyeket előzőleg nem hűtöttek le az olvadási hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékletre, és így nincs termikus vagy mechanikai előéletük, szintén amorf állapotban vannak.

Amorf, kristályosodó poliészter hőmérsékletét csökkentve elérjük az olvadékból kristályosodás felső határhőmérsékletét, ahol a polimerláncok rendeződése és az anyag kristályosodása megkezdődik. Az „olvadékból kristályosodás felső határhőmérséklete” kifejezésen azt

a hőmérsékletet értjük, ahol atmoszferikus nyomáson egy lehűlő, kristályosodó polimerolvadékban megkezdődik az exoterm dinamikus kristályosodási reakció, hűlés közben végzett differenciálkaloriméteres vizsgálattal az exoterm dinamikus kristályosodási reakció kezdeteként meghatározva. Olvadt PET esetén a kristályosodás felső határhőmérséklete 20 °C/min hűtési sebességnél 170 °C és 210 °C között van. A leírásban a „dinamikus kristályosodási reakció” és „dinamikus kristályosodás” kifejezéseken a poliészter olvadási hőmérsékletéről vagy azt meghaladó hőmérsékletről környezeti hőmérsékletre történő hűtése során bekövetkező, előzőekben említett kristályosodását értjük. Ezzel szemben a leírásban újrakristályosodáson azt a kristályosodást értjük, amely a poliészter hevítése, így környezeti hőmérsékletről a kristályosodás lejátszódásához elegendően magas hőmérsékletre történő hevítése során végbe megy.

A kristályosodó polimer hűtését folytatva elérjük az olvadékból kristályosodás alsó határhőmérsékletét, ahol az olvadékból történő dinamikus kristályosodás megszűnik. Az „olvadékból kristályosodás alsó határhőmérséklete” kifejezésen azt a hőmérsékletet értjük, amelynél – célszerűen szintén hűtés közben – differenciálkaloriméterrel lefolytatott vizsgálat során az exoterm dinamikus kristályosodási reakció megszűnik. PET esetén a kristályosodás alsó határhőmérséklete 20 °C/min hűtési sebességnél 180 °C és 150 °C között van. Így az a hőmérséklet-tartomány, amelyben egy polimer az olvadási hőmérsékletről hűtve a dinamikus kristályosodás folyamatában kristályosodni képes, a magasabb hőmérsékletű végén az olvadékból kristályosodás felső határhőmérséklete, az alacsonyabb hőmérsékletű végén pedig az olvadékból kristályosodás alsó határhőmérséklete közötti tartományként van rögzítve.

Az olvadékból kristályosodás felső és alsó határhőmérséklete közötti hőmérséklet-tartományban van egy olyan hőmérséklet, amelyen a polimer kristályosodási sebessége maximális értékű. Ezt a hőmérsékletet a leírásban az olvadékból kristályosodás maximális sebességéhez tartozó hőmérsékletnek vagy a maximális kristályosodási sebességhez tartozó hőmérsékletnek nevezzük. Az olvadékból kristályosodás maximális sebességéhez tartozó hőmérsékleten azt a hőmérsékletet értjük, amelynél a hűtés közben differenciálkaloriméterrel végzett vizsgálat során a dinamikus kristályosodás reakciójából származó hőáram minimális értékű. PET esetén az olvadékból kristályosodás maximális sebességéhez tartozó hőmérséklet 20 °C/min hűtési sebesség esetén általában 160 °C és 200 °C között van. A felső és alsó határhőmérséklet esetéhez hasonlóan – amelyek között olvadékból kristályosodás mehet végbe – az olvadékból kristályosodás maximális sebessége is függ az adott polimertől, különös tekintettel a lánchosszra és a lánc helyettesítőire. Azonkívül minden tárgyalt hőmérsékletérték függ a poliészter hűtési sebességétől; nagyobb hűtési sebesség esetén ezek a jellemző dinamikus kristályosodási hőmérsékletek kisebb hűtési sebességhez képest csökkennek. Így 90 °C/min értéket meghaladó hűtési sebességeknél az olvadékból kristályoso-

dás maximális sebessége csökkent mértékű, és így a szobahőmérsékleten kapott anyagban a kristályosodás mértéke nem éri el a kisebb hűtési sebesség esetén kapható értéket. A kristályosodásnak ezt a csökkenését a leírásban a „termikus edzés” kifejezéssel jelöljük.

Bár a dinamikus kristályosodással összefüggő jellemző hőmérsékletértékek változhatnak, ezen hőmérsékletek bármelyikét adott polimerre vagy kopolimerre szakember könnyen meghatározhatja DSC analízis segítségével.

Amíg a polimer az olvadékból kristályosodás felső és alsó határhőmérséklete által meghatározott hőmérséklet-tartományban van, a polimer kristályosodása mindaddig folytatódik, amíg a természetes úton kristályosodó anyag teljes mennyisége kristályos állapotba jut. Folyamatosan hűtött polimer anyag esetén viszont amíg a polimer a fenti kristályosodási hőmérséklet-tartományban van, az adott hűtési sebesség és az adott polimer esetén lehetséges maximális mértékben kristályosodik.

Így a hagyományos üvegesítés-sajtolás típusú eljárással szemben – ahol a kristályosság mértékét az újrakristályosodási reakció szabályozza – a találmány szerinti termékben és eljárásban a kristályosság mértéke azon időtartam hossza útján szabályozható, amelyet a polimer az előzőekben meghatározott hőmérséklet-tartományban eltölt, amelyben a dinamikus kristályosodás hűtés közben végbemegy, és a kristályosodási reakció lejártszódik. Így ha a maximális sebességű kristályosodáshoz tartozó hőmérsékletet használjuk, a kristályosodási reakció teljes lejártszódásához szükséges időtartam a legkisebb értéket veszi fel. Az optimális kristályosodási hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleteken hosszabb időtartam szükséges a dinamikus kristályosodási reakció teljes lejártszódásához.

A találmány megvalósítása szempontjából fontos, hogy az anyag kellő ideig tartózkodjon a dinamikus kristályosodás fent meghatározott tartományába eső hőmérsékleten, miközben a poliészter spontán módon érvényesülő tendenciáknak megfelelő kristályosodási állapotba jut, így ismételt hevítés esetén – DSC-analízissel meghatározva és az újrakristályosodási entalpia (ΔH_f) mértékével kifejezve – újrakristályosodás nem vagy csak csekély mértékben következik be.

A leírásban használt értelemben a kristályosságot – a korábban szokásos viszkozitásmérési eljárással szemben – differenciálkaloriméterrel határozzuk meg, ehhez 7 típusú termoanalitikus rendszert (gyártó cég: Perkin-Elmer) használunk. Hangsúlyozzuk, hogy valamely poliészter kristályos hányadának meghatározására használt két eljárás nincs közvetlen kapcsolatban egymással, így az egyik eljárással kapott értékek átszámítás útján hasonlíthatók össze a másik eljárással kapott értékekkel. Ennek az az oka, hogy a kristályosság meghatározására végzett sűrűségmérés eredménye függ a poliészterkompozícióhoz használt adalékoktól. A sűrűségmérésen alapuló számítások ezért nem tükrözik mindig hűen az anyag valódi kristályosságát. Ezzel szemben differenciálkaloriméter használata által a poliészter viselkedését elválaszthatjuk valamennyi adaléktól, és így a kristályosság mértékét a DSC-termogram-

ból ismert módon közvetlenül számítjuk az alábbiak szerint.

A találmány szerinti termék előállításánál a megolvasztott anyag szabályozott hűtése legalább két morfológiai eltérést okoz a találmány szerinti poliészter és az üvegesítés-sajtolás típusú hagyományos eljárással előállított poliészter között. Először: a találmány szerinti gyártmány jól kifejlődött méretű kristályokat tartalmaz a kristályosságnak azon a fokán, amelyre a legkedvezőbb kristályosodási körülmények között az anyag törekszik. A „jól kifejlődött méretű” kristályok kifejezésen azt értjük, hogy az anyagban lévő kristályok méretüket tekintve nagyobbak, alakjukat illetően pedig közelebb állnak a gömbalakhoz, és egyenletesebb eloszlásúak, mint a hagyományos gyártási eljárásokkal kapott termékekben. Ezek a jól kifejlődött méretű kristályok vélhetően gátolják a gáz áthatolását az anyagon keresztül. A kristálynövekedés ilyen magas foka a polimer axiális orientálását is szükségtelemé teszi a gázzárás érdekében. Ennek eredményeként a találmány szerinti gyártmányban nincsenek mechanikai feszültségek, ellentétben a kis gázátbocsátású poliészterhez kapcsolódva szokásosan fellépő feszültségekkel.

Az ismertetett olvasztás-sajtolás típusú eljárásban használt szabályozott hűtés második előnye az, hogy olyan poliészter vagy poliésztergyártmány előállítására irányul, amelyben minimális hőgradiens van jelen. Ennek eredményeként a találmány szerinti gyártmány kisebb mértékű termikusan indukált feszültségre „emlékszik”, mint a legtöbb korábban elérhető gyártmány.

A kereskedelmi forgalomban kaphatók olyan poliészterek, amelyek kiindulási anyagként alkalmasak a találmány szerinti, javított gázzárási tulajdonságú és kristályosodási fokú, valamint javított méretállandóságú polimer előállítására. Ilyen poli(etilén-tereftalát) beszerezhető 9902 termékszámú gyártmányként (gyártó cég: Eastman Kodak Chemicals) és 9506 termékszámú gyártmányként (gyártó cég: Goodyear Tire and Rubber). Ezeket az anyagokat azonban az alább tárgyaltak értelmében kellő ideig olvadáspontjuk fölötti hőmérsékleten kell hevíteni ahhoz, hogy teljesen vagy lényegében teljesen amorf, olvadt állapotba jussanak.

A kereskedelmi forgalomban kapható poliészter olvadt állapotba hozásához szükséges ismételt hevítési lépés elkerülésére a találmány szerinti poliészter alapanyagot előnyösen a képződési reakció során kapott olvadt termékből állítjuk elő. Így a találmány szerinti poliésztergyártmányt előállíthatjuk a technika állása szerint ismert prekursoranyagokból. Ezek a prekursorok általában telített diolok (vagy egyéb poliolo) és telítetlen kétbázisú savak vagy anhidridjeik. Megjegyezzük azonban, hogy előzetesen előállított amorf vagy kristályos poliésztergyantát is használhatunk a találmány megvalósítása során.

Diolként alkalmas vegyületek egyebek mellett lehetnek etilénlikol, propilénlikol, dietilénlikol és 2,2-dimetil-1,3-propándiol, 1,4-butándiol, 1,4-ciklohexándimetanol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentándiol, 2-metil-2-propil-1,3-propándiol, 1,3-butándiol, 1,5-pentándiol, 1,6-hexándiol, 1,8-oktándiol, 1,9-nonándiol, 1,10-dekán-

diol, 1,12-dodekándiol, 1,2-ciklohexán-dimetanol, 1,3-ciklohexán-dimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciklobutándiol, 1,2-xiloldiol, 1,3-xiloldiol és 1,4-xiloldiol. A találmány szerinti termékek előállításához használt diolok a végső poliészternek általában 5–95 tömegrész mennyiségét tehetik ki. Az előnyös diolok az etilén-glikol, propilén-glikol és 1,4-butándiol, legelőnyösebben etilén-glikolt használunk.

Alkalmas kétbázisú savak vagy savanhidridek többek között lehetnek maleinsav, fumársav, tereftálsav (1,4-benzol-dikarbonsav), 2-klór-tereftálsav, ftálsav (1,2-benzol-dikarbonsav) és izoftálsav (1,3-benzol-dikarbonsav), 2,6-naftalin-dikarbonsav, 2,7-naftalin-dikarbonsav és 4,4'-bifenil-dikarbonsav vagy azok elegyei. A találmány szerinti gyártmány előállításához használt kétbázisú sav a végső poliészter össz-tömegének 95–5%-a lehet. A találmány megvalósítása során kétbázisú savként előnyösen tereftálsavat és naftalinsavat használunk, a legelőnyösebb sav a tereftálsav.

A találmány szerinti termék előállítása során kiindulási anyagként ezen diolok és kétbázisú savak származékait is használhatjuk. A diolok vonatkozásában különösen 1–6 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített származékaikat említjük, míg a kétbázisú savak esetén különösen a tereftálsav monoalkil- és dialkil-észterei, így a tereftálsav 1-metil-észtere és 1,4-dimetil-észtere említettek.

A találmány szerinti poliészterben egyéb módosító adalékok is lehetnek. Ha ilyen módosító adalékok vannak jelen a találmány szerinti poliészterben, annak össz-tömegére vonatkoztatva legfeljebb 15 tömeg%-ot, előnyösen legfeljebb 10 tömeg%-ot ér el mennyiségük.

A poliold és kétbázisú sav kiindulási anyagokat reagáltathatjuk közvetlen észterezési eljárásban (amikor kiindulási anyagként a szabad savat használjuk) vagy az átészterezési eljárásban (amikor a tereftálsav észter-származékát, így metil-észterét használjuk kiindulási anyagként). Az így előállított poliésztereket magas hőmérséklet (így legalább 240 °C, előnyösen 280 °C) hatásának tesszük ki, amely hőmérsékleten olvadákpolymerizáció játszódik le. A polimerizáció fokát meghatározhatjuk a polimer olvadákkal érintkező keverővel összekapcsolt torziós forgatónyomaték-mérő használata útján. A polimerlánc hosszának növekedésével nő az olvadék viszkozitása. Amikor a viszkozitás eléri az alábbiakban megjelölt kívánt értéket, a reakciót megszakítjuk.

A találmány szerinti poliészter polimer tartalmazhat homopolimert vagy kopolimert, amennyiben az anyag – hűtés közben DSC útján az alábbiakban ismertetett körülmények között mérve – legalább 10%-os mértékben kristályosodni képes. A találmány szerinti poliészter homopolimer, kopolimer vagy heteropolimer keveréke is lehet, amennyiben a kristályosság kellő foka biztosítva van.

A találmány megvalósítása során előnyös homopolimer a poli(alkilén-tereftalát)-ok és poli(alkilén-naftalát)-ok, így a poli(etilén-tereftalát), poli(butilén-tereftalát) és poli(etilén-naftalát). A legelőnyösebb homopolimer a poli(etilén-tereftalát). A találmány megvalósítása szempontjából hasznos kopolimer származtathatók

2–6 szénatomos, nem oldódó és részlegesen elegyedő olefinekből, ezek lehetnek propilén, butilén, etilén-metil-akrilát, etilén-butil-akrilát, metil-butil-sztirol, poli(etil-adipát), epiklór-hidrin, maleinsav és fumársav.

A találmány szerinti poliészter előállítása során hagyományos katalizátorokat is alkalmazhatunk. Az ilyen katalizátorokat – közöttük átmenetifémek vegyületeit, így antimon-acetátot, antimon-trioxidot, titán-alkoxidokat, ón-alkoxidokat és hasonlókat – a szokásos koncentrációkban alkalmazhatjuk.

A találmány szerinti poliészter belső viszkozitása 25 °C hőmérsékleten fenol és tetraklór-etán 60:40 tömegarányú elegyében 0,5 g/100 ml koncentrációnál meghatározva 0,65–1,1 dl/g. A találmány szerinti poliészter belső viszkozitása az előzőekben említett körülmények között mérve előnyösen 0,65–1,0 dl/g, legelőnyösebben 0,7–1,0 dl/g.

A találmány szerinti poliészter kompozíció alkotórészeként arra is használhatjuk, hogy a kompozícióból készített gyártmányok gázzárási tulajdonságát és termikus méretállandóságát növeljük. Ilyen kompozíció egyéb alkotórészei lehetnek csíráképző szerek, ütőszilárdság-módosító adalékok, termikus stabilizálószer, formaválasztó szerek és szélezési adalékok. Megjegyezzük, hogy az adalékok nem a találmány szerinti gyártmányok kristályosságának, gázzárási tulajdonságainak és termikus méretállandóságának biztosítására szükségesek.

A találmány szerinti poliészter tartalmazó kompozíció kívánt esetben csíráképző szereket is tartalmazhat. Ezek az anyagok hozzájárulhatnak a poliészterkristályok számának, valamint a találmány szerinti kompozícióban a kristályok képződési sebességének növekedéséhez. Alkalmas csíráképző szerek lehetnek szerves-heterogén csíráképző szerek, így szilícium-dioxid, talkum, kalcium-karbonát, gipsz, korom, titán-dioxid, csillám, üvegporsz, finomeloszlású fémek, fémsók, így nátrium-benzoát, ionomerek, így etilén-ionomer, grafit, valamint a technika állásából ismert további csíráképző szerek.

Homogén szerves csíráképző szereket is bevezethetünk a találmány szerinti kompozícióba. Így ha a poliészter az előnyös poli(etilén-tereftalát), finomeloszlású, kis ($M_w < 6500-8500$) molekulatömegű PET szolgálhat csíráképző szerként. Hasonlóképpen poli(butilén-tereftalát) alappolimer esetén a kompozícióba csíráképző szerként alkalmazható kis molekulatömegű PBT. Az előnyös homogén szerves csíráképző szerek a megfelelő bázisú poliészterek számára a PET és PBT kis molekulatömegű változatai.

A csíráképző szerek lehetnek heterogén szerves típusúak is. Így kis ($M_w < 6500-8500$) molekulatömegű poli(etilén-naftalát)-ot használhatunk csíráképző szerként poli(etilén-tereftalát)-alapú polimerhez, vagy poli(etilén-tereftalát)-ot használhatunk csíráképző szerként poli(butilén-tereftalát)-alapú polimerhez és így tovább. A találmány megvalósítása során az előnyös poli(etilén-tereftalát) homopolimer kompozícióban használandó előnyös heterogén szerves csíráképző szerek kívánt esetben metil-butil-sztirol és legfeljebb 6 szénatomos polimer, 60

így etilén/propilén kopolimer, etilén/butilén kopolimer, etilén/pentén kopolimer és poli(metil-pentén).

Ha a találmány szerinti kompozíció csíráképző szereket tartalmaz, azokat a kompozíció össztömegére vonatkoztatva 0,25–4 tömeg% mennyiségben alkalmazhatjuk. A csíráképző szereket a kompozíció össztömegére vonatkoztatva előnyösen 0,5–3 tömeg%; legelőnyösebben 1–3,5 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk. A csíráképző szerek előnyös átlagos szemcsemérete általában 2 és 12 µm közötti átmérővel jellemezhető.

A találmány szerinti kompozíció ütészilárdság-módosító adalékot is tartalmazhat. Ezek az anyagok hasznosak a kristályosodott poliészterek törési hajlamának csökkentése szempontjából, különösen a környezeti hőmérsékletnél alacsonyabb, így –60 °C körüli hőmérsékleteken. Az ütészilárdság-módosító adalékok így az olyan termékek tartályainak előállítására szempontjából leghasznosabbak, amelyeket hűtve vagy fagyasztva tárolnak.

A találmány megvalósításához alkalmas ütészilárdság-módosító adalékok többek között lehetnek polikarbonátok, glikollal módosított PET, poliarilátok, polibutén, polibutilén, metil-butil-sztirol, polibutén/poli-etilén kopolimer, poliszulfonok, poli(metil-metakrilát), poli-izobutilén, poli-izobutilén/poli-etilén kopolimer, poli(metil-metakrilát)/polikarbonát héj/mag típusú adalék, poli(1–6 szénatomos)alkilén/(1–6 szénatomos)akrilát kopolimer, amelyek 5–60 tömeg% akrilátmonomert tartalmaznak, így polietilén/metil-akrilát kopolimer, polietilén/butil-akrilát kopolimer. Az előnyös ütészilárdság-módosító adalékok metil-butil-sztirol, poli(metil-metakrilát)/polikarbonát héj/mag típusú adalék, polialkilén/akrilát kopolimer. Legelőnyösebbek a poli(1–6 szénatomos)alkilén/(1–6 szénatomos)akrilát kopolimer, amelyekben az akrilátmonomer részaránya 5–60 tömeg%, különösen a polietilén/metil-akrilát kopolimer, polibutilén/metil-akrilát kopolimer, polipropilén/metil-akrilát kopolimer, a megfelelő etil-akrilát-, butil-akrilát- és propil-akrilát/polialkilén kopolimer és azok elegyei.

Az ütészilárdság-módosító adalék mennyisége kívánt esetben a kompozíció össztömegére vonatkoztatva 0,5–15 tömeg%, előnyösen 1–10 tömeg%, legelőnyösebben 3–10 tömeg%.

A találmány szerinti termékek termikus stabilizálószerkeket is tartalmazhatnak. Ezek az adalékok az alapoliészter megnövelt hőmérsékleten lejátszó oxidációjának meggátálása szempontjából hasznosak, ezért kívánatosak olyan kompozíciókban, amelyeket rendeltetésük szerint hevítenek, így sütőben használt ételtálcák esetén. Termikus stabilizálószerkeket használtat többek között az US-A-3 987 004, US-A-3 904 578 és US-A-3 664 482 ismertetik. A találmány szerinti termékek szempontjából hasznos termikus stabilizálószerkeket többek között alkilezett helyettesített fenolok, bisfenolok, helyettesített bisfenolok, tiobisfenolok, polifenolok, helyettesített bisfenolok, aromás aminok, szerves foszfitek és polifoszfitek. Az aromás aminok közül megemlíthetők a primer poliaminok, diaril-aminok, bisdiaril-aminok, alkilezett diaril-aminok, ketonok

diaril-aminokkal alkotott kondenzációs termékei, aldehidek és diaril-aminok kondenzációs termékei, valamint aldehid-iminek. A találmány szerinti termékekben termikus stabilizálószerként hasznos polifenolok közül különösen a tetrakisz-[metilén-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)-propionát]-metán és 1,3,5-trimetil-2,4,6-trisz-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)-benzol említhető. Kereskedelmi forgalomban kapható termikus stabilizálószerkeket szintén alkalmazhatunk a találmány szerinti gyártmányokban.

Termikus stabilizálószerkeket a találmány szerinti kompozícióban – annak össztömegére vonatkoztatva – 0,005–2 tömeg% mennyiségben szokásosak. Ezeket az anyagokat előnyösen 0,05–2 tömeg%, legelőnyösebben 0,1–2 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk a kompozíció össztömegére vonatkoztatva.

A találmány szerinti kompozíció formaválasztó szereket is tartalmazhat. Ezek az anyagok az alakított gyártmány alakítófelületről történő eltávolítását szolgálják. Alkalmas formaválasztó szereket lehetnek 2–6 szénatomos olefinek (kopolimer vagy homopolimer változatban), kis molekulatömegű polimerek, így polietilén, valamint kis molekulatömegű viaszok. A cink-sztearát is hasznos formaválasztó szerként ismert. Ezeket a formaválasztó szereket előnyösen bevisszük a találmány szerinti kompozícióba, minthogy további szélezési adalékok gyanánt szolgálnak, amelyek elősegítik a találmány szerinti alakított gyártmányról a felesleges anyag leszélést.

Formaválasztó szereket a találmány szerinti kompozícióban alkalmasan a technikából ismert módon, általában 0,25–4 tömeg% mennyiségben alkalmazunk a kompozíció össztömegére vonatkoztatva.

A találmány szerinti kompozícióhoz színezékeket is adhatunk. A csíráképző szerként is alkalmas kormon és titán-dioxidon kívül csíráképző hatást nem mutató színezékként említhető a ftalocianinek, a 135 típusú oldószerörös és a 64 típusú diszperzsárga. Annak meghatározására, hogy egy meghatározott színezék csíráképző szerként is hat-e, a színezékekkel és színezék nélkül felvett DSC-termogramokat hasonlítjuk össze az olvadáskor kristályosodás felső határhőmérséklete, az olvadáskor kristályosodás maximális sebessége és a poliészter teljes kristályosodási entalpiájának szempontjából. Ezek az értékek lényegében változatlanok maradnak csíráképző hatást nem mutató színezék jelenlétében. Meghatározott szín eléréséhez szükséges színezék mennyiségét a technika állása szerint könnyen meghatározhatjuk.

Az előzőekből nyilvánvalóvá vált, hogy bizonyos esetekben a találmány szerinti kompozícióban használt adalék a végtermékben több funkciót is ellát. Így kis molekulatömegű olefinek ütészilárdság-módosító adalékként, formaválasztó szerként, szélezési adalékként vagy színezékek, stabilizálószerkeket és hasonló hordozóként is hatásosak lehetnek. További példaként a kormon lehet mind színezék, mind pedig csíráképző szer. Ütészilárdság-módosító adalékok a találmány szerinti eljárásban csíráképző szerekként, formaválasztó szerekként és szélezési adalékként is hathatnak. A találmány szerinti kompozíció végső felhasználásától füg-

gően ezért a technika állásából ismert módon különböző adalékok lehetnek előnyösek.

A találmány szerinti poliészterterméket elsősorban az határozza meg, hogy a kristályosság foka – differenciálkaloriméterrel meghatározva – 10–60%, előnyösen 15–40%, előnyösebben 20–40%, legelőnyösebben 25–40%.

A találmány szerinti terméket javított termikus méretállandóság is jellemzi, amely szerint –60 °C-ról 200 °C-ra hevítve bármely irányban vett lineáris zsugorodása kisebb mint 6%, előnyösen kisebb mint 5%, előnyösebben kisebb mint 4%, még előnyösebben kisebb mint 3%, különösen előnyösen kisebb mint 2%, és legelőnyösebben kisebb mint 1%.

A találmány szerinti termék továbbá olyan gáz-zárási tulajdonságot biztosít, amelyet 23 °C hőmérsékleten 60%-os relatív nedvességtartalmú külső és 100% relatív nedvességtartalmú belső tér között 0,2–4,9 cm³ × 0,025 mm/645 cm² × 24 h × bar értékű oxigénátbocsátás jellemez. Az oxigénátbocsátás mértéke előnyösen 0,2–4 cm³ × 0,025 mm/645 cm² × 24 h × bar, előnyösebben 0,2–3 cm³ × 0,025 mm/645 cm² × 24 h × bar. Az oxigénátbocsátás mértéke még előnyösebben 0,2–2 cm³ × 0,025 mm/645 cm² × 24 h × bar, különösen előnyösen 0,2–1 cm³ × 0,025 mm/645 cm² × 24 h × bar, legelőnyösebben pedig 0,2–0,8 cm³ × 0,025 mm/645 cm² × 24 h × bar. Az oxigénátbocsátásra vonatkozó valamennyi fenti érték 60%-os relatív nedvességtartalmú külső és 100% relatív nedvességtartalmú belső tér között, továbbá 23 °C hőmérsékleten értendő.

A találmány szerinti terméket az is jellemzi, hogy újrakristályosodási hője (ΔH_i) – 100 °C és 170 °C között differenciálkaloriméterrel 20 °C/min felfűtési sebesség esetén meghatározva –0 és –8,89 J/g. A 100 °C és 170 °C közötti tartományban differenciálkaloriméterrel 20 °C/min felfűtési sebességnél meghatározva, a termék újrakristályosodási hője előnyösen 0 és –6,28 J/g, előnyösebben 0 és –4,19 J/g, még előnyösebben 0 és –2,09 J/g, legelőnyösebben 0 J/g körül lehet.

A találmány szerinti termék előállításánál során az alapul szolgáló poliésztert először 177 °C hőmérsékleten 6 órát meghaladó időtartamig szárítókemencében hevítjük az anyag nedvességtartalmának 110 ppm, előnyösen 50 ppm értéke alá csökkentésére. Bizonyos adalék, így polietilén formaválasztó szer is igényelhet hevítést a nedvességtartalom ismert módon történő csökkentésére.

A találmány egyik kiviteli alakjában az alapanyag a poliészter képződési reakciójában kapott poliészter. A találmány másik kiviteli alakjában az alapanyagul szolgáló poliésztert előzetesen előállítjuk, és az anyag átmeneti üvegesedési hőmérséklete alá hűtjük, majd pedig a fentiekben ismertetett módon hevítjük. Megjegyezzük, hogy az utóbbi változat esetén az eljárás szakaszos, és a poliészter alapanyag T_g értékénél alacsonyabb hőmérsékleten történő tárolásának időtartama néhány másodperctől évekig terjedhet. Ezenkívül az ilyen szakaszos eljárásban maga az alapanyag is származhat a találmány szerinti eljárásból. A hagyományos üvegesítés-sajtolás típusú eljárással előzetesen alakított

amorf vagy kristályos poliésztert is használhatunk a találmány szerinti szakaszos eljárás alapanyagaként.

Ezt követően a poliészter alapanyagot és a kívánt adalékokat – előnyösen extruder keverőcsigájában – összekeverjük, és kellő ideig a polimer olvadási hőmérsékletére vagy azt meghaladó hőmérsékletre hevítjük ahhoz, hogy teljesen amorf vagy lényegében teljesen amorf olvadt poliésztert kapjunk. Az előnyösen alkalmazott poli(etilén-tereftalát) esetén a hőmérsékletet előnyösen a 260–304 °C, legelőnyösebben a 266–288 °C tartományban tartjuk. Ha a poliészter alapanyagunk termikus előélete van, különösen lényeges, hogy a kompozíciót kellő időtartamig ilyen magas hőmérsékleten tartjuk ahhoz, hogy a kívánt, névlegesen olvadt állapotot elérjük. Az időtartam konkrét értéke a kompozícióban lévő poliészter jellemzőitől, valamint az esetlegesen termikus előélettel rendelkező anyag mennyiségétől függ. Az időtartamot meghatározhatjuk az újrakristályosodás DSC útján végzett vizsgálatával és az anyag olvadási görbéje alapján, ezáltal az eljárás időparamétereit megfelelő módon beállíthatjuk.

A komponensek (így adalékanyagok) keverésének és reakciójának szükségességétől, valamint az anyag termikus előéletétől függően az anyag hevítése lehetséges csupán addig a hőmérsékletig, amelyen a polimer dinamikus kristályosodása megkezdődik. Bár a hagyományos eljárásokhoz viszonyítva a találmány ezen változata is javítja a termék tulajdonságait, nem ez az előnyös változat, minthogy az így kapott polimer morfológiája nem annyira egységes, mint amikor az alapgyantát megolvasztjuk. Ezenkívül az így előállított anyag tulajdonságaiban bekövetkező javulás nem annyira jelentős mértékű, mint amikor a poliésztert a teljesen vagy lényegében teljesen amorf, megolvasztott állapot eléréséig hevítjük.

Poliészterek és ilyen anyagból gyártmányok előállítására használt hagyományos eljárásokkal szemben megfelelő viszkozitású, amorf vagy lényegében amorf olvadt poliészter előállítása után a poliészteranyagot a kompozíció alakítására alkalmas felülettel, így laminálóasztallal vagy a szerszám üregének felületével érintkeztetjük. A poliészteranyagot a felülettel érintkeztethetjük többek között extrudálás útján.

Az US-A-4 061 706 és az US 07/165 370 olyan berendezést ismertet, amely alkalmas a találmány szerinti poliészter alakítása útján hőformázott termék előállítására. A poliészter vagy a találmány szerinti kompozíció alakítására alkalmas felületként bármilyen anyag használható, amely lényeges torzulás nélkül elviseli a találmány szerinti eljárás során alkalmazott hőmérsékleteket. Ezenkívül az alakítófelület előállításához használt anyag kémiaiilag nem reagálhat a poliészterrel vagy a találmány szerinti kompozíció egyetlen komponensével sem. Az előnyös felület fémekből vagy fémötvözetekből készül, minthogy ezek az anyagok ismételtlen felhasználhatók, és így nagyon gazdaságosak, a találmány szerinti kompozíció komponenseivel szemben kémiaiilag viszonylag inertek, továbbá nagy hőátbocsátási sebességgel, könnyen szabályozható hőmérséklettel és a felületet tekintve egységes hőmérséklettel jellemezhe-

tők. A találmány szerinti eljárásban használt alakítófelület előnyösen alumíniumból készül.

A találmány szerinti eljárásban az alakítófelületen a poliészter hőmérséklete abban a hőmérséklet-tartományban van, ahol a poliészterben lehűlés közben kristályosodás megy végbe (azaz a kristályosodás alsó határhőmérsékletétől a kristályosodás felső határhőmérsékletéig terjedő tartományban). A poliészter hőmérséklete előnyösen a kristályosodás maximális sebességéhez tartozó vagy ahhoz közeli hőmérséklet, a felület hőmérséklete legelőnyösebben megegyezik a kristályosodás maximális sebességéhez tartozó hőmérséklettel. Ezután az anyagot kellő ideig tartjuk ezen a hőmérsékleten ahhoz, hogy a kívánt méretállandóságú, gázátbocsátású és csekély újrakristályosodási hővel jellemezhető anyagot kapjunk.

Hangsúlyozandó, hogy a találmány szerinti termék előállítása során a hőtartási idő a polimer végtermékben a kristályosság fokát is meghatározza. Ezért a kristályosodás maximális sebességéhez tartozó hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleteken a találmány szerinti eljárásban a polimernek hosszabb időtartamig kell érintkeznie a felülettel, mint az a kristályosodás maximális sebességéhez tartozó hőmérsékleten szükséges lenne. Így ha a találmány szerinti terméket nagyobb gyártási sebességgel kívánatos előállítani, a poliészteranyagot legelőnyösebben a kristályosodás maximális sebességéhez tartozó hőmérsékleten lévő felülettel érintkeztetjük. Ha viszont hosszabb tartózkodási idők lehetségesek, lényegében ugyanazt az anyagot állíthatjuk elő nem optimális kristályosodási sebességhez tartozó hőmérsékleteken (vagyis azon a hőmérséklet-tartományon belül, amelyben dinamikus kristályosodás lejátszódhat). Ennek az az oka, hogy a megfelelő hőmérsékleten eltöltött hosszabb tartózkodási idő biztosítja, hogy az anyag elérje a kristályosság azon fokát, amelyre az spontán törekszik, és ezáltal csökkenti a hevítés során bekövetkező újrakristályosodást.

A találmány szerinti eljárásban az előnyös poli(etilén-tereftalát) homopolimert használva, a poliészter vagy kompozíció érintkezési ideje 20 s és 5 min között, 20 s és 4 min között, 20 s és 3 min között, 20 s és 2 min között, előnyösen 20 s és 1 min között, legelőnyösebben 20 s és 40 s között lehet.

A találmány szerinti eljárásban a felülettel érintkező poliészteranyagot 5–80 °C/min, előnyösen 10–50 °C/min, legelőnyösebben 15–25 °C/min sebességgel hűtjük. A találmány szerinti termék hűtési sebessége fontos a kristályosítási eljárás során a termikus edzés elkerülése szempontjából. Így a találmány szerinti olvasztás-sajtolás típusú eljárás a hagyományos, üvegesítés-sajtolás típusú hőformázási eljárások közvetlen ellentéte, minthogy az utóbbiban a kristályosítás során termikus edzés kívánatos. Miután a poliésztert kellő mértékben – az olvadékból kristályosodás alsó határhőmérséklete alá, legelőnyösebben a poliészter T_g értéke alá – hűtöttük, a találmány szerinti termék és a fűtött felület érintkezését megszüntethetjük, és a terméket környezeti hőmérsékletre hűthetjük. Ezt a környezeti hőmérsékletre történő hűtést célszerűen levegőn, sugárzásos hőleadás útján valósíthatjuk meg.

A találmány szerinti, olvasztás-sajtolás típusú termikus formálási eljárás eredményeként az így formált poliészterben lévő kristályok jól kifejlődött méretű, egységes méretű kristályok, amelyek a tér mindhárom irányában növekedhetnek. Ez ismét ellentétben van a hagyományos eljárásokkal, ahol a kristályok mérete nagy szórást mutat, és a kristályok mérete általában kisebb, mint a találmány szerinti anyagban, ezenkívül főleg a tér két irányában növekszenek. A dinamikus kristályosodási eljárás további eredményeként a találmány szerinti eljárással formázott gyártmányok morfológiájukat tekintve teljesen homogének.

A találmány számos kiviteli alakjában, így a két típusú sütőben használható élelmiszertartó edények esetén kívánatos, hogy a poliészter vagy a találmány szerinti kompozíció hűtését egyenletes sebességgel végezzük, és úgy szabályozzuk, hogy a hűtési folyamat a termékre nézve izoterm vagy lényegében izoterm legyen. Az ilyen típusú hűtés minimális mértékűre csökkenti a belső feszültségek képződését a polimer szerkezetben, és ezáltal minimális mértékűre csökkenti a hevítés során leépülő feszültségeket, valamint a formázást követő zsugorodást. A leírásban az „izoterm” kifejezést azt értjük, hogy a poliészter vagy a találmány szerinti kompozíció hőmérséklete az egész termékben lényegében azonos, így az anyagban hőmérséklet-gradiens nem képződik, vagy annak mértéke minimális. A „lényegében izoterm” kifejezésen azt értjük, hogy az izoterm hűtéstől való eltérés minimális, úgyhogy a találmány szerinti termék kívánt termikus méretállandósága –60 °C-ról 200 °C-ra történő hevítés során a 6%-ot, előnyösen az 5%-ot, legelőnyösebben a 4%-ot, még előnyösebben a 3%-ot, különösen előnyösen a 2%-ot, legelőnyösebben az 1%-ot nem haladja meg.

A találmány szerinti eljárás más változataiban kívánatos lehet az, hogy a hűtés a poliészter vagy a kompozíció különböző helyein különböző sebességű legyen. Ezáltal a találmány szerinti alakos test különböző helyein a kristályosság foka eltérő lehet, ami a tulajdonságokban, így az ütőszilárdságban eltéréseket okoz. Így poliészterből vagy a találmány szerinti kompozícióból előállított palack nyílása környékén a kristályosság és a termikus deformációval szembeni ellenállás nagyobb lehet, mint a palack alján. Ilyen megoldás előnyös lehet többek között automata berendezésben forrón történő töltési eljárásban, ahol a palack záróelemét röviddel a töltés után a palackra helyezik.

A találmány szerinti eljárást úgy is lefolytathatjuk, hogy a poliésztergyantát granulátum, pellet, lemez vagy a tárolás, szállítás számára alkalmas, egyéb szokásos alakra hozzuk, és későbbi időpontban használjuk a termikusan formázott gyártmány előállítására. Ilyen szakaszos eljárás esetén a poliésztert előnyösen környezeti hőmérsékleten tároljuk. Ezenkívül a találmány szerinti poliészter tárolása perceként kezdve akár évekre kiterjedően is lehetséges, amíg a termikus formázási eljárásra sor kerül.

A találmány szerinti eljárás további változata szerint a dinamikus kristályosodási reakció befejeződése után a poliésztert lehűthetjük a környezeti hőmérséklet

és az anyag átmeneti üvegesedési hőmérséklete közé eső hőmérsékletre, majd az anyagot ismét az átmeneti üvegesedési hőmérsékletet meghaladó hőmérsékletre hevítjük, és lefolytatjuk a termikus formázást.

A találmány szerinti eljárás fent említett, szakaszos változatai (amelyek egy második hevítési lépést igényelnek), nem tekintendők a csatolt igénypontok korlátozásának. Az ilyen eljárásváltozatok inkább kumulatív jellegűnek tekintendők, és a találmány szerinti eljárás ilyen változatai szakember számára adottak. A csatolt szabadalmi igénypontok ezért a találmány szerinti eljárás valamennyi nyilvánvaló változatát magukban foglalják.

A találmány megvalósítása során úgy is eljárhatunk, hogy a poliésztert a dinamikus kristályosodás befejeződése után nem a környezeti hőmérsékletre, hanem olyan hőmérsékletre hűtjük le, amelynél a formázás még lefolytatható. A találmány szerinti eljárás ezen változatában a poliésztert az anyag átmeneti üvegesedési hőmérsékletét meghaladó értékre hűtjük le. Ezen eljárásváltozat során az anyagot azonban olyan hőmérsékleten kell formázni, amely lényegesen nem befolyásolja a kristályosodást és a gyanta morfológiáját annak érdekében, hogy a végső formázott gyártmány javított gázzárási tulajdonságát és/vagy méretállandóságát ne befolyásolja. Az elkerülendő hőmérsékletek a gyantától függenek, az anyag bemutatott DSC-vizsgálata útján alkalmazhatóan meghatározhatók.

A technika állásából ismert megoldásokhoz képest a találmány szerinti gyártmány és eljárás számos előnyt nyújt. Ezek nagyrészt a találmány szerinti anyag megnövelt hőmérsékleten mutatott méretállandóságából, alacsony gázátbocsátásából és – ΔH révén jellemezve – hevítéskor csekély mértékű újrakristályosodásból származnak. Élelmiszertartóként használva a találmány szerinti anyag használható mikrohullámú sütőben (a mikrohullámok számára átjárható, és hagyományos mikrohullámú sütőkben használva nem melegszik fel túlságosan ilyen típusú sugárzás hatásának kitéve). A találmány szerinti anyag 6%-nál kisebb, előnyösen 5%-nál kisebb, előnyösebben 4%-nál kisebb, még előnyösebben 3%-nál kisebb, különösen előnyösen 2%-nál kisebb, legelőnyösebben 1%-nál kisebb lineáris zsugorodás mellett 215 °C-ig terjedő hőmérsékleteken sütőben is használható. A találmány szerinti anyagból előállított tartályok a nyomás vagy vákuum alatt tárolt termékek eltarthatósági idejét is megnövelik, minthogy a találmány szerinti anyag gázátbocsátása kisebb, mint az eddig használatos anyagoké. A találmány szerinti anyagból készített tartály az abban tárolt étel jobb ízét és állagát is biztosítja, minthogy a találmány szerinti gyártmány magasabb hőmérsékleteket vetemedés, a lezárás felszakadása vagy egyéb károsodás nélkül képes elviselni, ezáltal a korábbi termékeknél megkívánt értékekhez hasonlóvá lehetővé válik rövidebb ideig magas hőmérsékleten lefolytatott kezelés. A találmány szerinti termék így elvisel 138–177 °C hőmérsékleten lefolytatott kezelést, ami meghaladja a hagyományosan (129 °C-on) lefolytatott kezelés hőmérsékletét. Ennek megfelelően jelentősen csökkenthető a hőtartás időtartama azzal az eredménnyel, hogy az az időtartam is csökken, amit az

élelmiszernek az autoklávozás hőmérsékletén kell eltöltenie.

A találmány szerinti gyártmány további előnye, hogy többszörös használat esetén is megőrzi méretállandóságát, minthogy többszörös hőhatásnak, így magasabb hőmérsékleten lefolytatott sterilizálásnak, majd azt követően mikrohullámú vagy hagyományos sütőben lefolytatott hevítésnek is ellenáll. A találmány szerinti gyártmány másrészt kitűnő méretállandósága következtében több lépésből álló sterilizálási eljárásoknak, így autoklávban lefolytatott eljárásnak vagy több lépésből álló helyreállítási folyamatoknak vagy ezek kombinációjának is ellenáll.

A találmány további előnye – minthogy a termék az alakítás kezdetén megolvadt állapotban van – hogy formarészletei könnyebben átadódhatnak az alakított gyártmánynak. Ez ellentétben van az alacsonyabb hőmérsékleten lefolytatott alakítási eljárásokkal, ahol a finom részletek nem jelennek meg a végeredmény alakjában. Így a találmány bonyolultabb alakú poliésztergyártmányokat tesz lehetővé, ezáltal mód nyílik hasonló termékek jobb megkülönböztetésére.

A találmány szerinti gyártmány további előnye, hogy az anyag újra felhasználható összegyűjtött poliészterek metanolízisét megvalósító eljárás útján. Az újrafeldolgozható termékek által biztosított költségmegtakarításon kívül így a találmány szerinti termék környezetbarát is.

A találmány szerinti eljárással nagyszámú termék előállítása lehetséges. Általános értelemben véve valamennyi, jelenleg poliészterből készített gyártmány előállítható a találmány szerinti anyagból. Előnyösen olyan termékekhez használható, amelyeknél a találmány szerinti polimer gázzárási tulajdonságainak és termikus méretállandóságának előnye érvényesül.

A találmány megvalósítása útján gyártható lehetséges termékekre nézve a következő, nem korlátozó értelmű felsorolást adjuk: mikrohullámú sütőben használható élelmiszertartók, beleértve tálcákat, dobozokat, tasakokat és hasonlókat; mikrohullámú sütőben és sütőben használható folyadéktárolók, így italosdobozok, többek között gyümölcsle, tej, kávé, tea, víz, szénsavas italok és hasonlók számára; vegyszerek, sugárzás, hőkezelés, nyomásos kezelés vagy egyéb típusú kezelés, így pasztörözés, autoklávozás, peroxidvaló végzett kezelés, oxidáció, gamma-sugárzás és hasonlók útján lefolytatott sterilizálást igénylő anyagok számára szolgáló csomagolóanyagok, amelyek lehetnek gyógyászati rekeszek, gyógyszerészeti tartályok, vegyszerek vagy élelmiszerek tárolására szolgáló tartályok és vegyes árucikkek, továbbá olyan gyógyászati eszközök, amelyek számára előnyös a csekély gázátbocsátás. Ezenkívül a találmány szerinti gyártmányok, így élelmiszertartók előnyösen használhatók a környezeti hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleteken. A találmány szerinti élelmiszertartók hasznosak mélyfagyasztott ételek tárolásához – a találmány szerinti termék javított méretállandósága következtében –60 °C-ig terjedő hőmérsékleteken.

Minthogy a poliészterek számtalan alakra formálhatók, a felület alakjára vonatkozó részletek csupán az

előállítandó gyártmány megválasztásától függenek. Így élelmiszertartók előállítása esetén a találmány szerinti eljárásban használt felület olyan, amellyel a poliészterkompozíció tálca alakra formálható. A gyártmányra vonatkozó részletek annak rendeltetésétől is függenek. Így élelmiszertartó lehet egy- vagy többterű, ahol az utóbbi egymástól függetlenül szolgál élelmiszertárolására. A találmány megvalósítása során ételtálcákat és hasonló tartályokat előnyösen extrudálással állítunk elő.

A találmány értelmében poliészterkompozíció palack előállításához is hasznos. Minthogy a poliészter gázzárása meghaladja az egyéb, jelenleg hozzáférhető anyagokét, a találmány szerinti poliészterből készített palack különösen hasznos italok, így szénsavas italok számára, ahol a palack tartalma nyomás alatt van. A találmány másrészt vákuum alatt tartott termékek számára is biztosít tartályokat – ismét a poliészter kitűnő gázzárási tulajdonságai következtében. A találmány szerinti gyártmány rendeltetésétől függően lehet egyenes vagy változó vastagságú.

A következőkben a találmányt nem korlátozó jelleget példákkal szemléltetjük. A gyakorlati megvalósításhoz esetleges további szempontokkal szolgálhatnak a leírásban hivatkozott szabadalmi leírások, amelyek tartalmát a hivatkozás útján beépítjük a leírásba.

Példák

A következőkben ismertetett oxigénátbocsátási vizsgálatokat Oxtran típusú berendezéssel (gyártó cég: Alcoa Laboratories) folytattuk le 23 °C hőmérsékleten 60%-os relatív nedvességtartalmú külső és 100%-os relatív nedvességtartalmú belső tér között.

1. példa

CPET poliészter előállítása olvasztás-sajtolás eljárással, valamint DSC-elemzés

454 kg 50/50 tömegarányban újraőrölt, 0,95 dl/g belső viszkozitású poli(etilén-tereftalát) homopolimert (gyártó cég: Goodyear Tire and Rubber Co.; termék-szám: 9506; kereskedelmi név CLEARTUF) tartalmazó elegyet 166 °C hőmérsékleten 6 órát meghaladó időtartamig szárítószeres szárítóberendezésben 50 ppm-nél kisebb víztartalomra előszárítottunk. 23 kg héj/mag típusú ütőszilárdság-módosító adalékot (termékszám: 5375, gyártó cég: Rohm and Haas) 99 °C hőmérsékleten 2,5 óra időtartamig hasonló módon előszárítottunk. A polimer elegyhez 1,1 kg kis sűrűségű, lineáris polietilén formaválasztó szert (termékszám: NA1; olvadékfolyási index: 0,9; gyártó cég: Goodyear Tire and Rubber Co.) adtunk, és a kapott elegyet szabványos poliészter keverőcsigát (gyártó cég: Davis Standard Co.) használva Welex típusú extruderben a száraz poliészterhez adtuk. A nyomásingadozások csökkentésére az anyagot olvadékszivattyún vezettük át, miközben a hőmérsékletet 266 °C és 288 °C között tartottuk, majd az anyagot egységes olvadási hőmérsékletű visszaforduló profil alakjában kétdimenziós lemezként extrudáltuk. A poliészterlemezt ezután hagyományos, flexibilis kifolyócsőrrel ellátott, bevont felületű függesztett szerszámba

(EDI Co.) vittük be, és az alakítási hőmérsékletet 185 °C értékre állítottuk be. A kompozíció tartózkodási ideje az alakítószerszámban 40 s volt, ezt követően az alakított poliészterlemezt eltávolítottuk az alakítószerszámból, és hagytuk szobahőmérsékletre lehűlni. A poliészterlemez átlagos vastagsága 0,05 cm volt.

Az 1. ábra 6,200 mg fentiek szerint előállított CPET anyag differenciálkaloriméteres (DSC) vizsgálatának eredményeit tünteti fel. A vizsgálatot 7 típusú Perkin–Elmer gyártmányú berendezéssel folytattuk le a gyártó ajánlásainak megfelelően. Az 1. ábrán feltüntetett görbe az anyag 90 °C-ról 25 °C/min sebességgel 270 °C-ra hevítésének DSC-vizsgálati eredményeit tünteti fel. 90 °C és az anyag megolvadása (251 °C) közötti hőmérséklet-tartományban exoterm újrakristályosodási reakció nem figyelhető meg. Az anyag 182 °C és 265 °C közötti endoterm reakciója alapján számított kristályossági foka a kalorimetriás vizsgálatból 29%-nak adódik a következő egyenlet alapján:

$$\%C = (\Delta H_T \times 0,819) - 0,2804$$

ahol $\Delta H_T = \Delta H_r + \Delta H_p$ J/g egységben, és ahol ΔH_r az újrakristályosodás entalpiája (amit az ebben a példában szereplő anyagra végzett számítás során 0-nak tekintettünk), és ΔH_p az olvadás entalpiája (ebben a példában 35,757 J/g), ahol mindkét értéket DSC-termogramból határoztuk meg, és %C az anyag százalékosan megadott kristályossága.

A fenti vizsgálat azt jelzi, hogy 20 °C/min hűtési sebességnél ténylegesen valamennyi kristályosodni képes anyag kristályosodott, és így ebben az anyagban DSC-vizsgálattal újrakristályosodás nem detektálható. Ezért a fenti anyag hevítése során újrakristályosodás következtében a poliésztertermékekben méretszugorodás nem vagy csak csekély mértékben következik be.

A fenti eljárással előállított mintákat megvizsgáltuk gázátbocsátás szempontjából, amit az oxigénátbocsátás sebességének vizsgálata útján folytattunk le. A vizsgálatot 10 cellás „Oxtran” típusú berendezésben (Modern Control, Minneapolis, MN, USA) az Alcoa Labs folytatta le, szabványos csomagolásvizsgálati eljárásokat használva. A vizsgálatokat 23 °C hőmérsékleten 60%-os relatív nedvességtartalmú külső és 100%-os relatív nedvességtartalmú belső tér között végezték. A vizsgálati mintákon átjutott anyagot 5 és 21 nap után elemezték, és ezekből a számokból extrapolálással határoztuk meg az éves át-bocsátási sebességeket. Az oxigénátbocsátást 7 vizsgálat átlagos át-bocsátási sebességéből számítottuk.

Az 1. táblázat az át-bocsátási vizsgálatok eredményeit mutatja 161 cm² felületű és 0,05 cm átlagos vastagságú minták esetén (csomagolási egységre vonatkoztatva).

1. táblázat

Minta	5 nap (cm ³)		21 nap (cm ³)	
	nap	év	nap	év
1.	0,0119	4,344	0,0120	4,380
2.	0,0119	4,344	0,0120	4,380

1. táblázat (folytatás)

Minta	5 nap (cm ³)		21 nap (cm ³)	
	nap	év	nap	év
3.	0,0113	4,125	0,0113	4,125
4.	0,0121	4,417	0,0121	4,127
5.	0,0120	4,380	0,0121	4,417
6.	0,0117	4,271	0,0118	4,307
7.	0,0109	3,979	0,0110	4,015

Ezen anyag oxigénátbocsátása az 5 napos vagy a 21 napos vizsgálatok alapján 0,94 cm³ × 0,025 mm/645 cm² × 24 h × bar.

2. példa

Az 1. példában leírtak szerint eljárva poliészterkompozíciót készítettünk azzal az eltéréssel, hogy a végső alakított lemez átlagos vastagsága 0,04 cm volt. Az így előállított anyagon a gázátbocsátási vizsgálatokat az 1. példában ismertetett módon elvégezve a 2. táblázatban felsorolt eredményeket kaptuk.

2. táblázat

Minta	5 nap (cm ³)		21 nap (cm ³)	
	nap	év	nap	év
1.	0,0086	3,139	0,0088	3,212
2.	0,0083	3,011	0,0082	2,993
3.	0,0093	3,376	0,0092	3,358
4.	0,0090	3,285	0,0089	3,249
5.	0,0080	2,920	0,0081	2,951
6.	0,0072	2,630	0,0075	2,738
7.	0,0089	3,249	0,0085	3,103

Az oxigénátbocsátás az 5 napos vizsgálatok alapján számítva 0,81 cm³ × 0,025 mm/645 cm² × 24 h × bar, míg a 21 napos vizsgálatok alapján számítva 0,79 cm³ × 0,025 mm/645 cm² × 24 h × bar értéknek adódott. A Goodyear Tire and Rubber Co. cég kézikönyve a szabványos, CLEARTUF kereskedelmi nevű anyag oxigénátbocsátását 25 °C hőmérsékleten és 0% relatív nedvességtartalomnál nem orientált anyagra 10 cm³ × 0,025 mm/645 cm² × 24 h × bar, míg orientált anyagra 5 cm³ × 0,025 mm/645 cm² × 24 h × bar értéként adja meg. Ezeket az eredményeket az ASTM szabvány szerinti D-1434 vizsgálatl határozták meg.

3. példa

Az 1. példában ismertetett eljárást ismételtük meg azzal az eltéréssel, hogy az 50/50 tömegarányban újraőrölt kiindulási anyag helyett 0,80 dl/g belső viszkozitású eredeti poli(etilén-tereftalát) homopolimert (termékszám: 9902, gyártó cég: Eastman Kodak), továbbá az 1. példához hasonlóan a kompozíció össztömegére vonatkoztatva 5 tömeg% 5375 termék számú, héj/mag tí-

pusú ütészilárdság-módosító adalékot használtunk. Ehhez az elegyhez nem adtunk NA1 típusú formaválasztó szert. A poliészter és az ütészilárdság-módosító adalékot az 1. példában ismertetett módon szárítottuk és alakítottuk. A végső poliészterlemez átlagos vastagsága 0,08 cm volt. A differenciálkáloriméterrel végzett vizsgálathoz a poliészterből 3,3 mg tömegű mintát vettünk.

Az ebből az anyagból vett 3,3 mg tömegű mintán lefolytatott DSC-vizsgálat eredményeit a 2. ábra tünteti fel. A felső görbe nem mutat észlelhető újrakristályosodást a termék olvadási hőmérsékleténél kisebb hőmérsékleteken 20 °C/min felfűtési sebességnél. A 214 °C és 265 °C között lejátszódó endoterm megolvadásból $\Delta H_p = 42,554$ J/g adódik, azt jelezve, hogy az 1. példában bemutatott módon számítva a termék kristályossága 34,9%.

Az alsó lehülési görbe 205 °C és 119 °C között exoterm, jelezve azt, hogy 20 °C/min hűtési sebesség esetén a poliészteranyag kristályosságának maximuma 36% ($\Delta H_T = -44,974$ J/g). Ebben és hűtés közben meghatározott egyéb DSC-termogramokban H_T a dinamikus kristályosodási reakció teljes entalpiáját jelenti, úgyhogy a %-ban megadott kristályosság (%C) a következő egyenletből számítható:

$$\%C = (\Delta H_T \times 0,819) - 0,2804$$

ahol ΔH_T a dinamikus kristályosodás entalpiáját jelenti J/g mértékegységben.

Amint az alsó görbéből látható, ennél a hűtési sebességnél az olvadékból kristályosodás felső határhőmérséklete 185 °C, az olvadékból kristályosodás maximális sebességéhez tartozó hőmérséklet 170 °C, és a kristályosodás alsó határhőmérséklete 155 °C.

Az ezzel az anyaggal kapott vizsgálati eredmények ismét azt mutatják, hogy a DSC-vizsgálat szerint nem játszódik le kimutatható újrakristályosodás az anyagban, és így a termék hevítése során újrakristályosodás következtében nem lép fel méretcsökkenés, vagy pedig annak mértéke csekély.

4. példa

A 3. példában leírt eljárást ismételtük meg azzal az eltéréssel, hogy a poliészterkompozíció a homopolimer tömegéhez viszonyítva 2,5 tömeg% mennyiségben az 1. példában használt ütészilárdság-módosító adalékot is tartalmazott.

A 3. ábrán e példa szerint előállított 6,700 mg tömegű minta DSC termogramja van feltüntetve. A felső görbe a poliészter 90 °C-ról 300 °C-ig 20 °C/min sebességgel történő hevítéséhez tartozó kapott DSC-vizsgálatot ábrázolja. Az anyag megolvadása 270 °C hőmérsékleten vált teljessé. Az előző példákhoz hasonlóan a poliészteranyag kimutatható újrakristályosodása nem megy végbe a hevítés során. A 162 °C és 274 °C között lejátszódó endoterm megolvadás $\Delta H_p = 40,339$ J/g olvadási entalpiát eredményez, ami jelzi, hogy ebben az anyagban a kristályosság mértéke 33%.

A 3. ábra alsó görbéje az előzőekben felfűtött minta 90 °C-ig 20 °C/min sebességgel hűtött minta hűtése során kapott DSC termogram. Az exoterm kristályosodás alapján meghatározva az olvadékból kristályosodás fel-

ső határhőmérséklete 204 °C, a kristályosodás maximális sebességéhez tartozó hőmérséklet 198 °C, és az olvadékból kristályosodás alsó határhőmérséklete 188 °C. A fenti dinamikus kristályosodás útján a poliészter maximális mértékű kristályosságára 36% adódott ilyen hűtési sebesség mellett. Összefoglalva: e példa eredményei azt jelzik, hogy a fenti alakítási eljárásban formázott poliészteranyag az ennél a hűtési sebességnél lehetséges kristályosodó anyag mennyiségének 97%-át tartalmazza.

5. példa

Az 1. példában ismertetett eljárást ismételtük meg azzal az eltéréssel, hogy a poliészterkompozícióhoz nem adtunk formaválasztó szert. Az anyagból vett 9,4 mg tömegű mintát DSC útján vizsgáltuk, a kapott termogramot a 4. ábrán tüntettük fel. A minta 90 °C-ról 300 °C-ig 20 °C/min sebességgel történő hevítése so-

rán exoterm újrakristályosodás nem volt kimutatható (felső görbe). Ezt az anyagot 300 °C-ról 40 °C/min sebességgel 50 °C-ra hűtve dinamikus kristályosodás ment végbe, amint azt az exoterm kristályosodás jelzi. Az exoterm dinamikus kristályosodás alapján meghatározva az olvadékból kristályosodás felső határhőmérséklete 190 °C, a kristályosodás maximális sebességéhez tartozó hőmérséklet 181 °C, és az olvadékból kristályosodás alsó határhőmérséklete 165 °C volt. Ebben a hűtött mintában az exoterm folyamat alapján a kristályosság mértéke 26%-nak adódott. A fenti alakítási eljárással előállított anyag a 40 °C/min hűtési sebességgel elérhető kristályosság 98%-át mutatja.

6. példa

A következő 12 poli(etilén-tereftalát)-kompozíciót állítottuk elő, amelyek komponenseinek részarányát tömeg% egységben a következőkben tüntetjük fel.

Minta	0,95 dl/g belső viszkozitású PET	Héj/mag típusú adalék	A	B	Egyéb
CTRL	97	–	–	–	3 MRA
T2	87,7	9	–	–	3,3*
T3a	95	–	5	–	
T3b	95	–	–	5	
T3c	90	–	10	–	
T3d	90	–	–	10	
T4a	90	5	5	–	
T4b	90	5	–	5	
T4c	92,5	2,5	5	–	
T4d	92,5	2,5	–	5	
T4e	85	5	10	–	
T4f	85	5	–	10	

*: 125 típusú ébenfa színű színezék.

A: polietilén/metil-akrilát ütőszilárdság-módosító adalék, amely 20 tömeg% akrilát-komonmert tartalmaz, és az ASTM D1238 szabvány szerinti módszerrel mérve folyási mutatószáma 0,5 g/10 min.

B: ugyanaz mint A, azzal az eltéréssel, hogy az ASTM D1238 szabvány szerinti módszerrel mért folyási mutatószáma 2 g/10 min.

MRA: (Mold Release Agent) kis sűrűségű, lineáris formaválasztó szer.

Az egyes gyantákat a 3. példában leírtak szerint állítottuk elő és alakítottuk 0,05 cm vastagságú lemezzé, amelynek kristályossága 29% volt. Az egyes gyanták kezelése azonos volt, így az egyes lemezek gyártási paramétereinek ingadozása az egyes minták között minimális értékű volt.

Az egyes minták ütőszilárdságát 23 °C, 0 °C, –20 °C és –40 °C hőmérsékleten vizsgáltuk DYNATUP típusú dinamikus vizsgálóberendezéssel (Pittsburgh, PA, USA) az ASTM 3763–86 számú szabvány előírásai szerint. E vizsgálatok eredményeit grafikusán mutatjuk be a 12–15. ábrákon.

A 12. ábra a maximális terheléshez tartozó energiát tünteti fel az egyes minták esetén szobahőmérsékleten (fekete hasáb), –20 °C-on (pontozott hasáb) és –40 °C-on (ferdén vonalkázott hasáb) lefolytatott vizsgálat esetén.

A 13. ábra a maximális terheléshez tartozó teljes energiát tünteti fel grafikusán szobahőmérsékleten (fekete hasáb), –20 °C-on (pontozott hasáb) és –40 °C-on (ferdén vonalkázott hasáb) lefolytatott vizsgálat esetén.

A 14. ábrán a maximális terheléshez tartozó teljes energia (fekete hasáb), a minimális terheléshez tartozó teljes energia (ferdén vonalkázott hasáb) és az átlagérték (pontozott hasáb) van feltüntetve az ellenőrző mintákra, valamint a T2 és T3c mintákra vonatkozóan szobahőmérsékleten, illetve –20 °C-on lefolytatott vizsgálat esetén.

A 15. ábrán grafikusán feltüntetve látható a maximális terheléshez tartozóan mért maximális energia (fekete hasáb), a minimális energia (ferdén vonalkázott hasáb) és az átlagos energia (pontozott hasáb) az ellenőrző, valamint a T2 és T3c mintákra vonatkozóan szo-

bahőmérsékleten és $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on végzett vizsgálat esetén.

Amint a 12–15. ábrákból látható, héj/mag típusú módosító adalék és/vagy polialkilén/akrilát kopolimer bevitele a poli(etilén-tereftalát)-ba jelentősen növeli a gyanta ütőszilárdságát, különösen a szobahőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleteken. Ezenkívül látható, hogy a polialkilén/akrilát kopolimer önmagában jelentősen növeli a gyanta ütőszilárdságát ilyen adalékot nem tartalmazó anyaghoz viszonyítva.

7. példa

A találmány szemléltetésére az előzőkben ismertetett eljárást folytattuk le azzal az eltéréssel, hogy csupán eredeti 0, 80 dl/g belső viszkozitású poli(etilén-tereftalát)-ot használtunk további adalékok nélkül. $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fűtési sebességgel lefolytatott DSC-vizsgálat során a termék kimutathatatlan vagy elhanyagolható újrakristályosodási entalpiát mutatott.

8. példa

A találmány további szemléltetése céljából csekély mértékben kristályosodott lemezeket, rudakat vagy pelletet szereztünk be a gyártótól, és azokat hevítés útján olvadt, lényegében amorf gyantává alakítottuk. Az így kapott gyantát adalékokkal vagy adalékok alkalmazása nélkül dolgoztuk fel a fenti példákban ismertetett módon ellenőrzött hűtés és a dinamikus kristályosodáshoz szükséges időtartam körülményei között. A kiindulási anyagként használt poliészterhez képest a kapott anyag javított gázzárási és méretállandósági tulajdonságokat mutat.

9. példa

A találmány további szemléltetésére poliésztergyantát képeztünk, kívánt esetben adalékokkal keverjük, majd gyorsan a kristályosodás alsó határhőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékletre, így az anyag T_g hőmérsékletére hűtjük, ami a kristályosodási reakció termikus befagyasztásához vezet. Ezt az anyagot ezután megolvadt vagy lényegében amorf poliészter előállítására ismételtelen hevítjük, majd az előzőkben ismertetett ellenőrzött hűtési viszonyok és a dinamikus kristályosodáshoz szükséges időtartam körülményei között dolgozzuk fel, ezáltal javított gázzárású és méretállandóságú terméket kapunk.

10. példa

A találmány további szemléltetésére poliésztergyantát állítottunk elő a fenti szabályozott hűtés és a dinamikus kristályosodás optimális idejének megfelelő paramétereivel, úgyhogy maximális kristálynövekedést értünk el. Az ehhez szükséges időparamétereket az előállított anyag újrakristályosodásának DSC-vizsgálata útján határoztuk meg. A poliésztergyantát vagy kompozíciót ezután a formázáshoz alkalmas hőmérsékletre hűtöttük le, és hagyományos formázási eljárással terméket állítottunk elő. Az így kapott termék a hagyományos üvegesítés-sajtolás típusú eljárással kapott poliészterhez viszonyítva javított gázzárási tulajdonságot és méretállandóságot mutatott.

11. példa

Az 1. vagy 3. példában ismertetett módon adalékokkal, így színezékekkel, nukleálószerekkel, ütőszilárdság-módosító adalékokkal és formaválasztó szerrel vagy azok nélkül poliésztergyantát állítottunk elő, majd tárolás és/vagy szállítás céljára környezeti hőmérsékletre hűtöttük. Az így kapott anyagot későbbi időpontban alkalmas formázási hőmérsékletre hevítettük, és élelmiszertartó, így élelmiszertálca vagy szénsavtartalmú ital számára szolgáló palack előállítására használtuk. Az így előállított élelmiszertartó hőhatás, vegyszer és/vagy besugárzás útján sterilizálható, hagyományos és mikrohullámú sütőben magas hőmérsékleteken használható úgy, hogy a hevítés során 6%-nál kisebb zsugorodást szenved el. Ez a példa a találmány szerinti szakaszos eljárás olyan változatát szemlélteti, amikor a formázási eljáráshoz egy második hevítési és hűtési lépést alkalmazunk.

1. összehasonlító példa

Az 1. példában ismertetett eljárást ismételtük meg 0,95 dl/g belső viszkozitású poli(etilén-tereftalát) homopolimert (termékszám: 9506, gyártó cég: Goodyear Tire /and Rubber Co.), 2,5 tömeg% kis sűrűségű lineáris polietilént (NA1) használva, azonban ütőszilárdság-módosító adalék nélkül. A szerszámban lefolytatott ellenőrzött sebességű hűtés helyett azonban az anyagot ebben a példában a poliészter dinamikus kristályosodásának a lehűtés során történő termikus gátlására és ezáltal nagyon kis kristályossági fokú poliészterlemez előállítására $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sebességgel gyorsan lehűtöttük.

Az így kapott anyag 20,6 mg tömegű mintáját DSC útján megvizsgáltuk, a felfűtés során kapott eredményeket az 5. ábra szemlélteti. Az anyagot $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ról $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sebességgel hevítettük. Amint a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti, újrakristályosodással járó nagy exoterm görbéből látható, ez az anyag környezeti hőmérsékleten nagymértékben amorf volt, amint ez az anyag megelőző hűtési folyamata során a dinamikus kristályosodás termikus befagyasztása következtében várható volt. Az újrakristályosodási ΔH és az olvadási ΔH összege alapján számított teljes kristályosság mértéke 1,8%-nak adódott.

Ennek a nagymértékben amorf poliészternek a hevítése során bekövetkező nagyfokú újrakristályosodása következtében az anyag méretállandósága az újrakristályosodásból adódóan csekély. Az 5. ábrán látható exoterm újrakristályosodásból számítva hevítés során ezen anyag (amorf PET) kristályosságának növekedése meghaladja a 27%-ot, ennek alapján hevítés során az anyag lényeges deformációja várható.

2. összehasonlító példa

Az 1. példában ismertetett eljárást ismételtük meg 0,95 dl/g belső viszkozitású PET homopolimerrel (gyártó cég: Goodyear Tire and Rubber Co., termékszám: 9506) és a kompozíció összetömegére vonatkoztatva 2,5 tömeg% NA1 adalékkal, azzal az eltéréssel, hogy a szerszámmal érintkezve csak 16 s időtartamon keresztül hűtöttük az anyagot, amely időtartam ezen anyag dinamikus kristályosodási hőmérséklete szempontjából az optimálisnál rövidebb.

A 6. ábra ezen példa szerinti poliészter 11,6 mg tömegű mintájának 50 °C-ról 300 °C-ig 20 °C/min sebességgel történő hevítésével kapott DSC-termogram. 125 °C és 175 °C között exoterm újrakristályosodás mutatható ki, ami jelzi, hogy ez az anyag ilyen megnövelt hőmérsékleteken az újrakristályosodási folyamat következtében jelentős zsugorodást szenvedne el. A DSC-vizsgálat alapján ennek az anyagnak a teljes kristályosága 26%-nak adódik, ami meghaladja a hevítés során bekövetkező 9%-os újrakristályosodást.

3. összehasonlító példa

Hagyományos PET terméket állítottunk elő az üvegesítés-sajtolás eljárással, majd DSC-vizsgálat útján meghatároztuk a hevítés során bekövetkező újrakristályosodás mértékét. Ezen példa termékének 6,0 mg tömegű mintáját DSC útján vizsgáltuk, ennek során az anyagot 20 °C/min sebességgel hevítettük 50 °C-ról 300 °C-ra. A kapott termogramot a 7. ábra mutatja be. Amint az ábrából látható, jelentős újrakristályosodás volt észlelhető, amint arra a 120 °C és 170 °C között lejátszódó exoterm folyamat utal. Az előző összehasonlító példákhoz hasonlóan az újrakristályosodási folyamat következtében megnövelt hőmérsékleten ez az anyag is jelentős zsugorodást (csekély méretállandóságot) mutatna.

4. összehasonlító példa

Üvegesítés-sajtolás típusú, kétlépéses gyártási eljárással előállított, poli(etilén-tereftalát)-ot tartalmazó további kereskedelmi gyártmányt tanulmányoztunk DSC-vizsgálattal a termékben bekövetkező újrakristályosodás mértékének meghatározására.

A 8. ábra ezen példa szerinti anyag 6,0 mg tömegű mintájával lefolytatott DSC-vizsgálat termogramját tünteti fel. A felső görbe a 25 °C/min sebességgel 50 °C-ról 300 °C-ra hevített minta termogramját szemlélteti. Amint a 120 °C és 140 °C közötti exoterm újrakristályosodásból látható, ez az anyag jelentős újrakristályosodást szenved, és így ezeken a megnövelt hőmérsékleteken újrakristályosodás következtében jelentős mértékű zsugorodás várható.

5. összehasonlító példa

Egy további kereskedelmi poli(etilén-tereftalát) terméket szereztünk be, és DSC-vizsgálat útján meghatároztuk az anyag megnövelt hőmérsékleten újrakristályosodás iránt mutatott hajlamát. A DSC-vizsgálatban kapott termogramokat a 9. ábra mutatja be.

A felső görbe pohár anyagából vett 9,8 mg tömegű minta 50 °C és 300 °C között 20 °C/min sebességgel történő felfűtése során kapott termogramot szemléltet. 115 °C és 160 °C között exoterm újrakristályosodás észlelhető. A felfűtés során kapott termogramból számítva a felfűtés során az anyag kristályos részaránya 4%-ot meghaladó mértékben növekedett.

6. összehasonlító példa

Egy további, kereskedelmi forgalomban kapható poli(etilén-tereftalát) termék 10,2 mg tömegű mintáját

DSC-vizsgálat útján tanulmányoztuk a hevítés során bekövetkező újrakristályosodás szempontjából. A vizsgált termék kétlépéses eljárással készült, ennek során a poliésztert olyan eljárással állították elő, amelynél a kristályosodást hűtés útján termikusan gátolták. A DSC-vizsgálat során kapott termogramot a 10. ábra mutatja be.

A 10. ábra felső görbéje a poliészteranyag 50 °C-ról 340 °C-ra történő 20 °C/min sebességű felfűtéséből származik. 110 °C és 140 °C között exoterm újrakristályosodási reakciót észlelünk, ami arra utal, hogy ez a termék sem méretálló a felmelegítés során bekövetkező újrakristályosodás következtében. A termékben a kristályosság teljes mértéke 17% volt, ebből 11% az újrakristályosodás mértéke, ami azt jelzi, hogy az eredeti termék szobahőmérsékleten vett kristályosága 1,8-szeresére növekedett.

A 10. ábra alsó görbéje ezen példa szerinti anyag 20 °C/min sebességgel 340 °C-ról 20 °C-ra történő hűtése során kapott termogramját mutatja. A vizsgálat során dinamikus kristályosodási reakciót észleltünk. Ezen exoterm reakció alapján a fenti hűtési sebességnél 32% mértékű maximális kristályoságot határoztunk meg, ami arra utal, hogy az eredeti termék az anyag lehetséges kristályos hányadának csupán 1/3-ad részét tartalmazta kristályos alakban.

7. összehasonlító példa

DSC-vizsgálat útján egy további, kereskedelmi forgalomban beszerezhető poliésztert vizsgáltunk meg megnövelt hőmérsékleteken lejátszódó újrakristályosodás szempontjából. A termékből vett 16,4 mg tömegű mintát 20 °C/min sebességgel fűtöttük fel 40 °C-ról 340 °C-ra, az ennek során kapott termogramot a 11. ábra tünteti fel. A többi összehasonlító példához hasonlóan jelentős mértékű újrakristályosodás volt megfigyelhető, amint arról a 120 °C és 155 °C közötti exoterm reakció tanúskodik. A 11. ábra szerint a termék kristályosága a hevítés során 1,5%-kal növekedett.

Szakember számára a megoldás számos egyéb változata is lehetséges anélkül, hogy a találmány oltalmi körétől és szellemétől eltávolodna. Ennek megfelelően a találmány oltalmi köre szempontjából nem a fenti leírás mértékadó, hanem a találmány valamennyi ismérvét magában foglaló, összes megoldásra kiterjedő igénypontosorozat, beleértve az ismérvek szakember számára kínálkozó ekvivalenseit is.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Biaxiális orientáltságtól névlegesen mentes, termoplasztikus, kristályosodó poliészter, amelynek belső viszkozitása 0,65–1,2 dl/g, 23 °C hőmérsékleten 60%-os relatív nedvességtartalmú külső és 100%-os relatív nedvességtartalmú belső tér közötti oxigénátbocsátása 0,2–4,9 cm³ × 0,025 mm/645 cm² × 24 h × bar, differenciálkaloriméterrel 25 °C/min felfűtési sebességnél meghatározott átkristályosodási hője 0 és –8,79 J/g közötti, és –60 °C-ról 200 °C-ra történő hevítés során bekövetkező lineáris méretzsugorodása 0–6%.

2. Az 1. igénypont szerinti termoplasztikus poliészter, amely 1,4-tereftálsavból, annak 1-alkil-észter- vagy 1,4-dialkil-észter-származékából származtatott poliésztert tartalmaz.

3. Az 1. igénypont szerinti termoplasztikus poliészter, amely poliészterként poli(etilén-tereftalát)-ot, poli(propilén-tereftalát)-ot, poli(butilén-tereftalát)-ot, poli(metil-pentén-tereftalát)-ot, poli(etilén-naftalát)-ot, poli(propilén-naftalát)-ot vagy poli(butilén-naftalát)-ot tartalmaz.

4. A 3. igénypont szerinti termoplasztikus poliészter, amely poliészterként poli(etilén-tereftalát) homopolimert és adott esetben adalékként csíráképző szert, összeférhetőséget fokozó adalékot, töltőanyagot, erősítőanyagot, színezéket, termikus stabilizálószer, formaválasztó szert és/vagy szélezési adalékot tartalmaz, ahol a csíráképző szer szerves heterogén csíráképző szer, így szilícium-dioxid, talkum, kalcium-karbonát, gipsz, korom, titán-dioxid, csillám, üvegporsz, finomelosztású fémek, fémek, ionomerek vagy grafit, ahol a fém só nátrium-benzoát és az ionomer etilén-ionomer; vagy homogén szerves csíráképző szer, így kis molekulatömegű poli(etilén-tereftalát) vagy kis molekulatömegű poli(butilén-tereftalát) vagy heterogén szerves csíráképző szer, így poli(etilén-naftalát), poli(etilén-tereftalát), metil-butil-sztirol, etilén/propilén kopolimer, etilén/butilén-kopolimer, etilén/pentén kopolimer vagy poli(metil-pentén);

a színezék korom, titán-dioxid, ftalocianinkek, 135 típusú oldószerörös vagy 64 típusú diszperzsárga;

a termikus stabilizálószer alkilezett helyettesített fenolok, biszfenolok, helyettesített biszfenolok, tiobiszfenolok, polifenolok, polibiszakrilátok, aromás aminok, szerves foszfitek és polifoszfitek vagy kereskedelmi forgalomban kapható termikus stabilizálószer köztül van választva, ahol

az aromás amin primer poliaminok, diaril-aminok, biszdiaril-aminok, alkilezett diaril-aminok, keton-diaril-amin kondenzációtermékek, aldehid-diaril-amin kondenzációtermékek vagy aldehid-iminek köztül van választva, és

a polifenol tetrakis[metilén-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenol)-propionát]-metán vagy 1,3,5-trimetil-2,4,6-trisz(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)-benzol;

a formaválasztó szer 2–6 szénatomos olefinek kopolimerjei vagy homopolimerjei, kis molekulatömegű polimerek, így polietilén, kis molekulatömegű viaszok, cink-sztearát köztül van választva; és

a szélezési adalék 2–6 szénatomos olefinek kopolimerjei vagy homopolimerjei, kis molekulatömegű polimerek, így polietilén, kis molekulatömegű viaszok, cink-sztearát köztül van választva.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti termoplasztikus poliészter, amelynek belső viszkozitása 0,72–1,1 dl/g.

6. Az 1. igénypont szerinti termoplasztikus poliészter, amelynek 23 °C hőmérsékleten 60%-os relatív nedvességtartalmú külső és 100%-os relatív nedvességtartalmú belső tér között meghatározott oxigénátbocsátása 0,2–3 cm³×0,025 mm/645 cm²×24 h×bar, előnyösen

0,2–1 cm³×0,025 mm/645 cm²×24 h×bar, legelőnyösebben 0,2–0,8 cm³×0,025 mm/645 cm²×24 h×bar.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti termoplasztikus poliészter, amelynek lineáris méretzsugorodása 0–5%, előnyösen 0–4%, előnyösebben 0–3%, még előnyösebben 0–2%, legelőnyösebben 0–1%.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti termoplasztikus poliészter, amelynek differenciálkáloriméterrel 25 °C/min felfűtési sebességnél meghatározott átkristályosodási hője 0 és –6,28 J/g közötti, előnyösen 0 és –4,19 J/g közötti értékű.

9. Termoplasztikus kompozíció, amely az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti, biaxiális orientáltságtól névlegesen mentes, kristályosodó poliésztert tartalmaz.

10. Eljárás formázott, biaxiális orientáltságtól névlegesen mentes poliésztergyártmány előállítására, *azzal jellemezve*, hogy az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti poliésztert használunk, ennek során

a) kristályosodó poliésztert olvadási hőmérsékletére vagy azt meghaladó hőmérsékletre hevítve és azon a hőmérsékleten tartva névlegesen amorf, megolvasztott állapotra hozunk;

b) a hevített poliészter hőntartása útján molekuláris feszültségtelenítést végzünk;

c) a megolvasztott poliésztert 5 °C/min és 80 °C/min közötti értékre szabályozott sebességgel lehűtjük;

d) az amorf, megolvasztott poliésztert a maximális sebességű kristályosodáshoz tartozó hőmérsékleten meghaladó hőmérsékleten tartjuk, ennek során a poliésztert olvadékból történő kristályosodási hőmérsékletének legalább alsó határát elérő hőmérsékletű alakítást végző felülettel érintkeztetjük; és

e) a poliészter és az alakítást végző felület közötti érintkezést fenntartva, a kristályos poliésztert 5 °C/min és 80 °C/min közötti értékre szabályozott sebességgel hűtjük, ahol a formázott gyártmány 23 °C hőmérsékleten 60%-os relatív nedvességtartalmú külső és 100%-os relatív nedvességtartalmú belső tér között meghatározott oxigénátbocsátását 0,2–4,9 cm³×0,025 mm/645 cm²×24 h×bar értéken, differenciálkáloriméterrel 25 °C/min felfűtési sebességnél meghatározott átkristályosodási hőjét 0 és –8,79 J/g közötti értéken, –60 °C-ról 200 °C-ra történő hevítés során bekövetkező lineáris méretzsugorodását 0–6% értéken tartjuk.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az a) lépésben a poliésztert az olvadékból kristályosodás felső határhőmérsékletét meghaladó hőmérsékletre hevítjük.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az a) lépésben a poliésztert 260 °C és 305 °C közötti hőmérsékletre hevítjük.

13. A 10–12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a d) lépésben az érintkező felületet a poliészterolvadékból történő, legnagyobb sebességű kristályosodásához tartozó hőmérsékleten tartjuk.

14. A 10–13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a d) lépésben alakítófelületként öntőforma felületét használjuk.

15. A 10–14. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az e) lépésben az alakítófelület és a poliésztert 20 s és 5 min, előnyösen 20 s és 3 min, előnyösebben 20 s és 1 min, legelőnyösebben 20 s és 40 s közötti időtartamig érintkeztetjük.

16. A 10–15. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az e) lépésben a gyártmány differenciálkáloriméterrel meghatározott átkristályosodási hőjét 0 és $-6,28$ J/g, előnyösen 0 és $-4,19$ J/g közötti értéken tartjuk.

17. A 10–16. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a poliésztert 10 °C/min és 50 °C/min közötti, előnyösen 15 °C/min és 25 °C/min közötti sebességgel hűtjük.

18. A 10–17. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az e) lépésben sütőben és mikrohullámú sütőben legalább 200 °C hőmérsékletig alkalmazható formázott gyártmányt, sütőben vagy mikrohullámú sütőben használható vagy autoklavozás, besugárzás vagy 200 °C-ig terjedő hőmérséklet hatása útján végzett sterilizálásra alkalmas élelmiszertartót, étel- vagy italtartályt, fagyasztottétel-tartót, tálcát, dobozt, tasakot, palackot, tartályt vagy poharat alakítunk ki.

19. Poliésztergyártmány, *azzal jellemezve*, hogy az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti kristályosodó poliésztert vagy termoplasztikus kompozíciót tartalmaz.

20. Poliésztergyártmány, *azzal jellemezve*, hogy a 10–18. igénypontok bármelyike szerint előállított, 23 °C hőmérsékleten 60%-os relatív nedvességtartalmú külső és 100%-os relatív nedvességtartalmú belső tér között $0,2-4,9$ cm³ × $0,025$ mm/645 cm² × 24 h × bar értékű oxigénátbocsátású és differenciálkáloriméterrel 25 °C/min felfűtési sebességnél meghatározva 0 és $-8,79$ J/g közötti átkristályosodási hőjű és -60 °C-ról 200 °C-ra történő hevítés során 0–6% lineáris méretzsugorodású poliésztert tartalmaz.

21. Eljárás biaxiális orientáltságtól névlegesen mentes, kristályos poliésztergyanta előállítására, amely gyanta oxigénátbocsátása 23 °C hőmérsékleten 60%-os relatív nedvességtartalmú külső és 100%-os relatív nedvességtartalmú belső tér között meghatározva $0,2-4,9$ cm³ × $0,025$ mm/645 cm² × 24 h × bar értékű, *azzal jellemezve*, hogy

a) kristályosodó poliésztergyantát biztosítunk;

b) az a) lépés szerinti gyantát hevítés és molekuláris feszültségtelenítés útján amorf, megolvasztott gyantává alakítjuk; és

c) a b) lépésben kapott gyantát 5 °C/min és 80 °C/min közötti sebességgel hűtve a biaxiális orientáltságtól névlegesen mentes, kristályos poliésztergyanta 25 °C/min felfűtési sebességnél meghatározott átkristályosodási hőjét 0 és $-8,79$ J/g közötti értéken tartjuk.

22. A 21. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az a) lépésben a kristályosodó poliésztergyantát az olvadékból kristályosodás alsó határhőmérsékletén tartjuk.

23. A 21. vagy 22. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az a) lépésben a poliésztergyantát az olvadékból kristályosodás alsó határhőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékleten tartjuk.

24. A 21–23. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az a) lépésben a kristályosodó poliésztergyantát átmeneti üvegesedési hőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékleten tartjuk.

25. A 21–24. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az a) lépésben a kristályosodó poliésztergyantát környezeti hőmérsékleten tartjuk.

26. A 21–25. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a c) lépésben a kristályosodó poliésztergyantát legalább az olvadékból kristályosodás alsó határhőmérsékletére hűtjük.

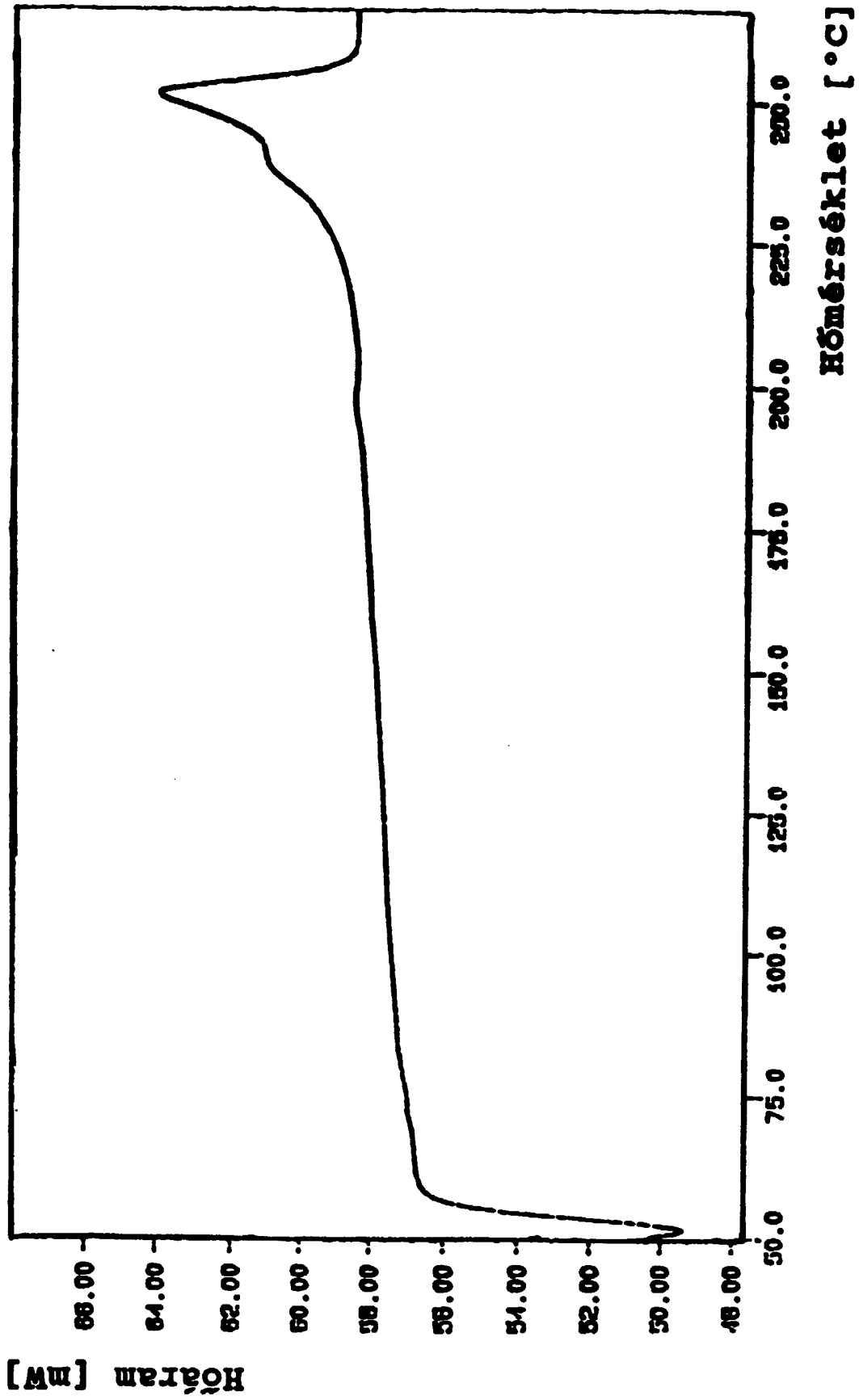
27. A 21–26. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a c) lépésben a kristályosodó poliésztergyantát legfeljebb az olvadékból legnagyobb sebességű kristályosodáshoz tartozó hőmérsékletére hűtjük.

28. A 21–27. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a c) lépésben a kristályosodó poliésztergyantát az olvadékból legnagyobb sebességű kristályosodáshoz tartozó hőmérsékletre hűtjük.

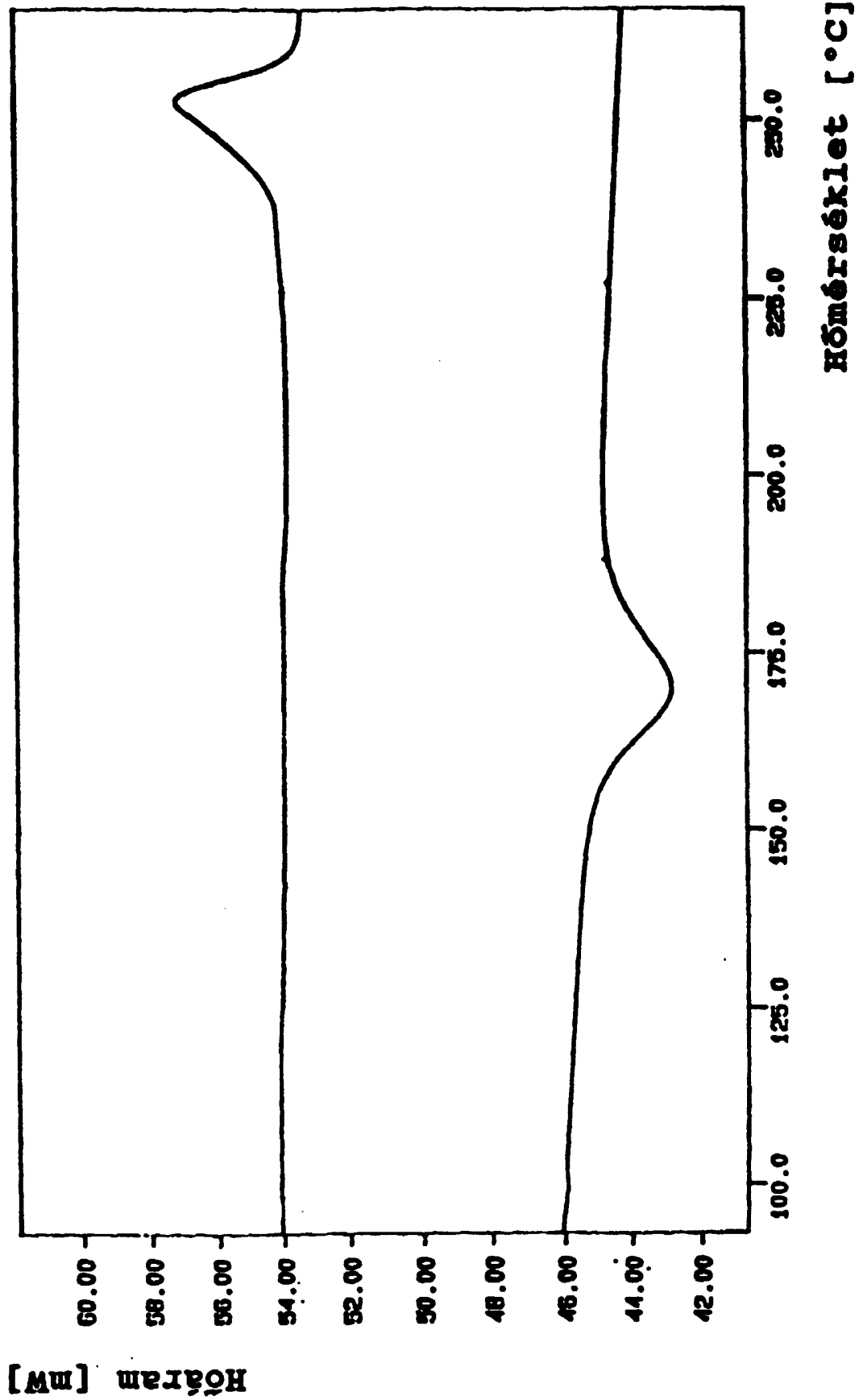
29. A 21. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a 17. igénypont szerinti hűtési sebességet használjuk.

30. Kristályos poliésztergyanta, amely a 21–29. igénypontok bármelyike szerint előállított, 23 °C hőmérsékleten 60%-os relatív nedvességtartalmú külső és 100%-os relatív nedvességtartalmú belső tér között $0,2-4,9$ cm³ × $0,025$ mm/645 cm² × 24 h × bar értékű oxigénátbocsátású, differenciálkáloriméterrel 25 °C/min felfűtési sebességnél meghatározva 0 és $-8,79$ J/g közötti átkristályosodási hőjű és -60 °C-ról 200 °C-ra történő hevítés során 0–6% lineáris méretzsugorodású poliésztert tartalmaz.

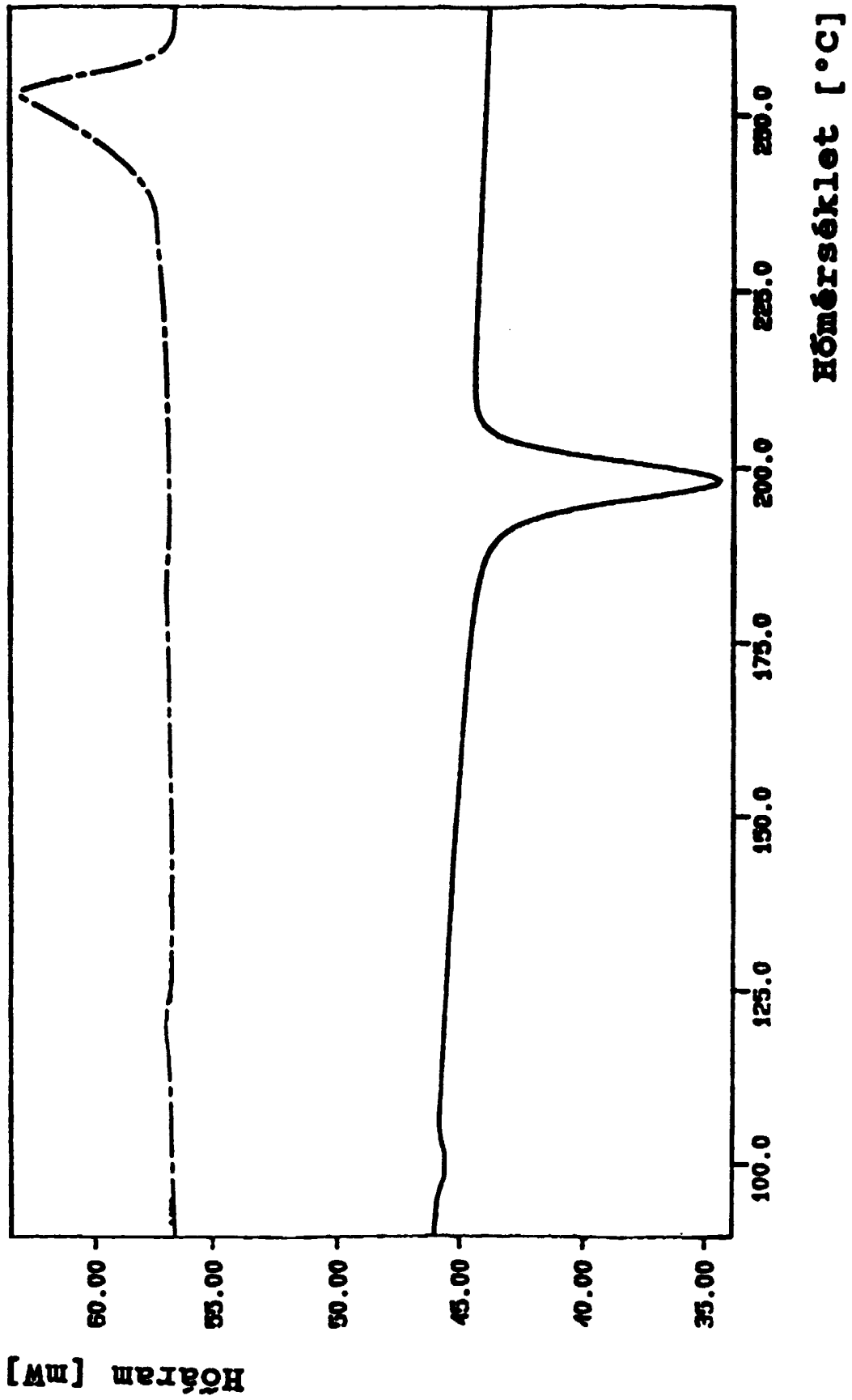
31. Poliésztergyártmány, amely a 30. igénypont szerinti kristályos poliésztergyantából van előállítva.



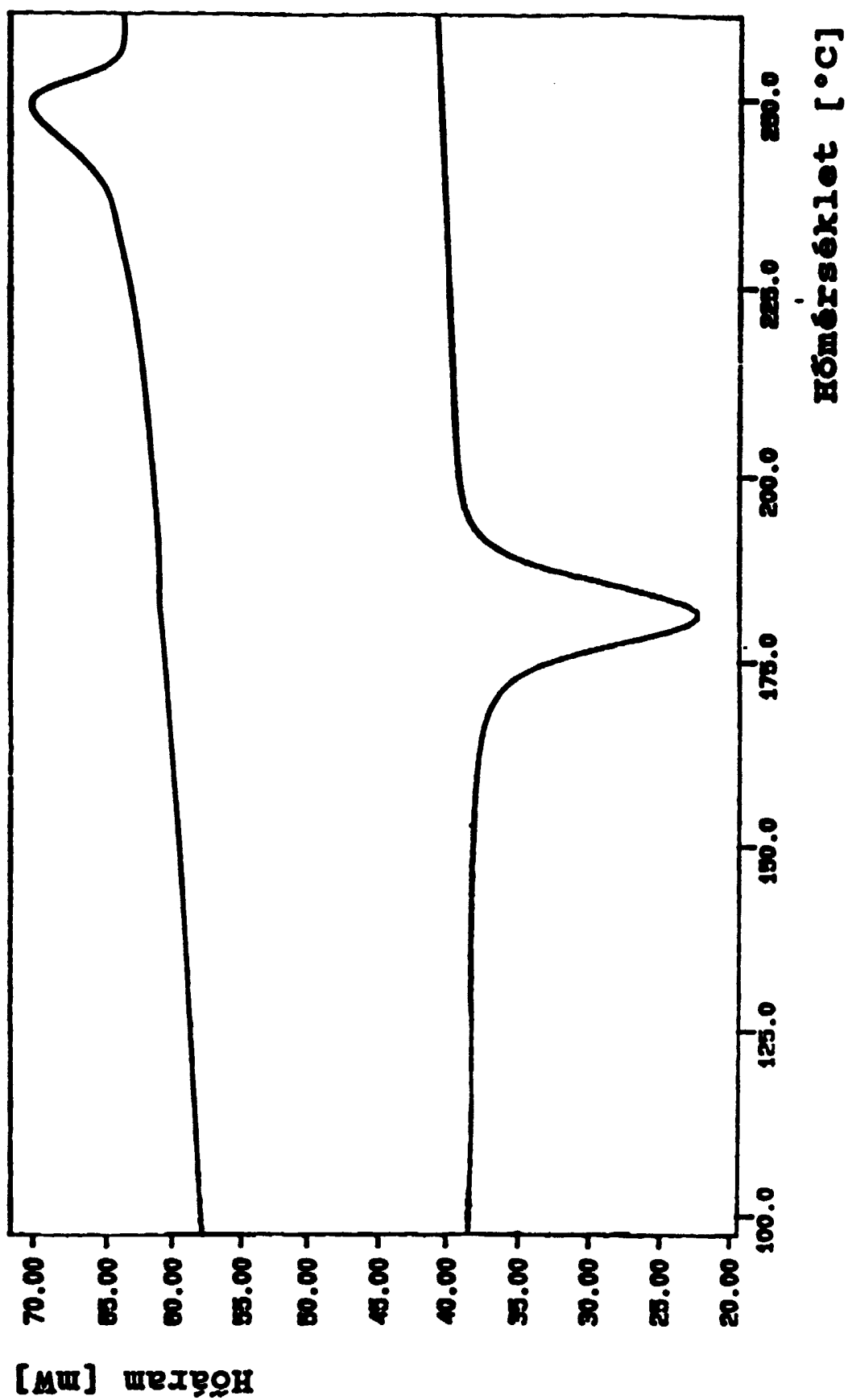
1. ábra



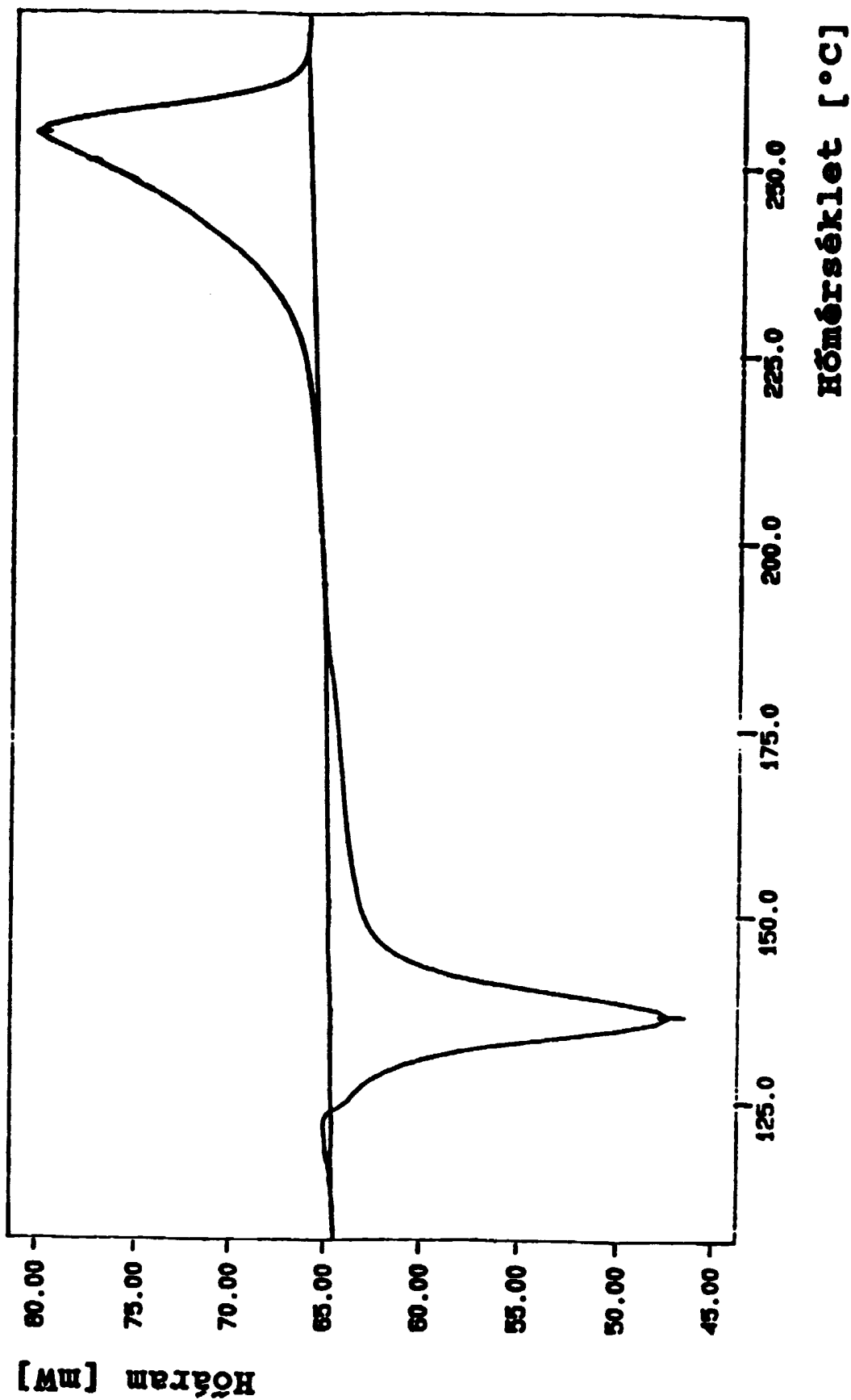
2. ábra



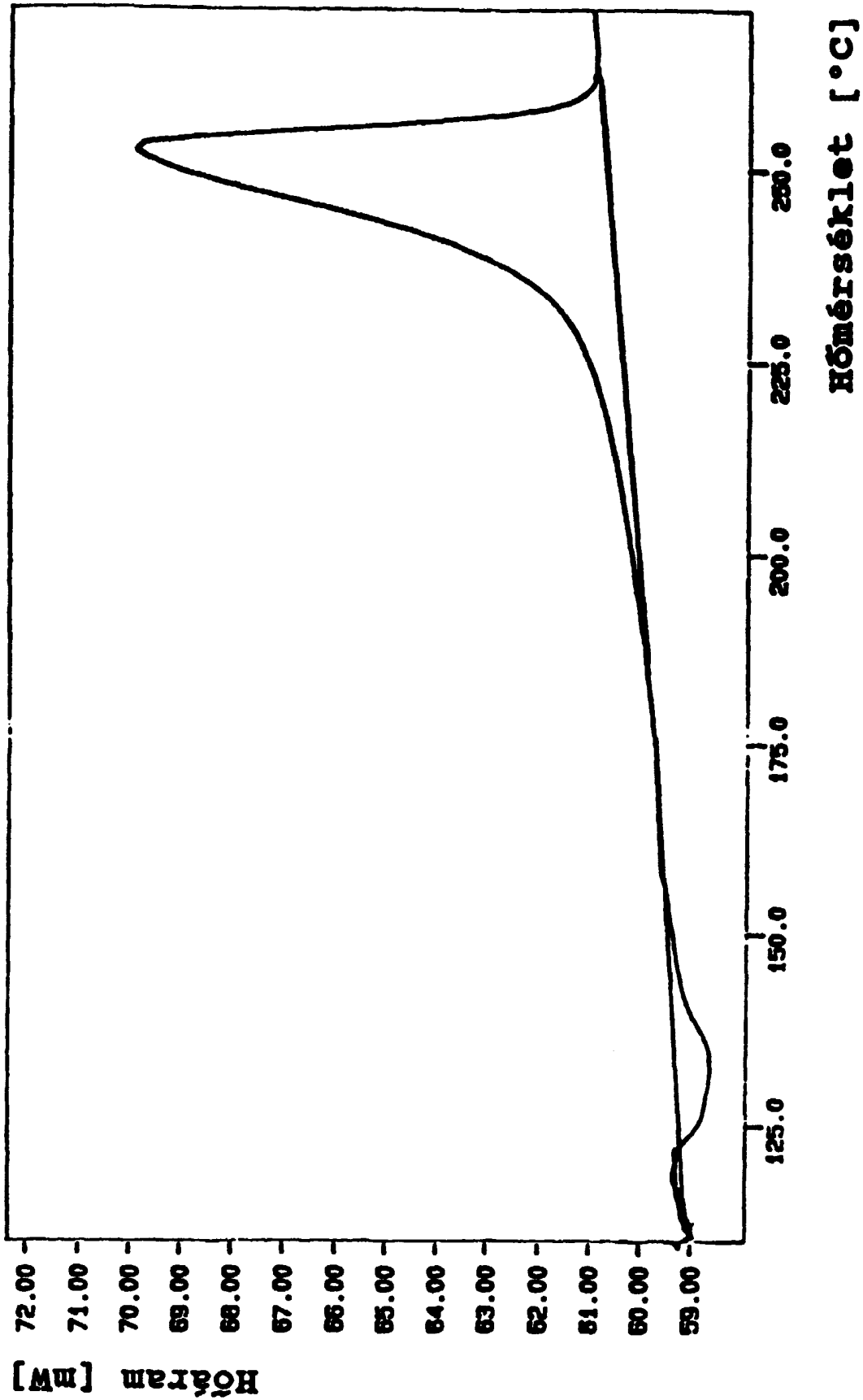
3. ábra



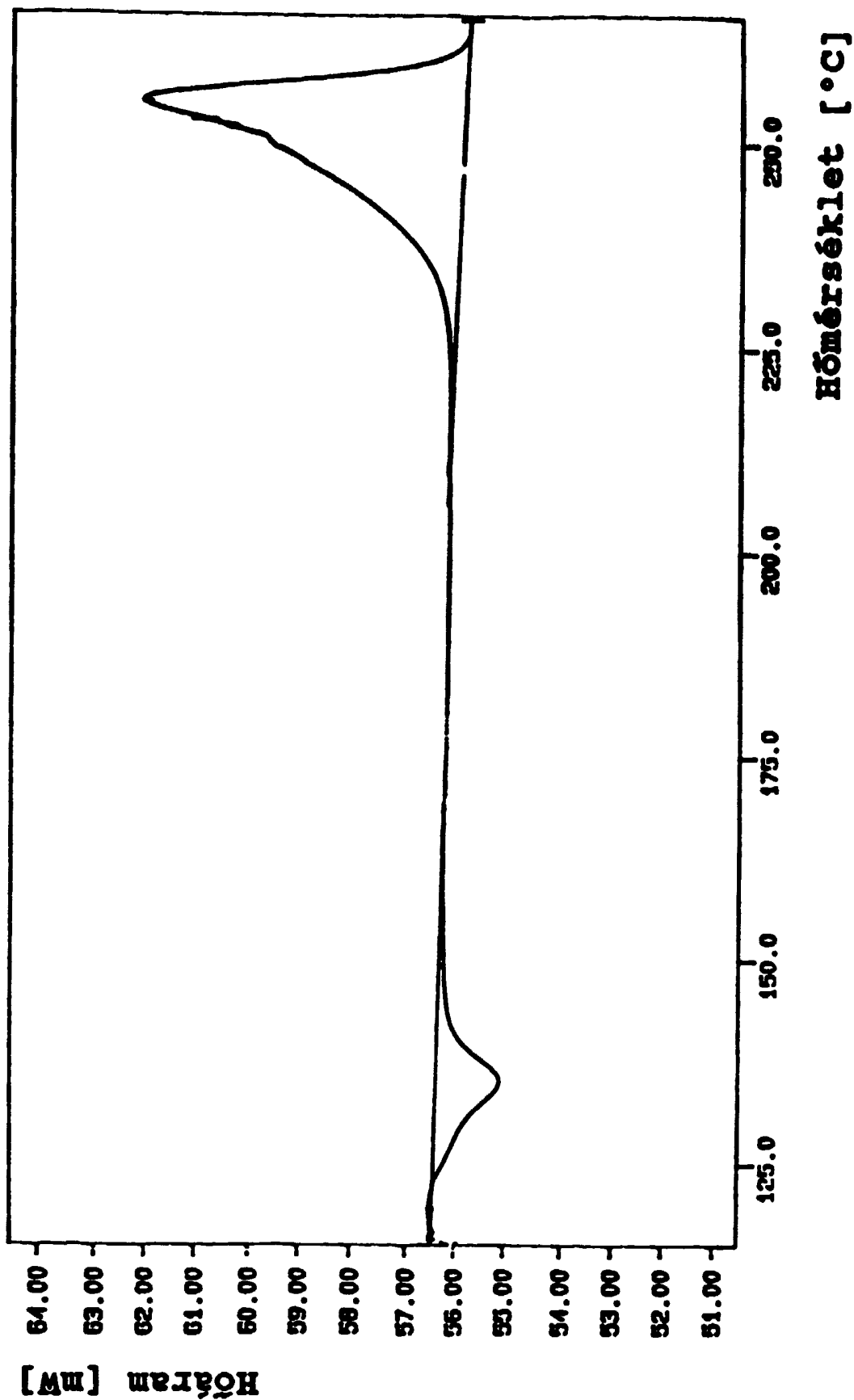
4. ábra



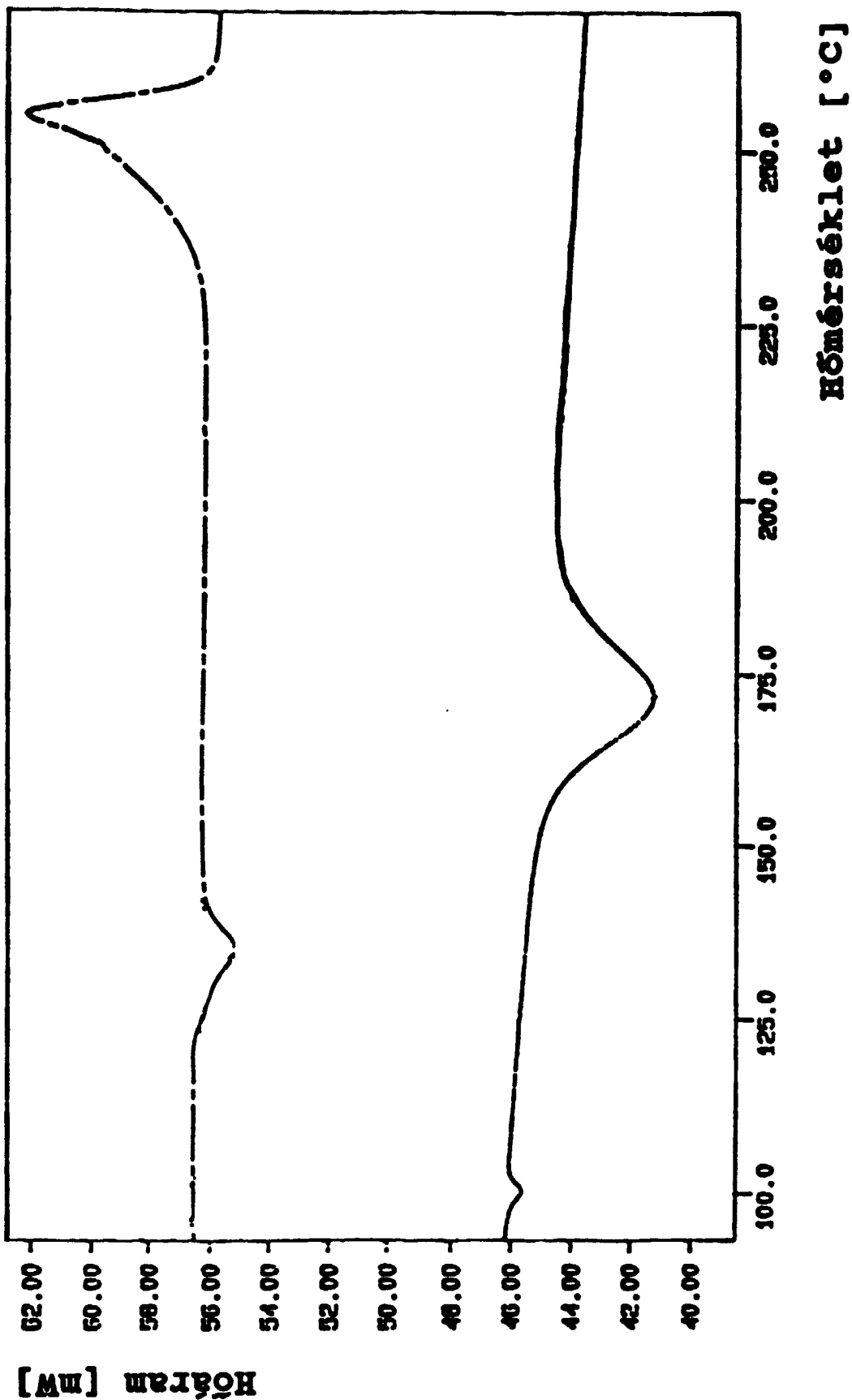
5. ábra



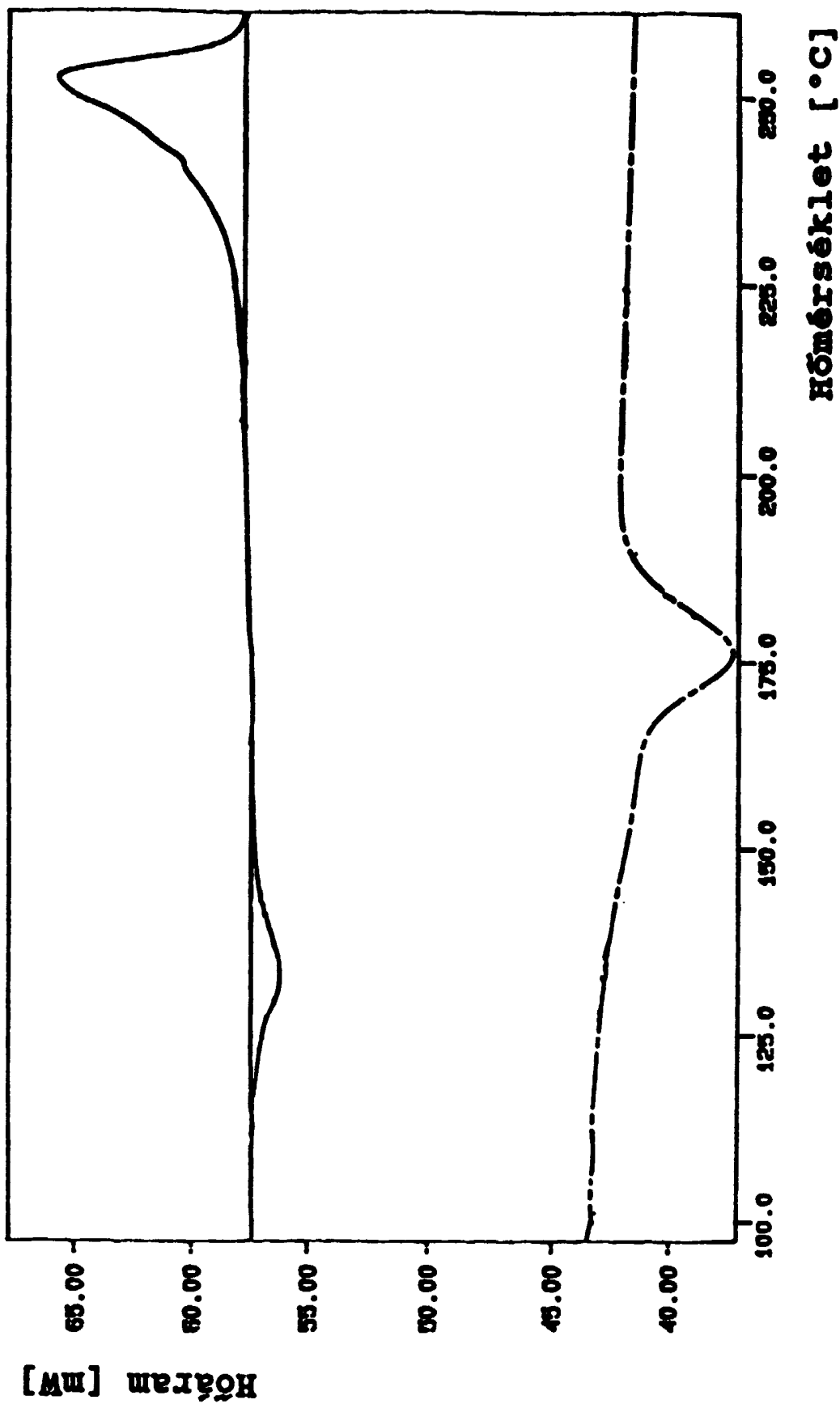
6. ábra



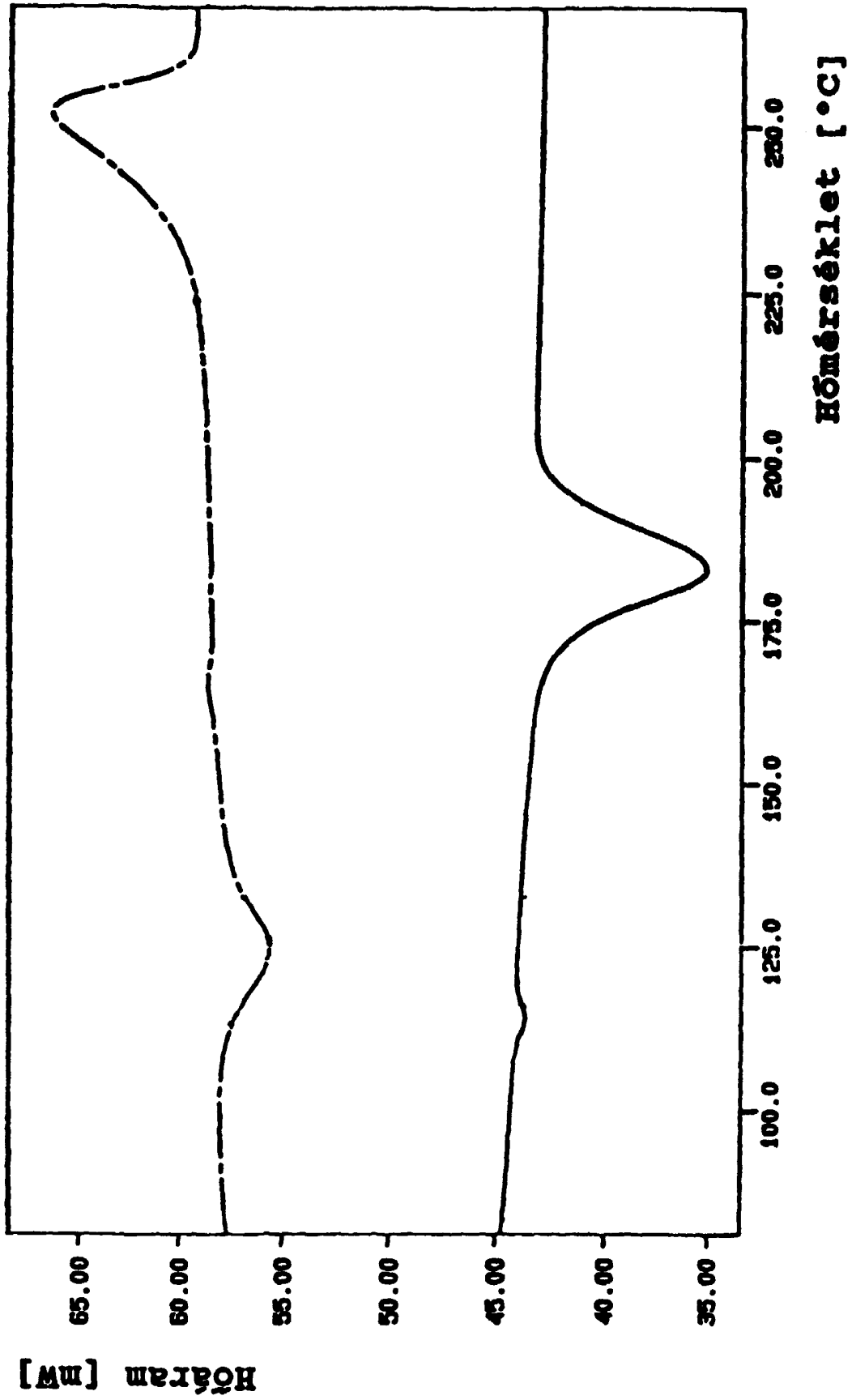
7. ábra



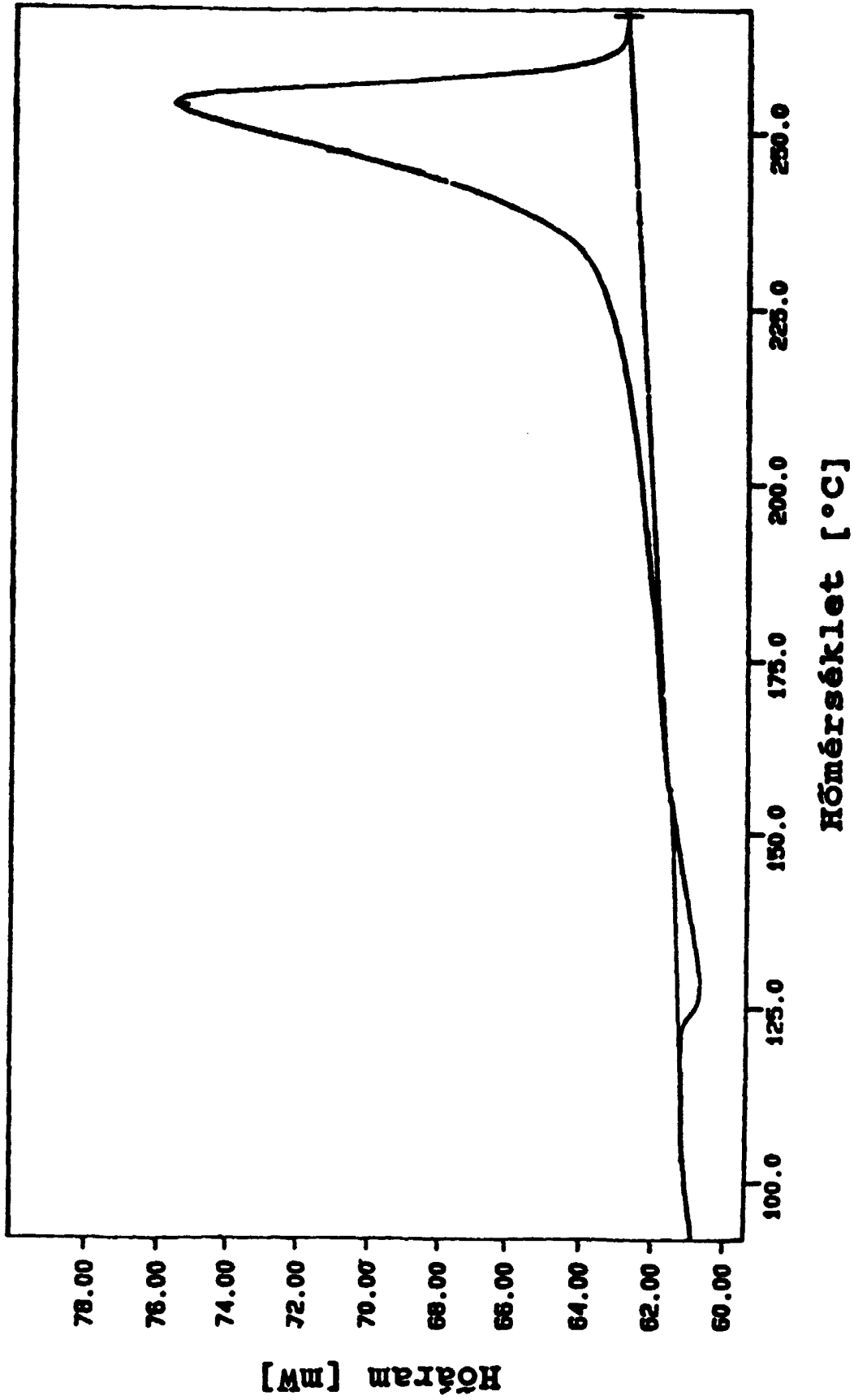
8. ábra



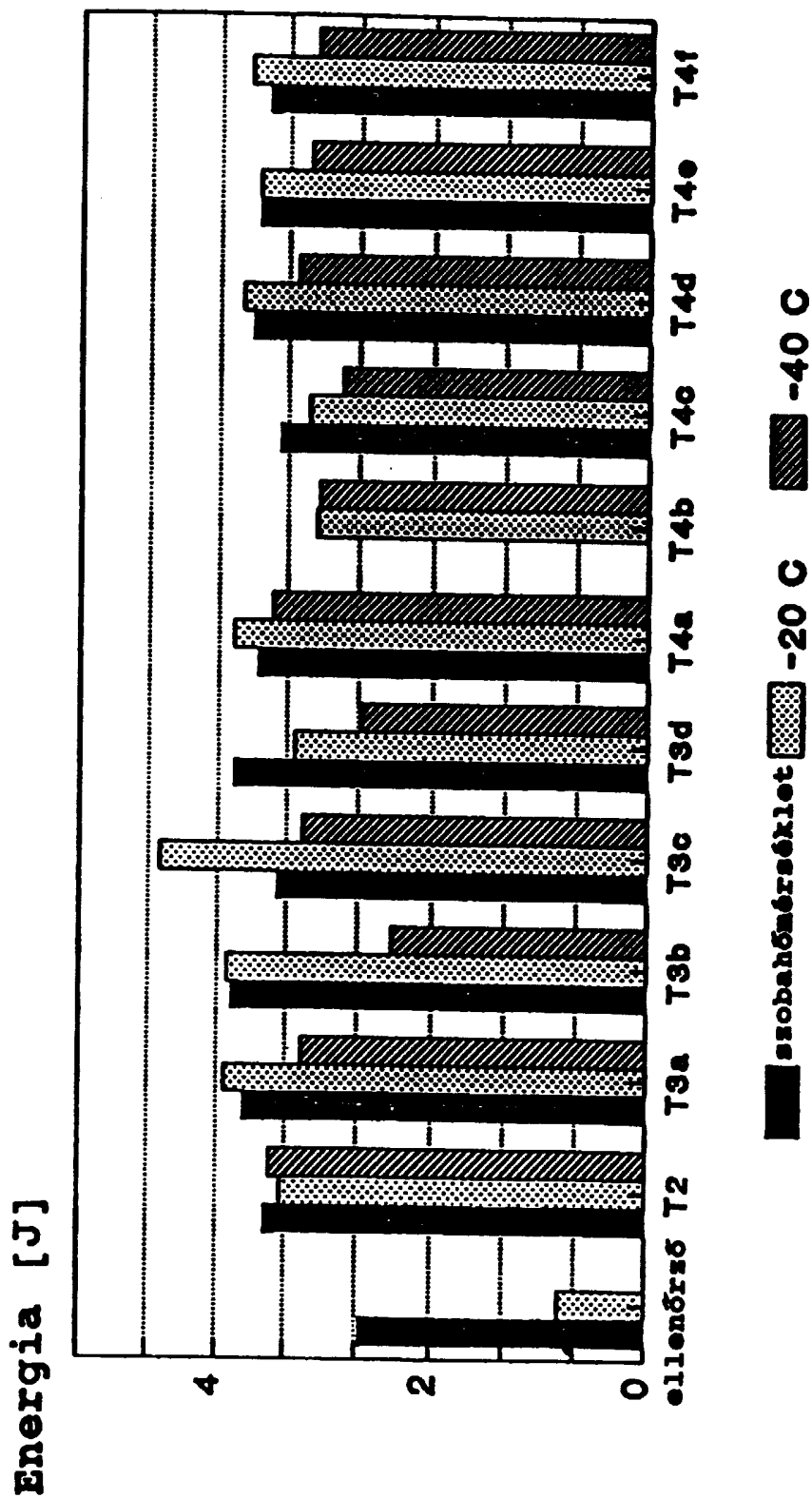
9. ábra



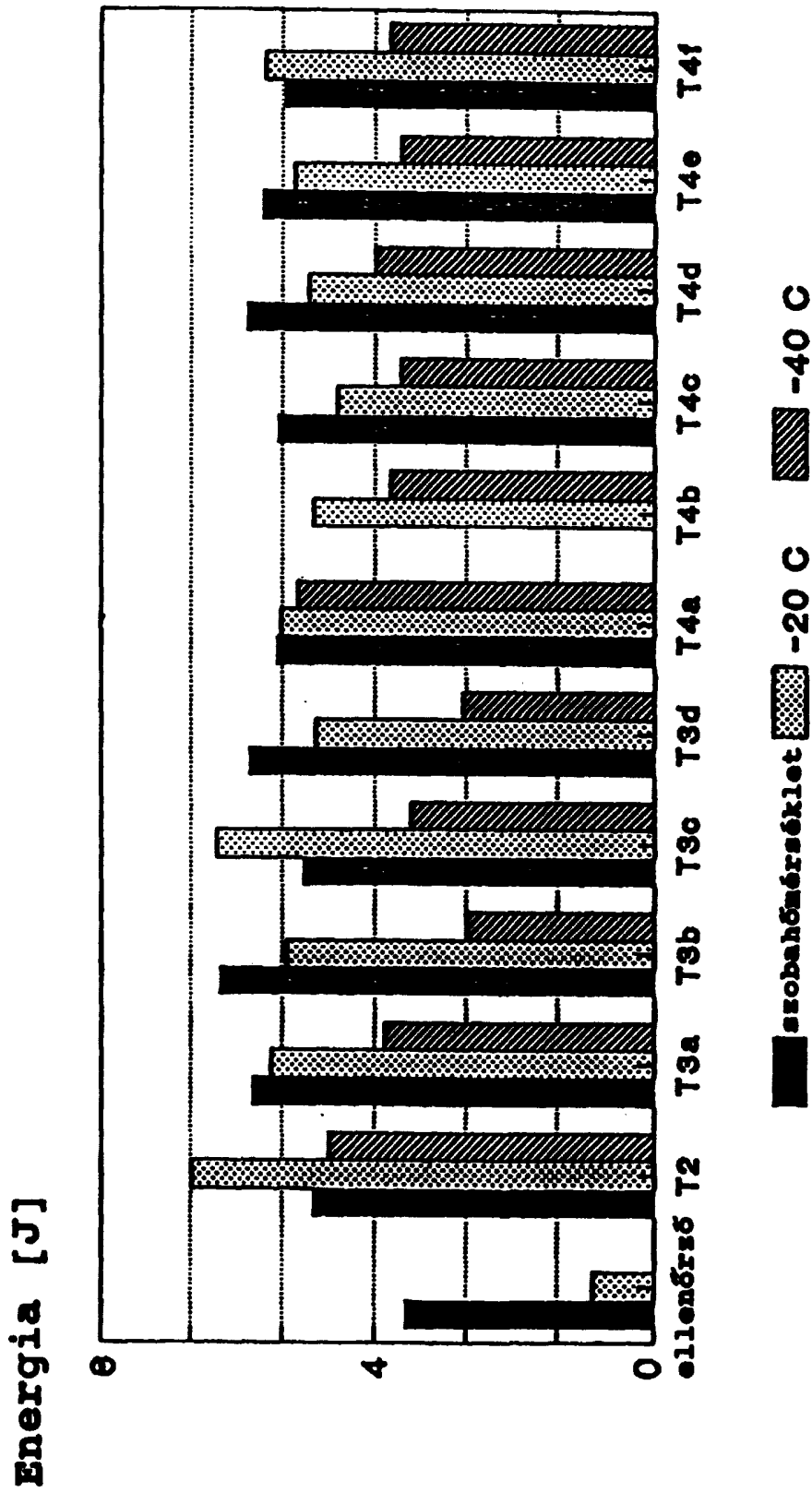
10. ábra



11. ábra

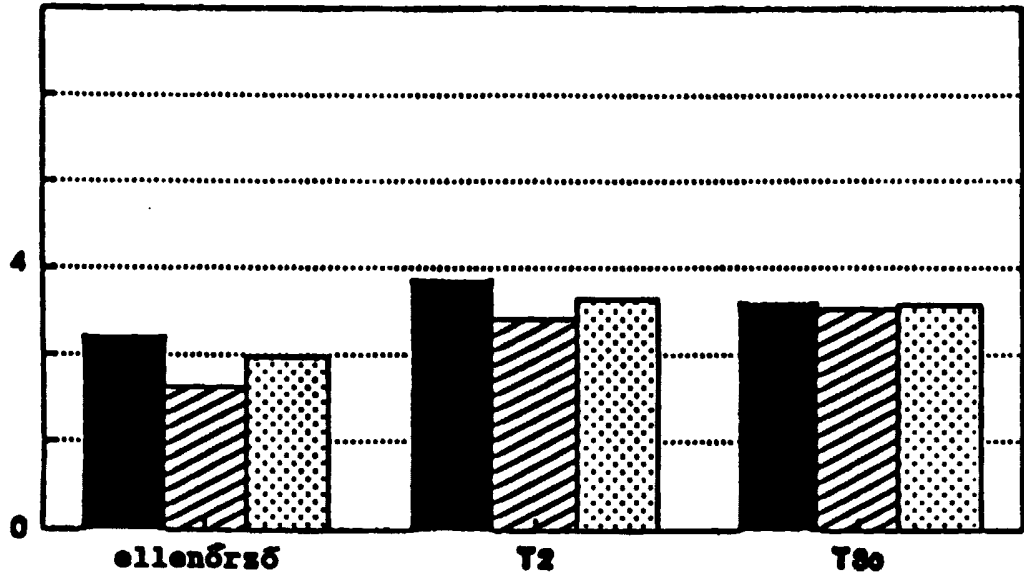


12. ábra



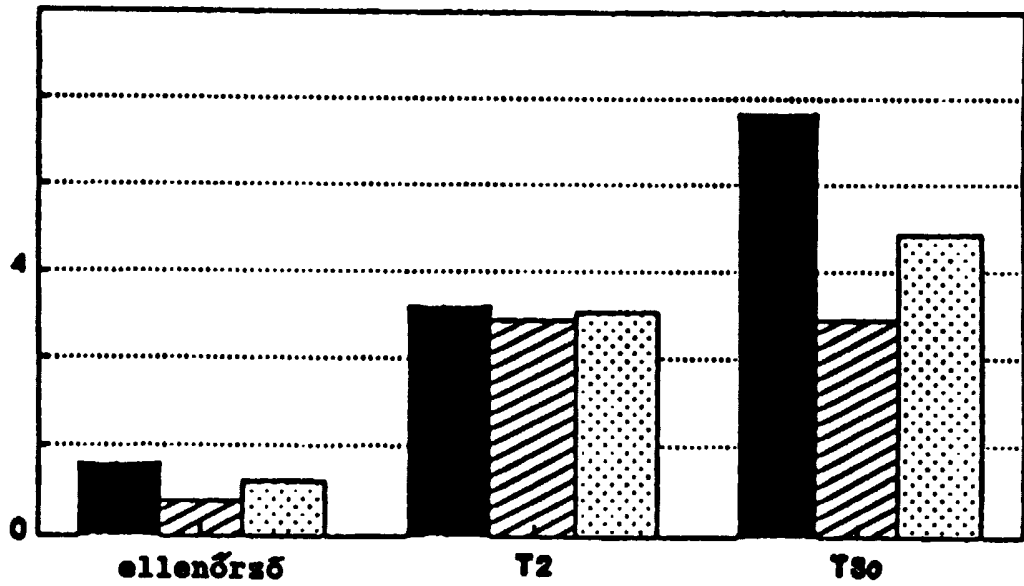
13. ábra

Energia [J] **Ütővizsgálat szobahőmérsékleten**



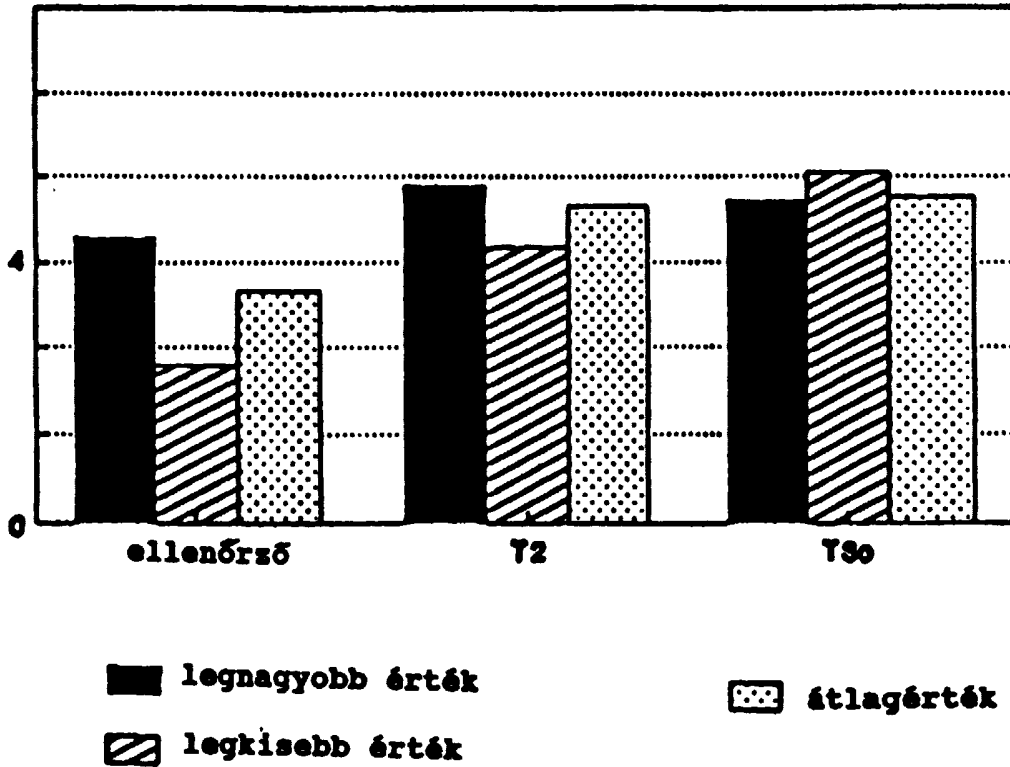
■ legnagyobb érték ▨ átlagérték
▩ legkisebb érték

Energia [J] **Ütővizsgálat -20 °C-on**

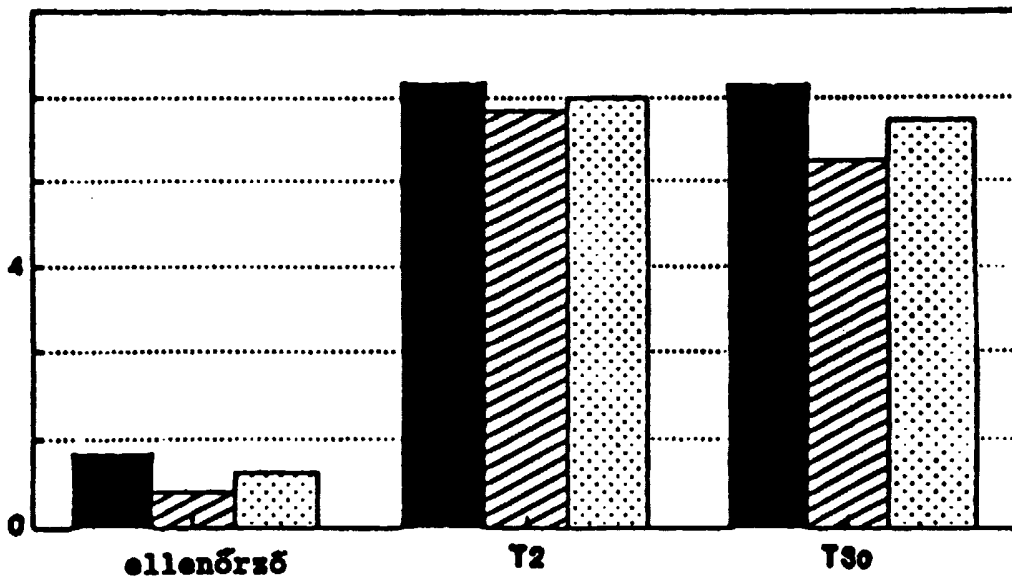


14. ábra

Energia [J] Ütővizsgálat szobahőmérsékleten



Energia [J] Ütővizsgálat -20 °C-on



15. ábra