



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 692 33 252 T2 2004.04.22

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 563 354 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 692 33 252.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP92/02375

(96) Europäisches Aktenzeichen: 92 921 371.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 93/008226

(86) PCT-Anmeldetag: 15.10.1992

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 29.04.1993

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 06.10.1993

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 19.11.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 22.04.2004

(51) Int Cl.⁷: C08G 63/80

C08G 63/20, C08J 11/06

(30) Unionspriorität:

MI912759 18.10.1991 IT

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(73) Patentinhaber:

Cobarr S.p.A., Anagni, Frosinone, IT

(72) Erfinder:

AL GHATTA, Ali, Hussain, I-03014 Fiuggi
(Frosinone), IT

(74) Vertreter:

Weickmann & Weickmann, 81679 München

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR PRODUKTION VON POLYESTER MIT HOHEM MOLEKULARGEWICHT

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 eingelebt, 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 vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyesterharzen.
- [0002] Insbesondere ermöglicht das Verfahren der Erfindung hochmolekulare Polyester zu erhalten, in dem Polyester mit intrinsischen Viskositätswerten kleiner als 0,57 dl/g einer Festphasenveredelungsreaktion (SSR) unterzogen werden.
- [0003] Die geformten Artikel aus Polyalkylenterephthalat zeigen verschiedene nützliche Eigenschaften wie gute mechanische Eigenschaften, Lösungsmittelresistenz und Transparenz.
- [0004] Verschiedene Technologien werden zur Herstellung von geformten Artikeln verwendet. Einige von ihnen, insbesondere die Blasformtechnik, erfordern, dass die Viskosität des Polyesterharzes im geschmolzenen Zustand ausreichend hoch (10.000 Poise oder mehr) ist, um zu verhindern, dass die Vorformlinge zerfallen oder während der Vorformphase brechen.
- [0005] Polyesterharze, die im geschmolzenen Zustand derart hohe Viskositätswerte aufweisen, sind mit konventionellen Schmelzpolykondensationsverfahren nur schwer herstellbar.
- [0006] Flaschen aus Polyethylenterephthalat (PET) werden mittels einem Zweiphasenverfahren hergestellt, wobei in der ersten Phase die Terephthalsäure und das Ethylenglykol in der Schmelze (MPC) polykondensiert werden, bis ein Polymer mit einer intrinsischen Viskosität von nicht weniger als 0,57–0,6 dl/g erhalten wird und dann das Polymer (vorhergehende Kristallisierungsbehandlung) einer Polykondensation im festen Zustand (SSPC) unterzogen wird, bis der gewünschte intrinsische Viskositätswert (0,75–0,9 dl/g) erhalten wird.
- [0007] Die SSPC-Veredelung zeigt generell nur niedrige Kinetik. Kürzlich ist ein Festphasenveredelungsverfahren durch Polyadditionsreaktion (SSPA), gekennzeichnet durch hohe Veredelungskinetik (europäische Anmeldung 0422282), beschrieben worden. Die europäische Anmeldung offenbart jedoch nicht, dass die Veredelungsbehandlung bei Harzen mit einer relativ geringen intrinsischen Viskosität, kleiner als der Wert von 0,57 dl/g einiger Harze, die in den Beispielen verwendet wurden, zweckdienlich angewandt werden kann.
- [0008] Die Möglichkeit, hochmolekulare Polyesterharze ausgehend von Harzen mit relativ geringen Viskositätswerten zu erhalten, die niedriger sind als jene, die bisher verwendet wurden, bietet beachtliche Vorteile, deren wichtigster sich in einer signifikanten Steigerung der Produktionskapazität einer Anlage zeigt. Es ist allerdings bekannt, dass die Polykondensationskinetik in der Schmelze von der Entfernungsraten der flüchtigen Nebenprodukte (Ethylenglykol) abhängig ist; die Entfernungsraten wiederum ist von der Schmelzviskosität abhängig; je höher letztere ist, desto schwieriger ist das Entfernen.
- [0009] Die Möglichkeit, Polyesterharze mit relativ niedrigen intrinsischen Viskositätswerten zu verwenden, erlaubt in der Schmelze mit beträchtlich reduzierter intrinsischer Viskosität zu agieren und reduziert daher signifikant die Dauer der Polykondensationsreaktion. Es gibt jedoch Einschränkungen hinsichtlich der Reduzierung der intrinsischen Viskosität des Polymers während der MPC-Phase. Durch Reduktion der i. V. nimmt der Gehalt an Oligomeren zu; während der Veredelungsphase werden zyklische Verbindungen freigesetzt, welche die Fließfähigkeit der Körnchen reduzieren und zu einem Anlagenstopf führen. Diese Phänomene haben einen negativen Einfluss auf die Möglichkeit des regulären Ablaufes der Anlage. In sehr ernsten Situationen kann es sogar zu einem Stillstand der Anlage kommen. Dies geschieht auf Grund der Bildung von gesinterten Materialblöcken, die den regulären Ablauf der Anlage verhindern. Aus diesem Grunde weist das hergestellte Polyesterharz in der MPC-Phase eine i. V. von nicht weniger als 0,57–0,6 dl/g auf.
- [0010] Es wurde nun überraschender Weise herausgefunden, dass es möglich ist, die oben erwähnten Nachteile zu überwinden, mittels einem Verfahren, das die Eigenschaften, angeführt im unabhängigen Anspruch 1, aufweist; bevorzugte Ausführungen eines solchen Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen offenbart.
- [0011] Die Polyesterharze, auf die das Verfahren der Erfindung angewandt wird, sind aus den Produkten der Polykondensation eines Alkandiols mit 2–10 Kohlenstoffatomen wie Ethylenglykol und 1,4-Butylen glykol mit aromatischen Bicarbonsäuren oder ihren reaktiven Derivaten gebildet, vorzugsweise aus der Terephthalsäure und Alkylenterephthalaten ausgewählt.
- [0012] Im Falle der Polyalkylenterphthalate, neben den von der Terephthalsäure derivierten Einheiten, können von anderen Bicarbonsäuren derivierte Einheiten wie von den Naphthalindicarbonsäuren, Pthal- und Isophthalsäuren in Mengen bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Gesamtsäureeinheiten, vorhanden sein.
- [0013] Polyethylenterephthalat (PET) und Copolyethylenterephthalate, die bis zu 20 Mol-% der von der Isophthalsäure (COPET) derivierten Einheiten enthalten, sind die bevorzugten Harze.
- [0014] Das geeignete Verfahren zur Herstellung der Polyesterharze ist in der Fachliteratur einschlägig bekannt (siehe z. B. USP 3,047,539 und 2,465,319 und Encyclopedia of Polymer Science and Engineering – 2. Auflage, Band 12, Seiten 132–135; 217–225, (1988), auf deren Beschreibungen hier Bezug genommen ist).
- [0015] Das generell übernommene Verfahren besteht aus der Schmelzpolykondensation eines Überschusses an Alkandiol mit der Bicarbonsäure oder mit ihren reaktiven Derivaten.
- [0016] Im Falle der Polyalkylenterephthalate gibt es zwei Verfahren, die generell ausgeführt werden: eines besteht in der Umesterung zwischen dem Diol und einem Dialkylterephthalat, um die entsprechenden Di-

ol-Diester und niedermolekularen Oligomere zu bilden, und in deren nachfolgenden Schmelzpolykondensation; das andere besteht in der direkten Veresterung zwischen der Terephthalsäure und dem ausgewählten Diol. Das letztere Verfahren wird gegenwärtig auf Grund der jüngsten Entwicklung der Verfahren zur Herstellung von ausreichend reiner Terephthalsäure am häufigsten verwendet. Die direkte Veresterung zwischen der Terephthalsäure und dem Glykol wird vorzugsweise mit Verbindungen wie Manganacetat und tertiären Aminen katalysiert.

[0017] Die nachfolgende Phase der Polykondensation wird bei Temperaturen zwischen 270°C und 290°C unter Vakuum und durch Katalysieren der Reaktion mit Verbindungen wie Antimontrioxid und Germaniumbioxid ausgeführt. Der auf diese Weise hergestellte Polyester weist eine intrinsische Viskosität von weniger als 0,57 dl/g und vorzugsweise zwischen 0,40 und 0,55 dl/g auf. Das Mischen der Phase 1 kann unter Anwendung jeglicher Mischvorrichtung ausgeführt werden.

[0018] Es wird bevorzugt, einen gegenläufigen, nicht ineinander greifenden Doppelschneckenextruder zu verwenden, weil derselbe keine übermäßigen Scherkräfte entwickelt, die zu einer Polymerdegradation führen könnten.

[0019] Die Verweilzeit im oben angeführten Doppelschneckenextruder beträgt generell weniger als 180 Sekunden; Zeitspannen von 15–25 Sekunden sind möglicherweise ausreichend, um eine homogene Mischung zu erhalten.

[0020] Statische Mixertypen können auch verwendet werden, in diesem Fall beträgt die Verweilzeit nicht mehr als 180 Sekunden mit dem Ziel, eine bestimmte Mischung zu erhalten. Ein statischer Mixer besteht generell aus einer Röhre, die feste Hindernisse aufweist, die so angeordnet sind, um die Unterteilung des Flusses und der nachfolgenden Rekombination in einer Reihenfolge zu begünstigen, die sich von der anfänglichen unterscheidet.

[0021] Das Mischen kann im Vakuum ausgeführt werden; dies erfolgt, um die Kinetik der Polymerveredelung zu begünstigen, wenn es gewünscht wird, auch eine teilweise Steigerung der i. V. im Hinblick auf den endgültig gewünschten Wert zu erhalten. Wie bereits erläutert, kann die Mischphase unter Bedingungen ausgeführt werden, um neben dem homogenen Mischen der Additive auch eine Erhöhung der intrinsischen Viskosität des Polymers zu erreichen.

[0022] Diese Erhöhungen überschreiten jedoch nicht 70–80% des endgültigen Viskositätswertes; die Vervollendung der Steigerung wird in der Festphasenveredelung der Phase 3 erhalten, wobei es möglich ist, die verschiedenen Reaktionen, denen das Polymer unterzogen wird, besser zu steuern.

[0023] Die Temperatur der Festphasenveredelung, die beträchtlich niedriger als jene der Phase in der Schmelze ist, ermöglicht Degradationsreaktionen und andere unerwünschte Reaktionen, die in der Schmelze auftreten können, zu reduzieren oder zu unterbinden.

[0024] Die Mischtemperatur liegt generell zwischen 250° und 310°C; es ist möglich unter Vakuum oder ohne Vakuum zu agieren.

[0025] Das in Phase 1 verwendete Additiv ist eine Verbindung mit mindestens zwei Gruppen mit der Fähigkeit, Additionsreaktionen mit den Endgruppen OH/COOH des Polyesterharzes einzugehen.

[0026] Überraschenderweise ermöglicht dieses Additiv, nach der Mischoperation in der Schmelze ein noch immer reaktives Polymer, d. h. mit der Fähigkeit zur Veredelung und/oder zu Verzweigungsreaktionen in der nachfolgenden Behandlung im festen Zustand zu erhalten.

[0027] Dieses Ergebnis überrascht, wenn man die hohe Reaktionsfähigkeit der Additive unter den Bedingungen, die in der Mischphase in der Schmelze (niedermolekulare Polyester, die Oligomere enthalten, und hohe Mischtemperaturen) angewandt wurden, in Betracht zieht.

[0028] Ein Copolyethylenterephthalat beispielsweise, das 15 Gew.% an Einheiten von der Isophthalsäure mit einer i. V. von 0,474 dl/g umfasst, beinhaltet 130 eq/ton an ON-Gruppen. Die Extrahierfähigkeit dieses Polymers in Chloroform ist hoch infolge des beträchtlichen Oligomeranteils, der darin enthalten ist.

[0029] Das „reaktive“ Polymer in der nachfolgenden Festphasenbehandlung bewirkt vor allem Veredelungsreaktionen bei Temperaturen niedriger als ca. 185°C, Veredelung und möglicherweise Verzweigungsreaktionen bei höheren Temperaturen.

[0030] Daher ist das Steuern der Verfahrensbedingungen im festen Zustand möglich, um „maßgeschneiderter“ Polymere herzustellen, die für die gewünschten, endgültigen Anwendungen geeignet sind. Brauchbare Polyadditionsadditive sind die Dianhydride der Tetracarbonsäuren, vorzugsweise aromatische Säuren.

[0031] Das Pyromellitsäureanhydrid ist das bevorzugte Dianhydrid. Andere brauchbare Dianhydride sind 4,4'-Oxydiphtalanhydrid; Dianhydrid der 3,4,3',4'-Diphenylentetracarbonsäure; Dianhydrid der 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure; Dianhydrid der 1,2,3,4,-Cyclobutantetracarbonsäure, Dianhydrid der Bicyclo, [2,2,2]7-Octen-2,3,5,6-Tetracarbonsäure.

[0032] Die Additivmenge beträgt generell weniger als 2 Gew.% bezogen auf das Polyesterharz.

[0033] Die bevorzugte Menge liegt zwischen 0,05 und 1 Gew.-%, noch besser zwischen 0,1 und 0,5 Gew.%. Das Additiv wird dem Harz gemäß den konventionellen Verfahren zugegeben. Das Harz wird in Phase 2 unter Anwendung einer konventionellen Vorrichtung gekörnt.

- [0034] Die nachfolgende Kristallisierungsbehandlung wird bei Temperaturen, die höher als die Tg des Polymeren und niedriger als der Schmelzpunkt sind, ausgeführt. Eine geeignete Temperatur liegt zwischen 130–150°C mit Verweilzeiten von 20–60 Minuten.
- [0035] Die Kristallisation der Polymerteilchen ist notwendig, um Agglomerationsphänomene und das Verkleben der Körnchen während der Veredelungsphase zu vermeiden.
- [0036] Die Veredelungsphase 3 wird bei Temperaturen, die höher als 150°C und niedriger als der Schmelzpunkt des Harzes sind, vorzugsweise bis 210°C, ausgeführt. Dank der Tatsache, dass das verwendete Additiv eine Verbindung ist, die in weiteren Reaktionen mit den Endgruppen des Polyesterharzes reagiert, wird die Reaktionskinetik begünstigt und die Verweilzeiten in Bezug auf jene, die für Polykondensationsveredelungsverfahren notwendig sind, reduziert.
- [0037] Bei Betrieb im Bereich zwischen 150°C und ca. 185°C (wobei die Reaktionen der linearen Veredelung vor allem durch Zugabe des Additivs zu den Endgruppen des Polyesterharzes auftreten) ist es möglich, trockene Luft als Gasfluidstrom zu verwenden; bei Anwendung von Temperaturen, die höher als 185°C sind, wobei auch Polykondensationsreaktionen auftreten können, ist es günstig, ein Inertgas zu verwenden, vorzugsweise Stickstoff.
- [0038] Zudem ermöglicht die Anwendung von relativ niedrigen Veredelungstemperaturen die Anwendung von Polyesterharzen mit einem niedrigen Schmelzpunkt, wie beispielsweise Copolyethylenterephthalat (COPET), die 5 bis 20 Gew.% der Einheiten der Isophthalsäure bezogen auf die Säureeinheiten insgesamt enthalten und relativ niedrige Schmelzpunkte (weniger als 200°C) haben, welche bei den bisherigen Polykondensationsveredelungsverfahren nicht verwendet werden konnten.
- [0039] Das Verfahren der Erfindung kann kontinuierlich ohne Unterbrechung zwischen der Phase der Produktion des Polyesters und jener der Mischung des Polyesters mit dem Polyadditionsadditiv ausgeführt werden.
- [0040] Dem Extruder oder der Vorrichtung, die in Phase 1 verwendet wurden, können auch Körnchen zugeführt werden, die aus einer anderen Anlage kommen. Polyesterharze, die sich in Beschaffenheit und Eigenschaften unterscheiden, können in Phase 1 zugeführt und so Zusammensetzungen erhalten werden, die von den zugeführten Polymeren abhängige Eigenschaften aufweisen. Die Schmelze aus Phase 1 wird kontinuierlich in einer Körnungsvorrichtung einer bekannten Art gekörnt. Die Phasen der Kristallisation und der Veredelung werden vorzugsweise kontinuierlich ausgeführt, indem die Polyesterkörnchen den Kristallisierungs- und Veredelungsabschnitten stromaufwärts mit einem erhitzen Gasstrom, wie beispielsweise Luft oder einem Inertgas wie Stickstoff, Kohlendioxid oder anderen zugeführt werden. Das Recycling des Gases wird insbesondere gemäß dem Verfahren, wie in EP-A-O 222 714 beschrieben, ausgeführt. Konventionelle Additive können in das Polyesterharz eingebaut werden. Die Additive umfassen Stabilisatoren, Antioxydantien, Plastifiziermittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel.
- [0041] Die Polyesterharze sind für jegliche Anwendung geeignet; sie sind insbesondere für Extrusion- und Spritzguss-Blasformanwendungen geeignet.
- [0042] Unter Anwendung des Verfahrens der Erfindung können die endgültigen Eigenschaften des Polyesterharzes in Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung gesteuert werden.
- [0043] Die folgenden Beispiele werden gegeben, um die Erfindung zu veranschaulichen und nicht um sie einzuschränken.

BEISPIEL 1

- [0044] 30 kg/h einer Schmelze PET (i. V. = 0,408 dl/g) mit einem Gehalt an terminalen Carboxylgruppen von 7,8 eq/ton wurden kontinuierlich aus einer Pilotanlage der Schmelzpolykondensation von PET einem gegenläufigen, nicht ineinanderreibenden Doppelschneckenextruder mit Lüftungsmöglichkeiten zugeführt.
- [0045] Dem Extruder wurden auch kontinuierlich 300 g/h einer Mischung von 20 Gew.% eines Pyromellitsäuredianhydrids in einem Pulver eines kristallisierten PET (i. V. von PET = 0,4 dl/g) zugeführt. Die Testbedingungen waren wie folgt:
- Konzentration des Pyromellitsäureanhydrids in der Schmelze PET = 0,6 Gew.%;
 - Schneckengeschwindigkeit = 450 RPM;
 - Schneckenverhältnis Länge/Durchmesser = (L/D) = 24;
 - Gehäuseterminatur = 282°C;
 - Temperatur des geschmolzenen Polymers = 260°–295°C;
 - durchschnittliche Verweilzeit = 18–25 Sekunden;
 - Vakuum = 15–17 Torr.

- [0046] Das geschmolzene Polymer wurde in einem Strangpellitiserer pellitisiert.
- [0047] Die Chips wiesen eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 5 mm auf. Die intrinsische Viskosität der Chips betrug 0,62 dl/g ± 0,07; der Acetaldehydgehalt betrug 3–3,5 ppm; der Schmelzpunkt (DSC) betrug 252°C.

- [0048] Die Chips wurden dann kontinuierlich einer Kristallisations- und Veredelungsanlage zugeführt unter Anwendung einer Gasrecyclingvorrichtung gemäß dem Verfahren der europäischen Anmeldung EP 86830340.5. Die Kristallisationstemperatur betrug 130°–140°C; die Verweilzeit betrug 0,5 Stunden.
- [0049] Die Veredelungstemperatur betrug 170°C und die Verweilzeit betrug zwölf Stunden.
- [0050] Die Veredelungsoperation wurde in einem trockenen Luftstrom ausgeführt.
- [0051] Die intrinsische Viskosität des Polymers betrug $0,78 \pm 0,02$ dl/g. Die Anlage lief ohne Schwierigkeiten und Unterbrechungen infolge von Unterbrechungsproblemen über eine ausreichend lange Zeitspanne (fünf Tage), nach deren Ablauf der Test beendet wurde.
- [0052] Das Polymer war gelfrei und wies einen Gehalt an Acetaldehyd von 0,3 ppm auf; es wurde in gedehnter Form blasgeformt, um Flaschen zu formen.

BEISPIEL 2

- [0053] Der Test aus Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem einzigen Unterschied, dass kein Vakuum im Extruder angewandt wurde.
- [0054] Die intrinsische Viskosität der Chips betrug $0,58 \pm 0,018$ dl/g und der Acetaldehydgehalt betrug 18,5 ppm. Die intrinsische Viskosität nach der Veredelung betrug $0,79 \pm 0,018$ dl/g. Der Acetaldehydgehalt betrug 0,5 ppm. Die Veredelungsanlage lief kontinuierlich und ohne Unterbrechungen über eine Zeitspanne von vier Tagen, nach deren Ablauf der Test beendet wurde.

BEISPIEL 3

- [0055] Der Test aus Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem einzigen Unterschied, dass dem Doppelschneckeextruder ein geschmolzenes Copolyethylenterephthalat mit einem Gehalt von 15 Gew.% der Einheiten einer Isophthalsäure und mit einem Schmelzpunkt (DSC) von 215°C und einer intrinsischen Viskosität von 0,52 dl/g und einem Gehalt an terminalen Carboxylgruppen von 7,2 eg/ton zugeführt wurden.
- [0056] In Tabelle 1 werden die Daten der intrinsischen Viskosität nach den verschiedenen Phasen und der Acetaldehydgehalt im endgültigen Produkt in Relation mit der Konzentration des Pyromellitsäuredianhydrids in der Schmelze und die Veredelungstemperatur angegeben. Die Dauer der Veredelungsvorgangs betrug zwölf Stunden in jedem Test.
- [0057] Die Veredelungsanlage lief kontinuierlich ohne Unterbrechungen über eine Zeitspanne von fünf Tagen.

Analytische Bestimmungen

- [0058] Die intrinsische Viskosität wurde anhand einer Lösung von 0,5 g Polyesterchips in 100 ml einer Mischung von Phenol und Tetrachlorethan in einem Gewichtsverhältnis von 60/40 bei 25°C gemäß ASTM D 4603–85 bestimmt.
- [0059] Der Gehalt an Acetaldehyd wurde gemäß ASTM D 4526–85 unter Anwendung eines Perking Elmer 8700 Chromotographen bestimmt.

TABELLE 1

Test Nr.	i.V. nach dem Mischen in der Schmelze (dl/g)	Temp. ° C	Fester Zustand i.V. veredeltes Polymer (dl/g)	Veredelungs- acetaldehyd- Gehalt (ppm)
-------------	---	--------------	---	--

0,1 Gew.-% eines Pyromellitsäuredianhydrids

3,1	0,61	160	0,67	0,4
3,2	0,61	176	0,76	0,4
3,3	0,61	185	0,82	0,35

0,2 Gew.-% eines Pyromellitsäuredianhydrids

3,4	0,65	160	0,77	0,34
3,5	0,65	176	0,86	0,34
3,5	0,65	185	0,982	0,34

0,3 Gew.-% eines Pyromellitsäuredianhydrids

3,7	0,69	160	0,835	0,45
3,8	0,69	176	1,01	0,45
3,9	0,69	189	1,4	0,45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyesterharzen mit hohem Molekulargewicht, ausgehend von Polyesterharzen mit einer intrinsischen Viskosität von weniger als 0,57 dl/g, das die folgenden Schritte umfasst:
 - 1) Mischen eines Polyesterharzes mit einer intrinsischen Viskosität von weniger als 0,57 dl/g in der Schmelze mit einem Polyadditionsadditiv, das aus den Dianhydriden der Tetracarbonsäuren ausgewählt ist;
 - 2) Umwandlung der geschmolzenen Mischung in feste Teilchen und anschließendes Kristallisieren der Teilchen bei Temperaturen, die höher als die Tg des Polyesterharzes und niedriger als dessen Schmelzpunkt sind;
 - 3) anschließendes Erhitzen der kristallisierten Teilchen bei Temperaturen, die höher als 150° C und niedriger als der Schmelzpunkt des Harzes sind, um die gewünschte Erhöhung der intrinsischen Viskosität zu erreichen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das ursprüngliche Polyesterharz eine intrinsische Viskosität zwischen 0,4 und 0,55 dl/g aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Mischen in der Schmelze bei Temperaturen zwischen 250° C und 310° C mit Verweilzeiten von weniger als 180 s ausgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Wärmebehandlung im festen Zustand bei Temperaturen zwischen 150° C und 210° C ausgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Mischen in der Schmelze mit einem gegenläufigen, nicht ineinandergrifffenden Doppelschneckenextruder ausgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Dianhydrid ein Pyromellitsäuredianhydrid ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Dianhydrid in Mengen bis zu 1 Gew.-% verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Polyester aus Polyethylenterephthalat und Co-polyethylenterephthalat ausgewählt ist und bis zu 20 Gew.-% an von der Isophthalsäure derivierten Einheiten enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, das durch kontinuierliche Zuführung der Phase (1) mit einem Polyesterharz, das aus einer Schmelz-Polykondensationsproduktionsanlage kommt, ausgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen