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

(10) **DE 603 11 437 T2** 2007.10.31

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 485 423 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 11 437.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NL03/00191**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 713 090.3**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/078502**
(86) PCT-Anmeldetag: **14.03.2003**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **25.09.2003**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.12.2004**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **24.01.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.10.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C08G 63/80*** (2006.01)
C08G 69/44 (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
02076085 20.03.2002 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, NL

(73) Patentinhaber:
Stichting Dutch Polymer Institute, Eindhoven, NL

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
AGARWAL, Shanker, Uday, NL-5612 DT Eindhoven, NL; DE WIT, Gerrit, NL-4641 RX Ossendrecht, NL

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MODIFIZIERTEM THERMOPLASTISCHEM POLYESTER**

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

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten thermoplastischen Polyesters durch Umsetzung eines Polyesters mit einer stickstoffhaltigen Verbindung.

[0002] Ein derartiges Verfahren ist aus einem in Polymer Eng. Sci., 41(3), S. 466–474 (2001), veröffentlichten Artikel bekannt. Gemäß dieser Veröffentlichung können Polyalkylenterephthalate, insbesondere Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT) durch In-Berührung-Bringen des Polyesters in der Schmelzephase, beispielsweise bei der Extrusion, mit einem Bisesterdiamid, wie N,N'-Bis(p-carbomethoxybenzoyl)ethandiamin (T2T) oder N,N'-Bis(p-carbomethoxybenzoyl)butandiamin (T4T) modifiziert werden. Da die Modifizierung in der Schmelzephase zu einer erheblichen Senkung der Viskosität des Polyesters führen kann, ist möglicherweise eine anschließende Nachkondensation in festem Zustand, die häufig mit SSP (solid state polymerisation) abgekürzt wird, erforderlich, um die Viskosität auf ein gewünschtes Niveau zurückzubringen. Die zitierte Veröffentlichung zeigt ferner, daß mit 0,1 oder 1,0 Mol-% T2T modifiziertes PET ein anderes Kristallisationsverhalten aufweist; d.h. es kristallisiert beim Abkühlen aus der Schmelze schneller als unmodifiziertes PET. Als Erklärung wird angegeben, daß bei der Extrusion über eine Umesterungsreaktion ein Polyesteramid-Copolymer gebildet wird. Es wird angenommen, daß sich die resultierenden Diamid-Einheiten in der Polyesteramid-Polymerkette in der Schmelzephase über die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen selbst organisieren und als Keimbildner für die Kristallisation des Polymers beim Abkühlen fungieren.

[0003] Polyethylenterephthalat ist kommerziell ein sehr wichtiger thermoplastischer Polyester und findet breite Anwendung in Fasern, Folien und Behältern. Polyalkylenterephthalate, wie PET, werden im allgemeinen nach einem Polymerisationsverfahren hergestellt, bei dem man zunächst ein Alkylendiol und Terephthalsäure oder ein esterbildendes Derivat davon in der Schmelzephase zu einem Prepolymer polykondensiert und danach durch ein Nachkondensationsverfahren im festen Zustand die Molmasse des Polymers und somit die Viskosität auf ein gewünschtes Niveau erhöht. PET hat eine Glasübergangstemperatur (T_g) von etwa 80°C und einen Schmelzpunkt (T_m) von etwa 250°C und kristallisiert beim Abkühlen aus der Schmelze verhältnismäßig langsam, kristallisiert aber im allgemeinen nach molekularer Orientierung schnell. Diese Eigenschaften werden bei den oben aufgeführten Anwendungen vorteilhafterweise benutzt. Die Verwendung von PET als technischer Kunststoff ist jedoch ziemlich beschränkt, da seine niedrige Kristallisationsgeschwindigkeit eine effiziente Verarbeitung, z.B. durch Spritzgußtechniken, erschwert. Zur Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit von wie bei der Herstellung anfallendem PET wurde über den Zusatz von verschiedenen Keimbildnern, wie Mineralteilchen oder Metallcarboxylaten, berichtet. Alternativ dazu hat sich gezeigt, daß die Einführung spezieller Diamid-Einheiten in die Polymerkette, d.h. die Herstellung von Polyesteramid-Copolymeren, zu einer Modifizierung des kristallisationsverhaltens führt. Derartige Amid-Einheiten können durch Copolymerisation von geeigneten Monomeren, wie u.a. in der EP 729,994 A1 beschrieben, oder durch Umsetzen eines Polyesters mit Bisesterdiamiden in der Schmelzephase, wie oben erwähnt, eingeführt werden.

[0004] Nachteilig ist bei dem aus dem oben zitierten Artikel bekannten Verfahren, daß die Bisesterdiamide zuerst synthetisiert werden müssen und auf die Modifizierung in der Schmelzephase im allgemeinen wieder ein SSP-Schritt folgen muß, so daß dieses Verfahren für die Modifizierung von vorgeformten Teilchen aus thermoplastischem Polyester oder zur Anwendung in einem bestehenden Verfahren zur Herstellung von thermoplastischem Polyester weniger geeignet ist.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines modifizierten thermoplastischen Polyesters, z.B. mit anderem Kristallisationsverhalten als der unmodifizierte thermoplastische Polyester, das weniger komplex ist als das bekannte Verfahren und flexibel auf ein bestehendes Polymerisationsverfahren angewandt werden kann.

[0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein verfahren, bei dem man

(a) den thermoplastischen Polyester im festen Zustand bei einer Temperatur T(a) zwischen Raumtemperatur und dem Schmelzpunkt T_m des thermoplastischen Polyesters über einen Zeitraum von mindestens 1 s mit einer mindestens eine Aminoverbindung der Formel $H_2N\text{-}R\text{-}(X)_n$, worin n für eine ganze Zahl ≥ 0 steht, R für einen linearen, verzweigten oder cylcoaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1–24 C-Atomen und gegebenenfalls Heteroatomen steht, X für $\text{-}NH_2$ oder eine andere gegenüber dem thermoplastischen Polyester reaktive Gruppe steht, enthaltenden Inertgasatmosphäre in Berührung bringt;

(b) den in Schritt (a) erhaltenen thermoplastischen Polyester über einen Zeitraum von bis zu 10 Stunden auf eine Temperatur T (b) zwischen T (a) und T_m erhitzt;

(c) den in Schritt (b) erhaltenen thermoplastischen Polyester über einen Zeitraum von bis zu 100 Stunden bei einer Temperatur T (c) zwischen (T_m-50) und T_m in festem Zustand polymerisiert,

wobei T(a) < T(b) < T(c).

[0007] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man auf relativ einfache Art und Weise einen modifizierten thermoplastischen Polyester herstellen. Der modifizierte thermoplastische Polyester zeigt ein Kristallisationsverhalten, das sich von dem Kristallisationsverhalten eines unmoddifizierten thermoplastischen Polyesters unterscheidet. Das erfindungsgemäße Verfahren kann leicht in einem bestehenden Polyesterpolymerisationsverfahren angewandt werden, so daß neben dem unmodifizierten thermoplastischen Polyester gewünschtenfalls aus dem gleichen Prepolymer, beispielsweise einem bestehenden PET mit Flaschen- oder Faserqualität, ein modifizierter thermoplastischer Polyester hergestellt werden kann.

[0008] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß Eigenschaften wie das Kristallisationsverhalten nach Maß eingestellt werden können. Je nach Art der verwendeten Aminoverbindung kann ein modifizierter thermoplastischer Polyester mit höherer oder niedrigerer Kristallisationsgeschwindigkeit hergestellt werden, wohingegen die verwendete Menge der Aminoverbindung den Grad der (Kristallisations-) Modifizierung beeinflußt. Ein weiterer Vrteil besteht darin, daß je nach Art und Zahl der funktionellen Gruppen der verwendeten Aminoverbindung auch andere Eigenschaften des thermoplastischen Polyesters modifiziert werden können, wie sein rheologisches Verhalten oder seine Anfärbbarkeit.

[0009] Unter einer Inertatmosphäre ist eine Atmosphäre zu verstehen, die nicht mit dem thermoplastischen Polyester reagiert oder diesen anderweitig negativ beeinfluße und die Reaktion der Aminoverbindung mit dem thermoplastischen Polyester nicht stört. Ein geeignetes Beispiel für eine derartige Atmosphäre, die vorzugsweise sauerstofffrei ist, ist Stickstoffgas.

[0010] In JP 00 119,391 A wird ein Verfahren zur Herstellung von Poly(ethylenterephthalat-co-ethylenterephthalamid) mit 5–50 Mol-% Amid-Einheiten durch Umsetzung von Polyethylenterephthalat mit Ethylendiamin in einem speziellen Lösungsmittelsystem gefolgt von Abtrennung und Gewinnung des Reaktionsprodukts und anschließender Polykondensation, z.B. SSP, beschrieben. Die resultierenden Polyesteramid-Copolymere zeigen eine höhere Temperaturbeständigkeit, d.h. eine höhere Glasübergangstemperatur, als der Ausgangspolyester, aber ziemlich unbeeinflußte Schmelz- und Zersetzungstemperaturen. Diese Veröffentlichung beschreibt das In-Berührung-Bringen eines thermoplastischen Polyesters mit einer Aminoverbindung, schreibt aber eindeutig vor, daß ein derartiges In-Berührung-Bringen in einer speziellen Lösungsmittelphase über längere Zeiträume zur Bewirkung einer chemischen Modifizierung durchzuführen ist. Außerdem wird das Kristallisationsverhalten der erhaltenen Copolymere nicht angesprochen.

[0011] In WO 00 49,065 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung eines weitgehend katalysatorfreien hochmolekularen thermoplastischen Polyesters beschrieben, bei dem man ein als Katalysator für die Polykondensation fungierendes flüchtiges Behandlungsmittel während der Festphasenpolymerisation zu einem thermoplastischen Polyester gibt und anschließend wieder entfernt. Wenngleich in einer Liste anderer flüchtiger Behandlungsmittel, die dem thermoplastischen Polyester über ein derartiges Verfahren zugesetzt werden können, ein Comonomer erwähnt wird, finden sich keinerlei Angaben zur Verwendung einer Aminoverbindung, geschweige denn zur Modifizierung des Kristallisationsverhaltens des so erhaltenen modifizierten thermoplastischen Polyesters auf diese Weise.

[0012] In der US-PS 4,590,259 wird ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen thermoplastischen Polyestern mit verringertem Anteil an Säureendgruppen durch In-Berührung-Bringen eines thermoplastischen Polyesters mit bestimmter Teilchengröße im festen Zustand mit einer Mischung aus einem Inertgas und einem aliphatischen Diol gefolgt von Festphasenpolymerisation beschrieben. In dieser Veröffentlichung wird jedoch weder gelehrt noch nahegelegt, daß auch eine Aminoverbindung zur Modifizierung des thermoplastischen Polyesters unter ähnlichen Bedingungen, z.B. zur Modifizierung des Kristallisationsverhaltens des thermoplastischen Polyesters, verwendet werden kann.

[0013] Utika et al. beschreiben im Jounal of the Osaka Research Institute of Technology, Bd. 37(3), 1986 (Aminolysis reaction of polyethylene terephthalate fabrics with ethylene diamine vapor) ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten thermoplastischen Polyesters durch Zugabe von Wasser zur Bewirkung einer Hydrolysereaktion, wodurch eine zusätzliche Senkung des Molekulargewichts erhalten wird. Eine konsekutive Festphasenpolymerisation fehlt.

[0014] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist diese Wasserbehandlung nicht notwendig; vorzugsweise wird das Verfahren in einer wasserfreien Umgebung durchgeführt.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren kann im Prinzip zur Modifizierung eines beliebigen thermoplastischen Polyesters oder Copolyesters verwendet werden. Geeignete thermoplastische Polyester sind u.a. die kristallisierbaren Homo- und Copolymere von Dicarbonsäuren oder esterbildenden Derivaten davon, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalendicarbonsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure, mit einem oder mehreren Diolen, beispielsweise einem Alkylenglykol, vorzugsweise einem C2-C10-Alkylenglykol (wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol) oder 1,4-Cyclohexandimethanol. Vorzugsweise handelt es sich bei dem thermoplastischen Polyester um ein Polyalkylenterephthalat, wie PET, PBT, Polypropylenterephthalat (PPT), Polycyclohexylendimethylenterephthalat (PCT) oder Copolymere davon. Diese thermoplastischen Polyester werden bei verschiedenen Anwendungen verwendet, die jeweils ein spezielles optimales Kristallisationsverhalten erfordern. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man eine bestehende Qualität nachmodifizieren, aber auch in einer bestehenden Polymerisationsanlage ausgehend von bestehendem Prepolymer für thermoplastischen Polyester direkt eine modifizierte Qualität herstellen, wobei man in beiden Fällen einen modifizierten thermoplastischen Polyester mit auf die speziellen Anforderungen zugeschnittenen Eigenschaften herstellt. Noch weiter bevorzugt handelt es sich bei dem thermoplastischen Polyester um PET, da das Kristallisationsverhalten dieses Polymers bei vielen seiner Anwendungen eine vorherrschende Rolle spielt. Zur Verwendung einer PET-Zusammensetzung als technischer Kunststoff wird die Kristallisationsgeschwindigkeit von PET vorzugsweise erhöht, wohingegen für einige andere Anwendungen, wie transparente Flächengebilde, eine niedrigere Kristallisationsgeschwindigkeit vorteilhafter sein kann.

[0016] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Aminoverbindung verwendet, die mindestens eine primäre Amingruppe (-NH_2) und gegebenenfalls eine oder mehrere andere funktionelle Gruppen (X), die gegenüber dem thermoplastischen Polyester reaktiv sind, aufweist. "Gegenüber dem thermoplastischen Polyester reaktiv" bedeutet, daß die Gruppe mit einer oder mehreren der Endgruppen eines thermoplastischen Polyesters, im allgemeinen Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen, und/oder mit Estergruppierungen in der Kette des thermoplastischen Polyesters reagieren kann. Geeignete reaktive Gruppen sind dem Fachmann bekannt; hierzu gehören u.a. Amin-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid-, Ester-, Säurechlorid-, Isocyanat-, Epoxid- oder Oxazolingruppen. Beispiele für geeignete Aminoverbindungen sind Diamine, Triamine, Aminosäuren, Aminoester und Aminoalkohole. Vorzugsweise handelt es sich bei allen reaktiven Gruppen um primäre Amingruppen. Dies ermöglicht eine kontrollierte Reaktion unter einem Satz von Bedingungen und den statistischen Einbau der Verbindung in den thermoplastischen Polyester. Vorzugsweise weist die Aminoverbindung eine, zwei oder drei reaktive Gruppen auf, d.h. n = 0, 1 oder 2 in der Formel H_2N-R-$(X)_n$. Aminoverbindungen mit n = 0 können speziell zur Einführung von Endgruppen-R in den Polyester verwendet werden. Besonders bevorzugt verwendet man eine Verbindung mit n = 1. Eine derartige bifunktionelle Verbindung kann als Comonomer durch Reaktion beider reaktiver. Gruppen in den thermoplastischen Polyester eingebaut. werden und statistisch über die Polymerkette verteilt sein. Verbindungen mit n = 2 können vorteilhafterweise zur Einführung einer kontrollierten Kettenverzweigung verwendet werden und beeinflussen das rheologische Verhalten des so erhaltenen modifizierten thermoplastischen Polyesters. Ein weiterer Vorteil der Verwendung einer Verbindung mit n = 2 besteht darin, daß sich eine kleinere Verringerung der Viskosität des modifizierten thermoplastischen Polyesters ergibt und möglicherweise weniger Nachkondensation erforderlich ist. Die Verwendung einer Kombination von zwei oder mehr Verbindungen mit n = 1 und n = 2 kann spezielle Vorteile liefern; wie die Möglichkeit eines relativ hohen Modifizierungsgrads mit nur geringfügiger Herabsetzung der Viskosität. Eine Aminoverbindung mit höherer Funktionalität (n ≥ 3) kann ebenfalls verwendet werden, kann aber zu übermäßiger Kettenverzweigung, lokaler Gelbildung oder gar Vernetzung und zu einer Verschlechterung des thermoplastischen Verhaltens des thermoplastischen Polyesters führen.

[0017] Nach einer speziellen Ausführungsform handelt es sich bei der Aminoverbindung um ein Diamin, d.h. n = 1 und X -NH_2. Durch Verwendung einer derartigen Verbindung als Aminoverbindung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann als Alternative zur Copolymerisation von verschiedenen Ausgangsmonomeren ein Amidgruppen enthaltender modifizierter thermoplastischer Polyester auf flexible Art und Weise hergestellt werden.

[0018] Der Rest R in der Aminoverbindung der Formel H_2N-R-$(X)_n$ steht für einen linearen, verzweigten oder cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1–24 C-Atomen und gegebenenfalls Heteroatomen. Beispiele für Heteroatome, die in R vorliegen können, sind N, O, Si, S oder ein Halogen. Der Vorteil davon besteht darin, daß Eigenschaften wie die Polarität der Verbindung und auf diese Art und Weise auch Eigenschaften des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen modifizierten thermoplastischen Polyesters verändert werden können. So kann man beispielsweise die Verträglichkeit des modifizierten thermoplastischen Polyesters mit anderen Verbindungen, sowohl niedermolekularen Verbindungen wie Additiven als auch hochmolekularen Verbindungen wie anderen Polymeren, verbessern. Auf diese Art und Weise kann auch die Anfärbbarkeit einer aus dem modifizierten thermoplastischen Polyester hergestellten Faser verbessert werden.

[0019] Der Rest R enthält vorzugsweise eine derartige Zahl von C-Atomen, daß die Aminoverbindung einen solchen Siedepunkt aufweist, daß sich unter den in den Schritten (a) und (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens angewandten Zeit-, Temperatur- und Druckbedingungen ein so hoher Dampfdruck ergibt, daß eine Migration oder Absorption einer Menge dieser Verbindung in den thermoplastischen Polyester, die z.B. zu einem modifizierten thermoplastischen Polyester mit mindestens 0,01 Masse-% Stickstoff führt, bzw. eine nachfolgende Entfernung von überschüssiger Verbindung möglich ist. Der Siedepunkt und die Flüchtigkeit der Aminoverbindung hängen nicht nur von der Zahl der C-Atome in R, sondern auch von der Zahl und Art von Heteroatomen und Gruppen X ab.

[0020] Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet man eine Aminoverbindung, die weitgehend die gleiche Größe hat wie das Hauptdiolmonomer in dem thermoplastischen Polyester. Weitgehend die gleiche Größe kann sich beispielsweise ergeben, wenn die Zahl der C-Atome und gegebenenfalls anderer Atome gleich oder ähnlich der Hauptdiolkomponente ist. Der Vorteil hiervon besteht darin, daß die kristalline Struktur des thermoplastischen Polyesters nicht gestört wird. Im Gegenteil kann die Aminoverbindung, wenn sie beim Einbau in die Kette des thermoplastischen Polyesters die gleiche Größe aufweist, in die Kristallordnung des thermoplästischen Polyesters hineinpassen. So kann beispielsweise bei Verwendung eines Diamins die Verbindung mindestens teilweise in Form eines Bisamids in den thermoplastischen Polyester eingebaut werden. Da die Wasserstoffbindung zwischen Aminden im allgemeinen stärker ist als zwischen Ester-Einheiten, ergibt sich möglicherweise eine verstärkte inter- und intramolekulare Wechselwirkung. Dies kann zur anfänglichen Bildung von Kristalliten beim Abkühlen einer Schmelze bei geringer Unterkühlung, d.h. bei höherer Temperatur, und mit höherer Geschwindigkeit führen. Ein derartiger modifizierter thermoplastischer Polyester kann daher nukleiertes Kristallisationsverhalten zeigen. Außerdem kann eine verstärkte intermolekulare Wechselwirkung zu einer höheren Glasübergangstemperatur und/oder höherer Kristallinität führen. Aus den gleichen Gründen handelt es sich bei der Aminoverbindung vorzugsweise um das Diamin-Analogon des Hauptdiolmonomers in dem thermoplastischen Polyester. Genauer gesagt, verwendet man zur Modifizierung von PBT vorzugsweise 1,4-Diaminobutan und zur Modifizierung von PET vorzugsweise Ethylendiamin. Der Vorteil des letzteren besteht darin, daß ein modifizierter thermoplastischer Polyester erhalten wird, der nukleiert ist und verbessertes Kristallisationsverhalten zeigt, so daß er für Spritzgußanwendungen sehr gut geeignet ist.

[0021] Nach einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet man eine Aminoverbindung, bei der es sich um ein Molekül mit unähnlicher Größe wie das Hauptdiolmonomer in dem thermoplastischen Polyester handelt. Größenunähnlichkeit kann sich beispielsweise ergeben, wenn die Zahl der C-Atome und gegebenenfalls anderen Atome sich von der Zahl der C-Atome der Hauptdiolkomponente ziemlich stark unterscheidet. Beispiel: Verwendung einer Aminoverbindung mit verzweigtem aliphatischem oder aromatischem Rest R mit mindestens 6 C-Atomen in Kombination mit einem thermoplastischen Polyester mit einem kurzen linearen aliphatischen Diol, wie Ethylenglykol oder Butylenglykol. Der Vorteil hiervon besteht darin, daß die Kristallstruktur des thermoplastischen Polyesters gestört wird und man einen modifizierten thermoplastischen Polyester erhält, der eine niedrigere Kristallisationsgeschwindigkeit zeigt oder sogar weitgehend amorph ist.

[0022] Die Menge der Aminoverbindung, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, bestimmt das Ausmaß der Modifizierung des thermoplastischen Polyesters und das Ausmaß, in dem Eigenschaften des thermoplastischen Polyesters verändert werden. So kann beispielsweise schon die Einarbeitung von nur wenigen Mol-% einer geeigneten Aminoverbindung eine nukleierende Wirkung haben, wohingegen zur Umwandlung eines kristallisierbaren thermoplastischen Polyesters in ein weitgehend amorphes Copolymer mehrere Mol-%, z.B. etwa 10 oder mehr Mol-% erforderlich sein können. Das erfindungsgemäße Verfahren erweist sich für relativ niedrige Ausmaße an Modifizierung als besonders vorteilhaft; im allgemeinen liegen in dem modifizierten thermoplastischen Polyester weniger als 20 Mol-% Aminoverbindung, vorzugsweise weniger als 15 Mol-%, besonders bevorzugt weniger als 10 Mol-% und noch weiter bevorzugt weniger als 5 Mol-%, bezogen auf Diolmonomere in dem thermoplastischen Polyester, vor. Der modifizierte thermoplastische Polyester enthält vorzugsweise weniger als 2 Masse-% Stickstoff, besonders bevorzugt weniger als 1,5 Masse-% und noch weiter bevorzugt weniger als 1 Masse-% N. Höhere Modifizierungsniveaus sind möglich, aber die Verteilung der eingebauten Gruppen ist möglicherweise weniger homogen und das Verfahren im Vergleich zu herkömmlichen Alternativen, wie Copolymerisation, möglicherweise kostenmäßig weniger vorteilhaft. Das Verfahren wird vorzugsweise zur Herstellung von modifizierten thermoplastischen Polyestern mit nur geringem Ausmaß an Modifizierung verwendet. Da ein zu geringes Modifizierungsniveau möglicherweise nicht zu wünschenswerten Effekten führt, enthält der modifizierte Polyester vorzugsweise mehr als 0,01 Masse-% N, besonders bevorzugt mehr als 0,05 Masse-% und noch weiter bevorzugt mehr als 0,1 Masse-% N.

[0023] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Schritt (a) bei einer Temperatur T(a) zwischen Raumtemperatur und dem Schmelzpunkt T_m des thermoplastischen Polyesters durchgeführt, wobei T(a) u.a. von der Flüchtigkeit und Reaktivität der verwendeten Aminoverbindung abhängt. T_m und andere thermische Übergangsparameter werden im allgemeinen aus DSC-Analysen nach Standardmethoden ermittelt. Vorzugsweise liegt die verwendete Temperatur über der Glasübergangstemperatur (T_g) des thermoplastischen Polyesters, da dann die Aminoverbindung leichter und homogener in den thermoplastischen Polyester diffundiert. Die Temperatur liegt vorzugsweise auch in der Nähe oder oberhalb des Siedepunktes der Aminoverbindung (bei dem angelegten Druck). Vorzugsweise liegt die Temperatur in Schritt (a) zwischen 50 und 200°C und besonders bevorzugt zwischen 30 und 150°C.

[0024] Der Druck in Schritt (a) liegt vorzugsweise bei etwa Normaldruck, wenngleich auch ein leichter Unterdruck angelegt werden kann. Es kann eine beliebige Inertatmosphäre angewandt werden, die die Reaktion der Aminoverbindung und des thermoplastischen Polyesters nicht stört und die die Eigenschaften des thermoplastischen Polyesters nicht anderweitig negativ beeinflußt. Aus Kostengründen ist Stickstoffgas bevorzugt. Die Kontaktierungszeit in Schritt (a) wird so gewählt, daß eine gewünschte Menge an Aminoverbindung von dem thermoplastischen Polyester aufgenommen wird, und hängt beispielsweise von der Art der Aminoverbindung und der Art des thermoplastischen Polyesters, der Konzentration der Verbindung in der Gasatmosphäre und der Temperatur ab. Die Zeit beträgt mindestens eine Sekunde, kann aber bis zu einige Stunden betragen. Vorzugsweise liegt die Kontaktzeit in der Größenordnung von 1–60 Minuten.

[0025] In Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Temperatur zur Entfernung des Überschusses an Aminoverbindung und/oder zur (weiteren) Umsetzung der Aminoverbindung mit dem thermoplastischen Polyester erhöht. Je nach Art und Menge der Aminoverbindung und des thermoplastischen Polyesters und den in Schritt (a) angewandten Bedingungen kann sich erweisen, daß dieser Schritt (b) nicht mehr als 1 Minute benötigt, wohingegen andererseits ein Erhitzen des wie im vorherigen Schritt (a) erhaltenen, der Aminoverbindung ausgesetzten thermoplastischen Polyesters bis zu 10 Stunden wünschenswert und für die Vervollständigung der Reaktionvorteilhaft sein kann. Ein weiterer Vorteil dieses Schritts (b) besteht darin, daß die Kristallinität des thermoplastischen Polyesters zunehmen kann, was ein Zusammenkleben von Teilchen, insbesondere bei den in Schritt (c) angewandten höheren Temperaturen, verhindert.

[0026] Die bei diesem Schritt (b) verwendete Temperatur ist höher als die Temperatur in Schritt (a). Vorzugsweise liegt die Temperatur in Schritt (b) zwischen 130 und 220°C.

[0027] In Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der modifizierte thermoplastische Polyester weiter auf einer Temperatur von etwa 50°C unter dem Schmelzpunkt T_m des modifizierten thermoplastischen Polyesters bis knapp unter T_m polymerisiert. Die bei diesem Schritt (c) verwendete Temperatur ist größer als die Temperatur (b). Vorzugsweise liegt die Temperatur in Schritt (c) weniger als 35°C unter dem Schmelzpunkt T_m. Bei diesem Schritt (c) kann ein Inertgasstrom angelegt oder der Druck verringert werden, um Reaktionsprodukte, Oligomere usw. leichter zu entfernen. Eine derartige Nachkondensation in festem Zustand (SSP) ist dem Fachmann gut bekannt. Je nach Art des thermoplastischen Polyesters und des gewünschten Viskositätsniveaus des fertigen Polymers kann dieser SSP-Schritt bis zu einige Tage, z.B. 100 Stunden, dauern. Im allgemeinen dauert die SSP (Schritt (c)) je nach der gewünschten Viskositätserhöhung des vorhergehenden Schritts bzw. der vorhergehenden Schritte zwischen etwa 5 und 15 Stunden.

[0028] Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich, aber auch kontinuierlich gefahren werden. Die Schritte (a), (b) und (c) können auch Teil eines kontinuierlichen Verfahrens sein, bei dem ein allmählicher Übergang von einem Satz von Bedingungen auf einen anderen Satz von Bedingungen stattfindet. In einer derartigen Situation kann es schwierig sein, verschiedene separate Verfahrensschritte (a)–(c) gemäß obiger Erörterung zu definieren. In einem derartigen Fall können das In-Berührung-Bringen des thermoplastischen Polyesters mit der Aminoverbindung, die Reaktion dazwischen und die Entfernung von überschüssiger Aminoverbindung und die SSP mehr oder weniger gleichzeitig erfolgen.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf ein bestehendes Produktionsverfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyesters, insbesondere PET, angewandt werden.

[0030] Bei einem typischen kontinuierlischen Verfahren zur Herstellung von PET wird aus Terephthalsäure, Ethylenglykol, gegebenenfalls kleineren Mengen anderer Monomere und einem Katalysatorsystem durch Schmelzephasenpolymerisation, häufig mit einem Veresterungsschritt gefolgt von Polykondensation, ein Prepolymer hergestellt. Das erhaltene Prepolymer wird dann durch Strangextrusion und Granulation zu festen Teilchen geformt. Diese Teilchen liegen zunächst im amorphen Zustand vor und neigen beim Erhitzen auf eine

Temperatur über etwa 70°C zum Erweichen und Zusammenkleben. Zur Vermeidung der Agglomeration der Teilchen zu Klumpen, die die Einrichtungen verstopfen können, werden die Teilchen im allgemeinen beim Erhitzen zur Induzierung von Kristallisation unter kontinuierlicher Bewegung gehalten, normalerweise mit einem Strom eines erhitzten Inertgases, wie Stickstoff. Wenn PET-Teilchen einmal eine Kristallinität von z.B. mehr als 30% aufweisen, ist das Agglomerationsrisiko stark verringert oder überhaupt nicht mehr vorhanden. Die kristallinen PET-Teilchen können nun weiter auf Temperatuten über 200°C und sogar knapp unter ihren Schmelzpunkt erhitzt werden, um Nachkondensation im festen Zustand zu bewirken, bis ein gewünschtes Viskositätsniveau erreicht ist. Bei der SSP wird im allgemeinen ein Strom von Inertgas wie Stickstoff zur Temperaturregulierung der Teilchen und zum Abführen von Reaktionsprodukten, wie Ethylenglykol und Acetaldehyd, angewandt. Ein derartiges Verfahren zur Herstellung von PET und geeignete Katalysatoren und andere Additive sind dem Fachmann bekannt und werden u.a. in den oben zitierten Veröffentlichungen und in Lehrbüchern wie Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A21, S. 227–251 (VCH Publishers, 1992), beschrieben.

[0031] Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf ein derartiges kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von PET kann die Aminoverbindung gemäß Schritt (a) unmittelbar bevor oder zu Beginn eines Kristallisationsschritts mit der Inertgasatmosphäre zu weitgehend amorphen PET-Teilchen gegeben werden. Das weitere Erhitzen auf eine höhere Temperatur mit einem Inertgasstrom während der Kristallisation kann den erfindungsgemäßen Schritt (b) repräsentieren, gefolgt von Nachkondensation im festen Zustand als Schritt (c).

[0032] In einer speziellen Ausführungsform beschäftigt sich die vorliegende Erfindung mit einem Verfahren zur Herstellung eines nukleierten Polyethylenterephthalats, bei dem man das PET im festen Zustand mit einer mindestens Ethylendiamin enthaltenden Inertgasatmosphäre in Berührung bringt.

[0033] Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele und Vergleichsversuche näher erläutert.

Beispiel I

[0034] In einen Drahtnetzkorb in einem 500-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und an eine Vakuumpumpe angeschlossenem Kühler-Sammler wurden 15 g Pellets eines PET mit Faserqualität (von Acordis (NL), Code Baga) gegeben. Die PET-Pellets wurden zunächst durch Erhitzen des Kolbens auf 125°C unter vermindertem Druck (etwa 1,2 kPa) über einen Zeitraum von 1 Stunde getrocknet. Nach Abkopplung des Vakuums wurden über den Tropftrichter 5 g Ethylendiamin (EDA, von Aldrich, über Molsieb getrocknet) zugetropft. Die EDA-Tropfen verdampften, als sie auf den erhitzten Kolbenboden fielen, wobei EDA-Dampf durch den Drahtnetzkorb mit den PET-Pellets in Berührung kam. Nach 5 Minuten wurde überschüssiges EDA durch Anlegen von Vakuum an den Kolben entfernt. Danach wurde die Temperatur erhöht und 1 Stunde bei 210°C gehalten, damit PET und EDA weiter miteinander reagieren konnten. Nach dem Abkühlen wurden die Pellets von modifiziertem PET aus dem Kolben ausgetragen. Zum besseren Vergleich mit den Vergleichsversuchen wurden die erhaltenen Pellets mit einem gleichläufigen Doppelschnecken-Miniextruder (DSM Modell RD11H-1009-025-4) bei 275°C zu Strängen mit einem Durchmesser von ungefähr 1 mm extrudiert.

[0035] Das Ausmaß der Modifizierung des thermoplastischen Polyesters mit EDA wurde durch Bestimmung des Stickstoffgehalts mit einem CHN-Analysegerät (Perkin Elmer Series II CHNS/O-Analysegerät, Modell 2400) bestimmt.

[0036] Die Art der Modifizierung wurde mittels NMR unter Verwendung von deuterierter Trifluoressigsäure als Lösungsmittel auf einem Spektrometer der Bauart Mercury Vx 400 von Varian bei 400 MHz untersucht. Es wurde eine kleinere chemische Verschiebung eines Teils der Protonen am Phenylring in PET bei δ = 7,82 ppm gegenüber δ = 8,1 ppm für Protonen am Phenylring mit benachbarten Estergruppen beobachtet. Die kleinere chemische Verschiebung kann dem Phenylring benachbarten Amidgruppen aus einer Umamidierungsreaktion einer Estergruppe mit EDA zugeschrieben werden. Aus der Signalintegration wird abgeschätzt, daß die Fläche des Peaks bei δ = 7,82 ppm etwa 2% der Fläche des großen Peaks bei δ = 8,1 ppm beträgt. Wenngleich die begrenzte Genauigkeit der Signalauflösung und Integration die Möglichkeit nicht ausschließt, daß ein Teil des EDA möglicherweise anders reagiert hat, z.B. an Kettenenden, läßt sich dieser Wert von 2% gut mit 2,2 Mol-% Amidgruppen vergleichen, die sich ergeben würden, wenn man annimmt, daß die gesamten 0,31 Masse-% N als Amidgruppen in den modifizierten thermoplastischen Polyester eingebaut worden sind.

[0037] Die inhärente Viskosität (IV) des modifizierten thermoplastischen Polyesters wurde an einer 0,5 g/dl Lösung in einer Mischung aus Phenol und Tetrachlorethan (50/50 m/m) bei 30°C bestimmt. Die gewichtsmittlere Molmasse (M_w) wurde mittels GPC-Analyse unter Verwendung von Polystyrol-Standards und 5% Hexaflu-

orisopropanol in Chloroform als Elutionsmittel bestimmt.

[0038] Das Kristallisationsverhalten wurde mit einem Differentialkalorimetriesystem DSC-7 von Perkin Elmer untersucht. Die Schmelzekristallisationstemperatur T_c wurde aus dem durch 1) Erhitzen der Probe mit 100°C/min. auf 310°C, 2) Halten der Probe auf einer Temperatur von 310°C über einen Zeitraum von 10 min., 3) Abkühlen der Probe mit 20°C/min. auf 150°C beobachteten Peak der Kristallisationsexotherme bestimmt. Auf diese Art und Weise wurden die Wärme- und Scherungsvorgeschichteneffekte, die die Kristallisation des modifizierten thermoplastischen Polyesters beeinflussen können, eliminiert.

Beispiel II

[0039] Ein Teil des in Beispiel I erhaltenen Prdukts wurde bei 220°C unter einem Stickstoffstrom über einen Zeitraum von 14 Stunden im festen Zustand nachkondensiert. Die Ergebnisse der wie oben durchgeführten Analysen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsversuche A–C

[0040] Als Vergleichsveruch A wurde PET in Lieferform evaluiert. Zur Beurteilung des Effekts eines herkömmlichen Keimbildners (Talkum) wurde PET mit 0,3 Masse-% Talkumpulver unter den für Beispiel 1 angegebenen Bedingungen extrudiert (Vergleichsversuch C). Zum Vergleich wurde auch der Effekt der lediglichen Extrusion von PET über Vergleichsversuch B geprüft. Alle Prüfungen wurden in Analogie zu Beispiel 1 vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

[0041] Die Reaktion von PET mit EDA-Dampf in festem Zustand zur mindestens teilweisen Bildung von Amidgruppen und somit eines Polyesteramid-Copolymers wird durch NMR-Experimente demonstriert. Die Reaktion des PET mit der Aminoverbindung ist auch aus der Senkung der Viskosität und der Molmasse ersichtlich, die für Beispiel I stärker ist als in Vergleichsversuch B oder C. Die Viskosität kann durch Nachkondensation des modifizierten thermoplastischen Polyesters im festen Zustand wieder auf das Ausgangsniveau zurückgebracht werden. Der modifizierte thermoplastische Polyester zeigt deutlich schnelleres Kristallisationsverhalten als der unmodifizierte thermoplastische Polyester, wie die für T_c gefundenen höheren Werte belegen. Der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene modifizierte thermoplastische Polyester zeigt sogar eine erheblich höhere T_c als ein mit einem herkömmlichen Keimbildner nukleierte thermoplastischer Polyester, wenngleich seine Viskosität höher ist (Beispiel II gegenüber Vergleichsversuch C). Normalerweise wird erwartet, daß eine höhere Viskosität die Geschwindigkeit der Kristallisation aus der Schmelze verringert und die T_c herabsetzt, was in der Tat auch für Beispiel I und II beobachtet wird. Die für den erfindungsgemäß modifizierten thermoplastischen Polyester gefundene Erhöhung der T_c mag gegenüber der Verwendung von Talkum als Keimbildner nur klein erscheinen, aber eine derartige kleine Erhöhung kann trotzdem einen beträchtlichen Effekt auf das Spritzgußverhalten einer Zusammensetzung auf Basis von thermoplastischem Polyester haben und könnte einen entscheidenden Faktor dafür darstellen, ob ein Formkörper wirtschaftlich konkurrenzfähig produziert werden kann oder nicht.

Tabelle 1

Beispiel/ Versuch	N-Gehalt (Masse-%)	IV (dl/g)	M_w (g/mol)	T_c (°C)
Beispiel I	0,31	0,37	26.000	216
Beispiel II	0,31	0,61	74.400	213
Vergleichs-versuch A		0,62	61.200	198
Vergleichs-versuch B		0,50	41.200	200
Vergleichs-versuch C		0,51	41.700	210

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten thermoplastischen Polyesters durch Umsetzung des thermoplastischen Polyesters mit einer stickstoffhaltigen Verbindung, bei dem man:
(a) den thermoplastischen Polyester im festen Zustand bei einer Temperatur T(a) zwischen Raumtemperatur und dem Schmelzpunkt T_m des thermoplastischen Polyesters über einen Zeitraum von mindestens 1 s mit einer mindestens eine Aminoverbindung der Formel $H_2N\text{-}R\text{-}(X)_n$, worin n für eine ganze Zahl ≥ 0 steht, R für einen linearen, verzweigten oder cylcoaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1–24 C-Atomen und gegebenenfalls Heteroatomen steht, X für $\text{-}NH_2$ oder eine andere gegenüber dem thermoplastischen Polyester reaktive Gruppe steht, enthaltenden Inertgasatmosphäre in Berührung bringt;
(b) den in Schritt (a) erhaltenen thermoplastischen Polyester über einen Zeitraum von bis zu 10 Stunden auf eine Temperatur T(b) zwischen T(a) und T_m erhitzt;
(c) den in Schritt (b) erhaltenen thermoplastischen Polyester über einen Zeitraum von bis zu 100 Stunden bei einer Temperatur T(c) zwischen (T_m-50) und T_m in festem Zustand polymerisiert,
wobei $T(a) < T(b) < T(c)$.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem thermoplastischen Polyester um ein Polyalkylenterephthalat handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3 , bei dem es sich bei dem thermoplastischen Polyester um Polethylenterephthalat handelt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–3, bei dem es sich bei der Aminoverbindung um ein Diamin, d.h. n = 1 und X = $\text{-}NH_2$, handelt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–4, bei dem die Aminoverbindung weitgehend die gleiche Größe hat wie das Hauptdiolmonomer in dem thermoplastischen Polyester.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem es sich bei der Aminoverbindung um das Diamin-Analogon des Hauptdiolmonomers in dem thermoplastischen Polyester handelt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem es sich bei dem thermoplastischen Polyester um Polyethylenterephthalat und bei der Aminoverbindung um Ethylendiamin handelt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–4, bei dem die Aminoverbindung eine unähnliche Größe hat wie das Hauptdiolmonomer in dem thermoplastischen Polyester.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–8, bei dem die Temperatur in Schritt (a) zwischen 50 und 200°C liegt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–9, bei dem der modifizierte thermoplastische Polyester 0,01–2 Masse-% N enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen