



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 24 550 T2** 2005.08.25

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 956 313 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 24 550.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/AU98/00051**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 901 250.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/033837**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.01.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **06.08.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.11.1999**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **16.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.08.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08G 63/46**

**C08G 63/78, C08G 63/91, C08G 63/20**

(30) Unionspriorität:

<b>PO488797</b>	<b>31.01.1997</b>	<b>AU</b>
<b>PO662797</b>	<b>06.05.1997</b>	<b>AU</b>

(73) Patentinhaber:

**Polymers Australia PTY Ltd., Notting Hill, AU**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**VAN DIEPEN, Joseph, Gary, Cranbourne, AU;  
O'SHEA, Shane, Michael, Mulgrave, AU; MOAD,  
Graeme, Kallista, AU**

(54) Bezeichnung: **MODIFIZIERTE 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 vorliegende Erfindung bezieht sich auf Polyester, und insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf modifizierte Polyester mit einer verbesserten Schmelzrheologie (die anhand mehrerer Mittel gemessen werden kann, z. B. Schmelzfestigkeit, Schmelzviskosität, Quellverhältnis, Dehnbarkeit usw.) und/oder verbesserten physikalischen Eigenschaften (z. B. reduzierte Gaspermeabilität, erhöhte Wärmebeständigkeit, höhere Schlagzähigkeit usw.). Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiterhin auf ein Verfahren zum Modifizieren eines Polyesters, so dass man eine verbesserte Schmelzrheologie und/oder verbesserte physikalische Eigenschaften erhält.

**[0002]** Thermoplastische Polyesterharze, wie Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT), haben gute mechanische Eigenschaften, Wärmebeständigkeit, chemische Beständigkeit und Formstabilität (obwohl es in Bezug auf diese und viele andere Eigenschaften noch Raum für Verbesserungen gibt). Diese Polyester werden verbreitet in den Bereichen Extrusion, Spritzgießen und Streckblasformen verwendet, um Produkte wie Fasern, Behälter und Folien herzustellen.

**[0003]** Während Polyester in Bereichen wie Folienblasen, Spannen, Thermoformen und Schaumextrusion verwendet werden können, ist ihre Verwendung in diesen Bereichen aufgrund von Schwierigkeiten, die sich aus einem engen Verarbeitungsfenster und der Notwendigkeit von spezialisierten Verarbeitungsgeräten ergeben, häufig beschränkt. Dies ist im Allgemeinen ein Ergebnis von Mängeln in der Schmelzrheologie von Polyestern für diese und andere Anwendungen. Polyester haben typischerweise eine geringe Schmelzviskosität, geringe Schmelzfestigkeit und geringe Schmelzelastizität. Während die Mängel in der Schmelzrheologie eines Polyesterharzes in manchen Fällen zum Teil durch die Verwendung relativ teurer und hochentwickelter Verarbeitungsgeräte überwunden werden können, schränken diese Mängel solche Verwendungen von Polyesterharzen im Allgemeinen ein.

**[0004]** Die Verwendung verschiedener polyfunktioneller Kopplungsmittel einschließlich Pyromellithsäuredianhydrid (PDMA) zur Einführung von Verzweigungen in Polyester, um die Schmelzviskosität oder Schmelzfestigkeit zu verbessern, wird zum Beispiel in Leslie et al., US 4,145,466, und Ghatta et al., US 5,362,763 und US 5,422,381, diskutiert. Solche Reagentien werden während der Polyestersynthese durch ein Festkörper-Polykondensationsverfahren eingebaut oder erfordern ein solches Verfahren nach dem Schmelzmischen, um ein Produkt mit ausreichender Grenzviskosität zu ergeben.

**[0005]** Dijkstra, US 3,553,157, Hayashi, US 5,134,028, und Rotter und Melquist, US 5,288,764, offenbaren die Verwendung von PDMA entweder allein oder als Masterbatch in PET zur Verbesserung der Eigenschaften von PET in einem Schmelzverarbeitungsverfahren.

**[0006]** Muschiatti, US 5,229,432, beschreibt die Verwendung von verschiedenen Verzweigungsmitteln einschließlich Disäuren, Dianhydriden und Polyhydroxyverbindungen in einem Extruder, um PET mit hoher Schmelzfestigkeit für Schaumstoffanwendungen zu erhalten. Ähnlich offenbaren Smith und Trevitt, CH 678184 A5, dass ein Polycarbonsäureanhydrid (einschließlich PDMA) zusammen mit einem mehrwertigen Alkohol in einem Schmelzmischverfahren mit PET kombiniert werden kann, um die Schmelzviskosität zu verbessern. Diese Veröffentlichungen schweigen jedoch über die Notwendigkeit einer sorgfältigen Kontrolle des Verhältnisses der Komponenten, die erforderlich ist, um die erheblichen Verbesserungen in den rheologischen Eigenschaften, die wir gefunden haben, zu erreichen.

**[0007]** Neben den Einschränkungen bei Polyestern in Bezug auf die Schmelzrheologie haben sie auch im Allgemeinen eine schlechte Schmelzstabilität. Die Schmelzstabilität kann beschrieben werden als Beständigkeit gegenüber Polymerabbau während der Verarbeitung im geschmolzenen Zustand (der sich durch ein reduziertes Molekulargewicht oder eine reduzierte Grenzviskosität und/oder eine Erhöhung der Menge der Abbauprodukte bemerkbar macht). Hydrolyse ist ein Weg, auf dem Polyester unter Bildung von Materialien mit niedrigerem Molekulargewicht (geringerer Grenzviskosität) abgebaut werden. Hydrolyse macht sich auch durch eine Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften des Polymers, wie Reiß- und Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit sowie Biegelebensdauer, bemerkbar.

**[0008]** Die fehlende Schmelzstabilität von Polyestern macht sich auch dadurch bemerkbar, dass es nicht möglich ist, PET-Abfall, insbesondere für Anwendungen im Kontakt mit Lebensmitteln, effizient zu recyceln. Wenn PET zum Beispiel verwendet wird, um Behälter für kohlenensäurehaltige Getränke herzustellen (durch Spritzgießen zu Vorformlingen und anschließendes Streckblasformen), kommt es zu einer erheblichen Abnahme des Molekulargewichts und einer entsprechenden Abnahme der Grenzviskosität des PET. Dies führt zu ei-

ner Abnahme der Schmelzviskosität und Schmelzfestigkeit des PET relativ zu dem jungfräulichen Harz, so dass das verarbeitete Material für die Wiederverarbeitung zu Flaschen für Kohlensäurehaltige Getränke ungeeignet ist. Ein Ansatz, der eingesetzt wird, um recycelte PET-Abfälle zu verwenden, besteht darin, sie während der Herstellung der Flaschenvorformlinge durch Spritzgießen als Zwischenschicht zwischen jungfräuliches PET einzubauen. Dieser Ansatz erfordert sehr hochentwickelte Spritzgießgeräte, und das Verfahren ist nicht völlig zufriedenstellend, da die sandwichartigen Vorformlinge schwieriger zu Flaschen streckblasgeformt werden können als die Vorformlinge, die nur aus jungfräulichem PET bestehen.

**[0009]** Weitere Verfahren, die darauf abzielen, das Molekulargewicht von recyceltem PET zu erhöhen, wie Ausheizen, sind teuer und machen die Verwendung von recyceltem PET oft ökonomisch unattraktiv.

**[0010]** Wir haben jetzt herausgefunden, dass die Schmelzphasenreaktion eines Polyesterharzes mit einem mehrwertigen Alkohol und einem polyfunktionellen Säureanhydrid in Kombination so gesteuert werden kann, dass erhebliche Verbesserungen in der Schmelzrheologie (z. B. Schmelzviskosität, Schmelzfestigkeit), Grenzviskosität und im Molekulargewicht ( $M_w$ ,  $M_z$ ) des Polyesters entstehen.

**[0011]** Gemäß einem ersten Aspekt wird ein Polymerblend mit einem Polyester, einem polyfunktionellen Säureanhydrid, das wenigstens drei Säuregruppen oder Säuregruppenreste aufweist, und einem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon bereitgestellt, wobei der mehrwertige Alkohol wenigstens drei Hydroxygruppen aufweist und wobei das Stoffmengenverhältnis des polyfunktionellen Säureanhydrids zu dem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon im Bereich von  $2 : 1$  bis  $(10 \times C) : 1$  liegt, wobei C die Stoffmenge der Hydroxygruppen in mol pro Mol des mehrwertigen Alkohols oder Vorläufers davon ist.

**[0012]** Gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Modifizieren eines Polyesters bereitgestellt, das Folgendes umfasst: das Umsetzen des Polyesters mit einem polyfunktionellen Säureanhydrid und einem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon, wobei das polyfunktionelle Säureanhydrid wenigstens drei Hydroxygruppen aufweist, wobei der mehrwertige Alkohol wenigstens drei Hydroxygruppen aufweist und wobei die polyfunktionelle Säure oder das polyfunktionelle Anhydrid und der mehrwertige Alkohol oder Vorläufer davon im Bereich von  $2 : 1$  bis  $(10 \times C) : 1$  vorhanden sind, wobei C die Zahl der Hydroxygruppen in dem mehrwertigen Alkohol ist.

**[0013]** Gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Koppeln von Polymeren an wenigstens ein reaktives Polymer bereitgestellt, das Folgendes umfasst: das Umsetzen des Polyesters und des wenigstens einen reaktiven Polymers in der Schmelzphase mit einem polyfunktionellen Säureanhydrid und einem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon, wobei das polyfunktionelle Säureanhydrid wenigstens drei Säuregruppen oder Säuregruppenreste aufweist und wobei der mehrwertige Alkohol wenigstens drei Hydroxygruppen aufweist und wobei das polyfunktionelle Säureanhydrid und der mehrwertige Alkohol oder Vorläufer davon im Bereich von  $2 : 1$  bis  $(10 \times C) : 1$  vorhanden sind, wobei C die Zahl der Hydroxygruppen in dem mehrwertigen Alkohol ist.

**[0014]** Gemäß einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein verzweigter oder kettenverlängerter Polyester oder Polyesterblend bereitgestellt, der gebildet ist durch die Schmelzphasenreaktion eines Polyesterharzes mit einem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon und einem polyfunktionellen Säureanhydrid in Kombination, wobei das polyfunktionelle Säureanhydrid wenigstens drei Säuregruppen oder Säuregruppenreste aufweist und wobei der mehrwertige Alkohol wenigstens drei Hydroxygruppen aufweist und wobei die polyfunktionelle Säure oder das polyfunktionelle Anhydrid und der mehrwertige Alkohol oder Vorläufer davon in einem Stoffmengenverhältnis im Bereich von  $2 : 1$  bis  $(10 \times C) : 1$  vorhanden sind, wobei C die Zahl der Hydroxygruppen in dem mehrwertigen Alkohol ist.

**[0015]** Die vorliegende Erfindung stellt auch Polymere und Polymerblends bereit, die durch das hier beschriebene Verfahren hergestellt werden.

**[0016]** Polyester, die für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind vorzugsweise thermoplastische Polyester und umfassen alle makromolekularen Heteroketten-Verbindungen, die Carbonsäureestergruppen als Repetiereinheiten im Gerüst des Polymers besitzen. Ebenfalls geeignet für die Verwendung als Polyester in der vorliegenden Erfindung sind Polymere, die Ester an Seitenketten oder Pfropfeinheiten enthalten. Ebenfalls geeignet für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind Copolymere, in die Monomere mit Carbonsäureestergruppen (im Gerüst oder als Seitengruppen oder Pfropfeinheiten) eingebaut sind, und Derivate von Polymeren, die die Carbonsäureestergruppen (im Gerüst oder als Seitengruppen oder Pfropfeinheiten) beibehalten. Die Polyester, die für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet

sind, können auch Säuren, Anhydride und Alkohole im Gerüst oder als Seitenketten enthalten (z. B. Acryl- und Methacryl-haltige Polymere). Solche Polymere können auch als eines oder beide Additive zum Modifizieren der Polyester fungieren.

**[0017]** Bevorzugte Polyester für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylenphthalat (PEN), Copolymere von PET, Copolymere von PBT, Copolymere von PEN, flüssigkristalline Polyester (LCP) und Polyester von Kohlensäure (Polycarbonate) sowie Blends von einem oder mehreren davon.

**[0018]** Zu den Copolymeren von PET gehören Varianten, die andere Comonomere enthalten. Zum Beispiel kann das Ethandiol durch andere Dirole, wie Cyclohexandimethanol, ersetzt werden, so dass ein PET-Copolymer entsteht. Zu den Copolymeren von PBT gehören Varianten, die andere Comonomere enthalten. Zu den Copolymeren von PEN gehören Varianten, die andere Comonomere enthalten. Copolymere von PEN/PET sind ebenfalls für die vorliegende Erfindung geeignet. Diese Copolymere können mit anderen Polyestern vermischt sein. Gemäß der vorliegenden Erfindung können auch andere Blends von Polyestern bereitgestellt werden. Die Verwendung des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung hat die Wirkung, die Kopplung zwischen gemischten Polyestern zu erhöhen. Die Modifikation gemäß der vorliegenden Erfindung kann einen oder beide (alle) Polyester betreffen, die im Blend vorhanden sind, und kann in situ mit der Wirkung durchgeführt werden, alle im Blend vorhandenen Polyester zu modifizieren.

**[0019]** Zu den flüssigkristallinen Polyestern gehören Polyhydroxybenzoesäure (HBA), Poly-2-hydroxy-6-naphthoesäure und Polynaphthalinterephthalat (PNT), ein Copolymer von 2,6-Dihydroxynaphthalin und Terephthalsäure. Copolymere von flüssigkristallinen Polyestern mit anderen Polyestern sind für die vorliegende Erfindung ebenfalls geeignet.

**[0020]** Zu den Polymeren, die Ester, Säure oder Alkohol in einer Seitenkette oder Pfropfseinheit enthalten, gehören Polymethylmethacrylat (oder andere Methacrylate oder Acrylate), Polymethacrylsäure, Polyacrylsäure, Polyhydroxyethylmethacrylat, Stärke, Cellulose usw.

**[0021]** Zu den Copolymeren oder Pfropfcopolymeren, die Säure, Ester oder Alkohol enthaltende Polymere enthalten, gehören Ethylen-co-Vinylacetat, Ethylen-co-Vinylalkohol, Ethylen-co-Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid-gepfropftes Polyethylen usw.

**[0022]** Mehrwertige Alkohole, die für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, haben eine Funktionalität von drei oder mehr, und es wird davon ausgegangen, dass sie wenigstens drei Hydroxygruppen pro Molekül aufweisen. Zum Beispiel hat Glycerin eine Funktionalität von drei, und Pentaerythrit hat eine Funktionalität von vier. Beispiele für geeignete mehrwertige Alkohole und Vorläufer davon sind Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Ester davon, 1,2,6-Hexantriol, Sorbit, Glycerintripropylat und Polyetherglycole mit einer Hydroxyfunktionalität von mehr als drei, Glycerintribenzoat, 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxymethyl)cyclohexan, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat sowie Dipentaerythrit, Tripentaerythrit usw. Triole, die durch Kondensieren von Alkylenoxiden, die 2–6 Kohlenstoffatome aufweisen, z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid, mit mehrwertigen Startern, die 3–6 Kohlenstoffatome aufweisen, z. B. Glycerin, Diglycerin usw., abgeleitet sind, können ebenfalls verwendet werden. Es ist auch möglich, Alkohol (oder Derivate davon) enthaltende Polymere oder Copolymere als mehrwertigen Alkohol zu verwenden, z. B. Poly(ethylen-co-vinylalkohol), Poly(ethylen-co-vinylacetat). Hydroxyfunktionelle Silane oder Siloxane können ebenfalls als geeigneter mehrwertiger Alkohol oder Derivat davon verwendet werden. Es können auch mehrere mehrwertige Alkohole in Kombination verwendet werden.

**[0023]** Zu den bevorzugten mehrwertigen Alkoholen oder Derivaten davon gehören Pentaerythrit oder Esterderivate davon, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Glycerin.

**[0024]** Der mehrwertige Alkohol kann durch eine Verbindung bereitgestellt werden, die in situ in den mehrwertigen Alkohol umgewandelt wird. Solche Verbindungen werden hier im Allgemeinen als Vorläufer des mehrwertigen Alkohols bezeichnet. Zu den geeigneten Vorläufern der mehrwertigen Alkohole gehören Esterderivate der mehrwertigen Alkohole.

**[0025]** Polyfunktionelle Säureanhydride, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, haben eine Funktionalität von drei oder mehr, und es wird davon ausgegangen, dass sie wenigstens drei Säuregruppen oder Säuregruppenreste pro Molekül aufweisen. Es wird davon ausgegangen, dass die polyfunktionellen Säureanhydride eine Funktionalität haben, wobei Trimellithsäureanhydrid eine Funktionalität von drei

und Pyromellithsäureanhydrid eine Funktionalität von vier hat.

**[0026]** Beispiele für polyfunktionelle Säureanhydride sind aromatische Säureanhydride, cyclische aliphatische Anhydride, halogenierte Säureanhydride, Pyromellithsäuredianhydrid, Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid, Diphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid, 5-(2,5-Dioxotetrahydro-3-furanyl)-3-methyl-3-cyclohexen-1,2-dicarbonsäuredianhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)etherdianhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)thioetherdianhydrid, Bisphenol-A-bisetherdianhydrid, 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluorpropandianhydrid, 2,3,6,7-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfondianhydrid, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, Hydrochinonbisetherdianhydrid, 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid, 1,2,3,4-Cyclobutantetracarbonsäuredianhydrid, 3,4-Dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinbernsteinsäuredianhydrid, Bicyclo[2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäuredianhydrid, Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propandianhydrid, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid, 4,4'-Oxydiphthalsäuredianhydrid (ODPA) und Ethylendiamintetraessigsäuredianhydrid (EDTAh). Es ist auch möglich, Säureanhydrid enthaltende Polymere oder Copolymere als Säureanhydridkomponente zu verwenden. Es können auch mehrere polyfunktionelle Säureanhydride in Kombination verwendet werden.

**[0027]** Zu den bevorzugten polyfunktionellen Säureanhydriden gehören Pyromellithsäuredianhydrid, 1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid, 1,2,3,4-Cyclobutantetracarbonsäuredianhydrid und Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid. Am meisten bevorzugt handelt es sich bei dem polyfunktionellen Säureanhydrid um Pyromellithsäuredianhydrid.

**[0028]** Das Stoffmengenverhältnis des polyfunktionellen Säureanhydrids zu dem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon liegt im Bereich von  $2 : 1$  bis  $(10 \times C) : 1$ , wobei C die Stoffmenge des Alkohols (oder Äquivalents) in dem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon ist.

**[0029]** Besonders bevorzugt liegt das Stoffmengenverhältnis des polyfunktionellen Säureanhydrids zu dem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon im Bereich von  $2 : 1$  bis  $(2 \times C) : 1$ .

**[0030]** Um die Berechnung des Stoffmengenverhältnisses eindeutig zu demonstrieren, wird das folgende Beispiel angegeben:

Beispielberechnung: Für die Modifikation von Polyethylterephthalat (PET) unter Verwendung von Pyromellithsäuredianhydrid (PMDA) und Pentaerythrit (Pent'ol)

PMDA	= tetrafunktionelles Säureanhydrid
Pentaerythrit	= tetrafunktioneller Alkohol

**[0031]** Der in diesem Beispiel verwendete mehrwertige Alkohol, Pentaerythrit, hat eine Funktionalität von 4, und daher ist  $C = 4$ .

**[0032]** Das Stoffmengenverhältnis von PMDA zu Pentaerythrit liegt im Bereich von  $0,5 : 1$  bis  $40(10 \times 4) : 1$ , wobei das bevorzugte Stoffmengenverhältnis von PMDA zu Pentaerythrit im Bereich von  $2 : 1$  bis  $8(2 \times 4) : 1$  liegt.

**[0033]** Zum Beispiel entspricht die Verwendung von 0,1 Mol-% Pentaerythrit (bezogen auf die Gesamtmenge des Esters im Polyester) und die Verwendung eines Stoffmengenverhältnisses von PMDA zu Pentaerythrit von  $4 : 1$  einer PMDA-Beladung von 0,4 Mol-%.

**[0034]** Um 100 kg PET (520,83 mol Ethylterephthalat-Repetiereinheit – 192 g/mol) zu modifizieren, entsprechen die 0,1 Mol-% Pentaerythrit 0,520 mol, und das ist gleich 70,83 g. Die 0,4 Mol-% PMDA entsprechen 2,083 mol, und das ist gleich 454,15 g. Die 0,1 Mol-% Pentaerythrit entsprechen 0,07 Gew.-% des Gesamtgemischs (Additive plus PET). Entsprechend entsprechen 0,4 Mol-% PMDA 0,45 Gew.-% des Gesamtgemischs.

**[0035]** Vorzugsweise liegt die Menge des mehrwertigen Alkohols oder Derivats davon als Molprozentanteil der Gesamtmenge des Esters in dem Polyester im Bereich von 0,005 bis 4 Mol-%, vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 1 Mol-% und besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 0,015 Mol-%. Der Molprozentanteil des polyfunktionellen Säureanhydrids kann unter Verwendung der obigen Stoffmengenverhältnisformel aus der Funktionalität des mehrwertigen Alkohols berechnet werden. Die Grenzen wären  $0,005$  bis  $40 \times C$ , wobei die bevorzugten Grenzen  $0,1$  bis  $2 \times C$  betragen.

Beispielberechnung: PET-Modifikation unter Verwendung von Pentaerythrit ( $C = 4$ ) und PMDA und eines 4 : 1-Stoffmengenverhältnisses von PMDA zu Pentaerythrit  
Pentaerythrit ( $C = 4$ )

Bereich 0,005 bis 4 Mol-%	(0,003 bis 2,341 Gew.-%)
bevorzugt 0,01 bis 1 Mol-%	(0,007 bis 0,670 Gew.-%)
besonders bevorzugt 0,01 bis 0,015 Mol-%	(0,007 bis 0,011 Gew.-%)

#### PMDA

Bereich 0,01 bis 32 Mol-%	(0,011 bis 30,024 Gew.-%)
bevorzugt 0,02 bis 8 Mol-%	(0,023 bis 8,64 Gew.-%)
besonders bevorzugt 0,08 bis 0,120 Mol-%	(0,091 bis 1,365 Gew.-%)

**[0036]** Kondensationskatalysatoren können zu dem Reaktionsgemisch gegeben werden, um die Geschwindigkeit der Reaktion des polyfunktionellen Säureanhydrids und des mehrwertigen Alkohols oder Vorläufers davon mit dem Polyester zu erhöhen. Kondensationskatalysatoren können auch verwendet werden, um das Ausmaß der Reaktion zu verbessern und damit die Verbesserung der Schmelzfestigkeitseigenschaften zu verstärken.

**[0037]** Zu den typischen Kondensationskatalysatoren gehören Lewis-Säuren, wie Antimontrioxid, Titanoxid und Dibutylzinndilaurat. In der vorliegenden Erfindung können auch andere Kondensationskatalysatoren verwendet werden.

**[0038]** Die Polyester und Gemische der vorliegenden Erfindung können vorteilhafterweise mit unmodifizierten Polyesterharzen gemischt werden, wobei die unmodifizierten Polyesterharze die gleichen wie die zur Herstellung des modifizierten Polyesters verwendeten oder davon verschieden sein können. Der modifizierte Polyester kann als Masterbatch verwendet werden, das vorcompoundiert und anschließend zugemischt oder im Schmelzmisch- oder anderen Verarbeitungsgeräten verarbeitet wird, um dem Gemisch verbesserte Eigenschaften zu verleihen.

**[0039]** Zu den anderen Additiven, die in das Polymergemisch der vorliegenden Erfindung eingebaut werden können, gehören monofunktionelle Additive, die als Blocker wirken sollen, um den Grad der Kettenverlängerung und/oder Verzweigung zu steuern, wie von Edelman et al. in US 4,161,579 für die Herstellung von gesteuerten verzweigten Polyestern durch eine Kombination von Kondensation/Festphasenpolykondensation beschrieben wurde. Beispiele für geeignete monofunktionelle Additive sind Säuren (z. B. Benzoesäure) oder Anhydride oder Ester davon (z. B. Benzoesäureanhydrid, Essigsäureanhydrid). Monofunktionelle Alkohole können ebenfalls verwendet werden.

**[0040]** Additive (z. B. Carbonate) können eingebaut werden, um das Schäumen des Polymerblends zu verstärken, wenn geschäumte Produkte erforderlich sind. Es können auch Gase in das Polymerblend der vorliegenden Erfindung eingeblasen werden, um physikalisches anstatt chemisches Schäumen zu erreichen.

**[0041]** Zu den anderen Additiven, die hinzugefügt werden können, gehören Pigmente, Füllstoffe, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Farbverbesserer usw. (oder jedes Additiv, das nicht bei der ursprünglichen Polyesterherstellung mitverwendet wird).

**[0042]** Das reaktive Polymer, das für die Verwendung im dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung geeignet ist, kann andere Polyester oder andere Polymere, die funktionelle Gruppen enthalten, welche mit dem polyfunktionellen Säureanhydrid oder dem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon oder dem Polyester reagieren können, umfassen.

**[0043]** Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kann der Polyester zweckmäßigerweise durch Schmelzmischen mit dem mehrwertigen Alkohol oder dessen Vorläufer und dem polyfunktionellen Säureanhydrid umgesetzt werden. Das Schmelzmischen kann zweckmäßigerweise mit Geräten zur kontinuierlichen Extrusion, wie Doppelschneckenextrudern, Einzelschneckenextrudern, anderen Mehrfachschnellenextrudern und Farell-Mischern, erreicht werden. Geräte für die halbkontinuierliche oder diskontinuierliche Polymerverarbeitung können ebenfalls verwendet werden, um das Schmelzmischen zu erreichen. Zu den geeigneten Geräten gehören Spritzgussgeräte, Banbury-Mischer und Chargenmischer. Zu den statischen Mischgeräten können Rohre gehören, die feste Hindernisse enthalten, welche in einer solchen Weise angeordnet sind, dass die

Unterteilung und Rekombination des Stroms begünstigt wird, so dass der mehrwertige Alkohol und der Vorläufer davon und die polyfunktionellen Säureanhydride gründlich mit dem Polyester gemischt werden.

**[0044]** Vorteilhafterweise haben wir herausgefunden, dass die Reaktion eines mehrwertigen Alkohols oder eines Vorläufers davon in Kombination mit einem polyfunktionellen Säureanhydrid und einem Polyester oder Polyesterblend in einer Schmelzmischapparatur ein Produkt mit wesentlich verbesserter Schmelzrheologie liefert, dessen Grenzviskosität genauso groß oder größer ist als die des Polyesters oder Polyesterblends. Die Wirkung der Verwendung des mehrwertigen Alkohols oder dessen Vorläufers und eines polyfunktionellen Säureanhydrids in Kombination ist viel größer als die der Verwendung eines der beiden Reagentien allein. Der Effekt kann durch die Zugabe eines Polykondensationskatalysators weiter verstärkt werden. Dies bedeutet, dass ein Produkt gebildet werden kann, indem man sehr geringe Mengen an zugesetzten Reagentien verwendet, im Vergleich zu Verfahren, die früher von Smith und Trevitt beschrieben wurden.

**[0045]** Außerdem haben wir herausgefunden, dass das so gebildete Produkt wesentlich weniger Farbe hat als mit PDMA allein gebildetes Produkt.

**[0046]** Ohne uns auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, glauben wir, dass der mehrwertige Alkohol durch Alkohololyse unter Bildung eines verzweigten Polyesters mit dem Polyester reagiert und auch gewährleistet, dass der Polyester eine wesentliche Fraktion an Hydroxyendgruppen aufweist. Das polyfunktionelle Säureanhydrid wirkt als Kopplungsmittel sowie auch als Dehydratisierungsmittel und gewährleistet dadurch, dass es während der Verarbeitung keine Molekulargewichtsreduktion gibt, und ergibt je nach dem Stoffmengenverhältnis von mehrwertigem Alkohol zu eingesetztem Anhydrid eine Erhöhung des Molekulargewichts und der Grenzviskosität. Das polyfunktionelle Säureanhydrid kann auch als Verzweigungsmittel wirken. Der mehrwertige Alkohol und das polyfunktionelle Säureanhydrid sollten so gewählt werden, dass man den gewünschten Verzweigungsgrad sowie auch Löslichkeit oder Verträglichkeit mit dem zu modifizierenden Polyester erhält.

**[0047]** Wir glauben auch, dass die Reaktion nach dem Schmelzmischen selbst im festen Zustand durch Polykondensation weitergehen kann. Der mehrwertige Alkohol oder dessen Vorläufer und das polyfunktionelle Säureanhydrid können entweder gleichzeitig oder nacheinander zu dem Polyester gegeben werden, und zwar bevor, während oder nachdem der Polyester geschmolzen ist, oder während eines zweiten Schmelzvorgangs nach der Anfangsmodifikation. Diese aufeinanderfolgenden Zugaben können verwendet werden, um die Struktur sowie die Leistungsfähigkeit des resultierenden Polymers zu steuern. Zum Beispiel kann die Zugabe des mehrwertigen Alkohols oder des Vorläufers davon zusammen mit dem polyfunktionellen Säureanhydrid zu einer Reaktion führen, die mit der Reaktion mit dem Polyester konkurriert und ein vorläufiges sternartiges Molekül bilden kann. Alternativ dazu kann die Umsetzung des mehrwertigen Alkohols oder seines Derivats mit dem Polyester anfangs zu einer Kettenspaltung/Hydrolyse führen. In einer anschließenden Reaktion mit dem polyfunktionellen Säureanhydrid kann eine Kopplung der Reaktionsprodukte resultieren.

**[0048]** Wir fanden es besonders zweckmäßig, durch Mischen von Polyesterpulver mit dem polyfunktionellen Säureanhydrid und dem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon in einem Trichter ein Masterbatch herzustellen und das Gemisch gravimetrisch zusammen mit dem zu modifizierenden Polyester einem Doppelschneckenextruder zuzuführen. Das Schmelzmischen erfolgt im Extruder. Vorzugsweise wird ein Vakuum an den Extruder angelegt, um nicht umgesetzte Komponenten oder Nebenprodukte, die sich gebildet haben können (wie Wasser), zu entfernen. Dann tritt das extrudierte Produkt aus dem Extruder aus, wird abgekühlt (z. B. durch ein Wasserbad geleitet) und dann zu einem Granulat geschnitten. Gegebenenfalls kann die Reaktion durch Polykondensation im festen Zustand fortgesetzt werden.

**[0049]** Polykondensationen im festen Zustand werden im Allgemeinen mit Materialien durchgeführt, die bereits einmal irgendeinen Typ von Extruder durchlaufen haben, um ein Material mit einem erhöhten Molekulargewicht herzustellen. Das Erhitzen bestimmter Polymere (z. B. Polyester) unterhalb ihres Schmelzpunkts dient dazu, das Polymer zu trocknen und die Polymerisation des Polymers auszudehnen, was zu einem erhöhten Molekulargewicht und zu einer erhöhten Grenzviskosität des Materials führt. Dies kann geschehen entweder durch (a) Erhitzen eines Polymers auf hohe Temperaturen während einer langen Zeitspanne (15–40 Stunden) oder durch (b) Verwendung von ionisierender Strahlung, sobald das polymere Material hergestellt wurde.

**[0050]** Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann verwendet werden, um die Nettozersetzung (z. B. Hydrolyse), die Polyester während der thermischen Verarbeitung (z. B. Extrusion) allein oder in Blends mit anderen Polymeren oder Additiven (z. B. Füllstoffen) erfahren, zu begrenzen oder einzudämmen.

**[0051]** Die Polymerblends der vorliegenden Erfindung können vorteilhafterweise zur Verwendung in Blasfoli-

enanwendungen ausgewählt werden, wo eine höhere Schmelzviskosität, Viskoelastizität und Festigkeit in der Schmelze höhere Aufblasverhältnisse, eine größere biaxiale Orientierung und schnellere Durchsätze erlauben, während die Blasenstabilität aufrechterhalten wird.

**[0052]** Die verbesserte Schmelzrheologie der Polymerblends der vorliegenden Erfindung erlaubt vorteilhafterweise eine Reduktion der Verarbeitungsschritte und eine Verbesserung der Materialeigenschaften. Die Verbesserungen der Schmelzrheologie erlauben es, die Polyester der vorliegenden Erfindung ohne vorheriges Trocknen zu verarbeiten, und erleichtern das Blasformen der Polyester, und insbesondere erleichtern die Verbesserungen der Schmelzrheologie das Streckblasformen, erleichtern das Schäumen von Polyestern, verstärken die Haftung des Polyesters an polaren Füllstoffen, wie sie in glasverstärkten Polyestern verwendet werden, erlauben es, Polyester mit größerer Leichtigkeit einem Thermoforming zu unterziehen, und erlauben es, Polyester miteinander zu koppeln, so dass Copolymere mit verbesserten Eigenschaften einschließlich Sperreigenschaften und Sauerstoffdurchlässigkeit entstehen.

**[0053]** Vorteilhafterweise können recycelte Polyester mit dem mehrwertigen Alkohol oder dessen Vorläufern und dem polyfunktionellen Säureanhydrid umgesetzt werden. Vorteilhafterweise ermöglicht die vorliegende Erfindung eine Aufwertung von recycelten Polyestern, so dass sie jungfräulichen Polyestern in Bezug auf Schmelzviskosität äquivalent oder überlegen sind (z. B. Modifikation von recyceltem PET zur Verbesserung seiner Verarbeitung und Leistungsfähigkeit als innere Schicht in streckgeblasenen Flaschen). Solche recycelten Polyester sind unter anderem für die Verwendung in Verpackungsmaterialien geeignet.

**[0054]** Die Polymerblends der vorliegenden Erfindung zeigen Verbesserungen der Schmelzrheologie, während die Farbentwicklung während der Verarbeitung minimiert wird und für Anwendungen im Kontakt mit Lebensmitteln geringere Mengen von extrahierbaren Stoffen ermöglicht werden.

**[0055]** Die modifizierten Polyester der vorliegenden Erfindung ergeben neben Verbesserungen der Schmelzfestigkeit und Schmelzrheologie auch verbesserte Kristallisationseigenschaften. Die modifizierten Polyester ergeben erhöhte Spitzenkristallisationstemperaturen und eine erhöhte Geschwindigkeit und einen erhöhten Grad der Kristallisation. Es hat sich gezeigt, dass die Erhöhungen der Spitzenkristallisationstemperatur, des Grads und der Geschwindigkeit der Kristallisation selbst bei geringen Zugabemengen des polyfunktionellen Säureanhydrids und des mehrwertigen Alkohols oder des Vorläufers davon effektiv sind. Vorteilhafterweise werden die Verbesserungen der Kristallisationseigenschaften beobachtet, wenn eine geringe Menge eines modifizierten Masterbatches in Verbindung mit einem Blend von unmodifiziertem Polyester verwendet wird. Die Verbesserung der Kristallisationseigenschaften sind auch dann vorteilhaft, wenn die Schmelzfestigkeit oder Schmelzrheologie nicht wesentlich verbessert wird.

**[0056]** Während Keimbildner, wie Polyolefine, mit Polyestern gemischt wurden, um die Kristallisationsleistung des Polyesters zu verbessern, führt ihre Verwendung im Allgemeinen zu einer vorzeitigen Verfärbung und Zersetzung des Polyesters. Die Verfärbung und Zersetzung führt dazu, dass Bänder oder Abfälle aus dem Thermoforming nicht wiederverarbeitet werden können. Der modifizierte Polyester der vorliegenden Erfindung reduziert die Notwendigkeit der Verwendung eines keimbildenden Polyolefins und erlaubt dadurch eine leichte Wiederverarbeitung von Bändern oder Abfällen aus dem Thermoforming.

**[0057]** Im Allgemeinen können mit dem Reaktorkondensations-/polykondensationsverfahren nur statistische Polyester-Copolymere hergestellt oder gebildet werden. Für einige Anwendungen ist es wünschenswerter, koinische oder Blockpolyester zu verwenden. Das herkömmliche Verfahren zur Herstellung solcher Materialien ist die Umesterung. Umesterung kann ein schwierig zu steuerndes Verfahren sein, und zu viel Umesterung führt zu einem stärker statistischen Copolyester, der möglicherweise nicht geeignet ist (z. B. können einige PET/PEN-Blends bei übermäßiger Umesterung nicht streckblasgeformt werden). Das Kopplungsverfahren des dritten Aspekts der vorliegenden Erfindung liefert ein alternatives Mittel zur Bildung von Blockpolyester-Copolymeren. Die Kopplung und Verzweigung kann auch ein Mittel ergeben, um nichtlineare Blockpolyester für einen weiten Bereich von Anwendungen (z. B. als Schmelzfestigkeitsverbesserer) herzustellen. Durch Kopplung/Verzweigung gebildete Blockcopolymere können in situ in einem Blend hergestellt werden, zum Beispiel durch Spritzgießen. Für Blockcopolymere wird davon ausgegangen, dass andere Eigenschaften als eine verbesserte Schmelzrheologie erforderlich sein können, und daher ist es möglicherweise nicht wünschenswert, das Molekulargewicht des Copolymers oder seinen Verzweigungsgrad wesentlich zu erhöhen.

**[0058]** Nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung können verzweigte oder kettenverlängerte Polymere oder Copolymere zur Verwendung als Einsatzmaterialien oder Additive für die Herstellung von Artikeln mit verbesserten Eigenschaften (z. B. Gaspermeabilität, Wärmebeständigkeit, Schlagzähigkeit) oder verbesserter

Verarbeitbarkeit (z. B. Polymer mit hoher Schmelzviskosität für Streckblasformen, Extrusionsblasformen, Folienformen, Schäumen, Thermoformen, Extrusion, Spritzgießen oder irgendein anderes thermisches Verfahren für Polymere) gebildet werden.

**[0059]** Vorteilhafterweise kann die vorliegende Erfindung verwendet werden, um die Verarbeitbarkeit und/oder die Produktleistungsfähigkeit von Polyestern oder polyesterhaltigen Copolymeren oder Blends sowohl bei herkömmlichen als auch bei nichtherkömmlichen Anwendungen durch Herstellung von kettenverlängerten Polyestern oder Copolymer-Polyestern (z. B. Mischung verschiedener Polyester oder eines Polyesters und ester- oder alkoholhaltigen Polymeren) durch Kopplung (und Umesterung) zu verbessern.

**[0060]** Das nach dem Verfahren des dritten Aspekts der vorliegenden Erfindung hergestellte verzweigte/kettenverlängerte Copolymerprodukt kann eine verbesserte Schmelzrheologie haben oder auch nicht. Das Produkt wird jedoch dank seiner Struktur im Vergleich zu Copolymeren ähnlicher Zusammensetzungen, die mit anderen Mitteln hergestellt wurden, vorteilhafte Eigenschaften haben.

**[0061]** In der gesamten Beschreibung und den folgenden Ansprüchen ist das Wort "umfassen" oder Variationen davon, wie "umfasst" oder "umfassend", wenn der Kontext keine andere Interpretation erfordert, so zu verstehen, dass es den Einschluss einer angegebenen ganzen Zahl oder Gruppe von ganzen Zahlen impliziert, nicht aber den Ausschluss irgendeiner anderen ganzen Zahl oder Gruppe von ganzen Zahlen.

**[0062]** Die vorliegende Erfindung wird weiterhin unter Bezugnahme auf die folgenden nichteinschränkenden Beispiele beschrieben.

#### Beispiele – Allgemeines Verfahren

##### (1) Modifikation in einem Doppelschneckenextruder (TSE)

**[0063]** In den Beispielen wurden zwei verschiedene Doppelschneckenextruder verwendet, nämlich (i) ein JSW TEX 30 und (ii) ein W + P ZSK 30. Beschreibungen jedes Extruders und der eingesetzten Betriebsbedingungen sind im Folgenden skizziert.

##### JSW TEX 30

**[0064]** Der JSW TEX 30 ist ein Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 30 mm und einem Gesamt-L/D-Verhältnis von 42 (mit zehn temperaturgeregelten Zylinderabschnitten mit L/D 3,5, drei ungeheizten Probenahmeüberwachungsblocks mit L/D 1,167 und einem gekühlten Zufuhrblock mit L/D 3,5]. Der Extruder wurde entweder in gleichsinnig rotierendem (kämmend und selbstreinigend) oder gegensinnig rotierendem (kämmend und nichtselbstreinigend) Modus mit Durchsätzen zwischen 5 und 30 kg/h und Schneckengeschwindigkeiten zwischen 100 und 400 U/min betrieben. Die Temperaturen der Zylinderabschnitte wurden zwischen 250 und 320°C eingestellt. Ein typisches eingestelltes Zylindertemperaturprofil ist wie folgt (Zone 1 bis zur Düse): 250°C, 280°C mal 9. Die Schmelztemperaturen und -drücke wurden an drei Punkten entlang des Zylinders und in der Düse überwacht.

##### W + P ZSK 30

**[0065]** Der W + P ZSK 30 ist ein gleichsinnig rotierender kämmender selbstreinigender Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 30 mm und einem Gesamt-L/D-Verhältnis von 40 [mit sechs erhitzten Zylinderzonen]. Der Extruder wurde mit Durchsätzen zwischen 5 und 10 kg/h und Schneckengeschwindigkeiten zwischen 100 und 200 U/min betrieben. Die Temperaturen der Zylinderabschnitte wurden zwischen 260 und 280°C eingestellt. Ein typisches eingestelltes Zylindertemperaturprofil ist wie folgt (Zone 1 bis zur Düse): 260°C, 280°C mal 5. Die Schmelztemperatur und der Schmelzdruck wurden im Düsenabschnitt des Extruders überwacht.

**[0066]** Für beide Doppelschneckenextruder wurde der modifizierte Polyester, der aus der Düse des Extruders trat, in einem Wasserbad gekühlt, zu einem Granulat geschnitten und dann kristallisiert und vor jeder weiteren Analyse in einem Ofen oder Exsiccator (Taupunkt -70°C) unter Stickstoff getrocknet.

##### (2) Modifikation in einem Einschneckenextruder (SSE)

**[0067]** Der in den Beispielen verwendete Einschneckenextruder war ein segmentierter Brabender-Einschne-

ckenextruder mit  $L/D = 25$  (4 erhitzte Zylinderabschnitte) und einem Schneckendurchmesser von 19 mm. (auch im Brabender durchmischen lassen)

#### (4) Einbau des Modifikators

**[0068]** Sowohl bei den Doppelschnecken-(JSW TEX 30 und W + P ZSK30) als auch bei dem Einschneckenextruder (Brabender) wurden die Modifikatoren (polyfunktionelles Säureanhydrid, mehrwertiger Alkohol und Kondensationskatalysator) entweder: (i) als modifiziertes Masterbatch hinzugefügt, wobei die Modifikatoren mit dem zu modifizierenden Polymer in Form eines Pulvers gemischt und dann zusammen mit der Hauptbeschickung des Polymergranulats oder -pulvers der Hauptbeschickungsöffnung des Extruders zugeführt wurden; (ii) unverdünnt zusammen mit der Hauptbeschickung des zu modifizierenden Polymergranulats oder -pulvers in die Hauptbeschickungsöffnung gegeben; oder (iii) mit dem gesamten zu modifizierenden Polymer (größtenteils als gepulvertes Polymer) vorgemischt und dann der Hauptbeschickungsöffnung des Extruders zugeführt.

**[0069]** Typischerweise enthielt das modifizierte Masterbatch 2 Gew.-% bis 60 Gew.-% Modifikatoren, wobei der Rest aus Polyester (typischerweise als Pulver) bestand.

#### Verfahrensbewertung

**[0070]** Die Auswirkung der Verarbeitung und Zusammensetzung auf die Probeneigenschaften wurde überwacht durch:

(i) Grenzviskosität (IV), gemessen unter Verwendung eines Davenport-Schmelzviskosimeters oder des IV einer äquivalenten Lösung unter Verwendung eines Kapillar-Viskosimeters;

(ii) Die Schmelzfestigkeiten wurden auf einem "Rheotens" Melt Strength Tester, Typ 010.1, gemessen, der von der Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH in Buchen, Deutschland, geliefert wurde. Dieser Test beinhaltet das Ziehen eines extrudierten Polymerstrangs senkrecht in den Spalt zwischen zwei gegensinnig rotierenden Walzen. Der Strang wurde gedehnt, wobei man einen Brabender-Plasticord-Einschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 19 mm und einem Längen-Durchmesser-Verhältnis ( $L/D$ ) von 25 verwendete. Das Extrudat trat über eine rechtwinklige Kapillardüse (2 mm Durchmesser) aus. Das verwendete Temperaturprofil war entlang der Länge des Zylinders des Extruders gleichmäßig, und die Düse wurde auf 270°C eingestellt. Schmelzflussindices (MFI) wurden bei 230°C mit einer Last von 2,16 kg gemessen. Das Walzenpaar wird auf dem Arm einer Waage montiert, was es erlaubt, die Kraft beim Ziehen des Strangs zu messen. Die Geschwindigkeit der Walzen wird mit einer gleichmäßigen Beschleunigung erhöht. Während der Test fortschreitet, nimmt die Kraft zu, bis der Strang schließlich bricht. Die Kraft beim Brechen wird "Schmelzfestigkeit" genannt.

Es gibt zwar keinen international etablierten Standard für die Testanforderungen beim Testen der Schmelzfestigkeit, doch liefern Vergleichswerte der Schmelzfestigkeit, die unter den gegebenen Testbedingungen erhalten wurden, eine quantitative Bestimmung der im Patent verwendeten Erhöhung der Schmelzfestigkeit. Die verwendeten Testbedingungen waren: Düsentemperatur 270°C, Extruder-Ausstoßrate ca. 4 g/min, Beschleunigung 1,2 cm/s<sup>2</sup>, Zugstrecke 210 mm, Stahlwalzen mit matter Oberfläche.

(iii) GPC-Molekulargewichtsanalyse, überwacht durch Auflösen der Probe in einem Gemisch von 2 Gew.-% Hexafluorisopropanol (HFIP)/98 Gew.-% Chloroform und Eluieren der Probe durch zwei GPC-Säulen von Polymer Labs (effektives Molekulargewicht 100–2000000). Eine universelle Eichung wurde verwendet, um PET-Äquivalent-Molekulargewichte zu erhalten;

(iv) DSC-Analyse unter Verwendung von entweder einem Perkin Elmer DSC-7 oder einem TA Instruments Modulated DSC, das mit einer Scan-Geschwindigkeit von 20°C pro min betrieben wurde;

(v) Tests des Schmelzflussindex (MFI) bei 280°C unter Verwendung einer Last von 2,16 kg (die Proben wurden 4 Stunden lang bei 160°C vorgetrocknet) gemäß ASTM 1238.

(vi) Die Tropfzeiten wurden durch Messen der Zeit bestimmt, die der (an der Düsenoberfläche abgeschnittene) Polyesterstrang braucht, um von der Düse des Extruders (entweder JSW TEX 30, W + P ZSK 30 oder Brabender SSE) auf den Boden zu tropfen. Der Tropfzeittest kombiniert die Effekte der Schmelzviskosität, Dehnungviskosität, Kettenverwirrung (anhand der Düsenquellung zu beobachten) und Elastizität (anhand der Tendenz zum Widerstand gegen die nächste Bildung zu beobachten).

Tabelle "1": Polyester- und andere Polymer-Einsatzmaterialien, die in den Beispielen verwendet wurden

Nr.	Handelsname	Hersteller	Kommentare
1	Skypet AC	Skico, Korea	PET-Copolymer mit einer Grenzviskosität (IV) von 0,75
2	Shinpet 5015w	Shinkong, Taiwan	PET-Copolymer mit einer Grenzviskosität von 0,75
3	Eastapak 9663	Eastman Chemical Ltd.	PET-Homopolymer mit einer IV von 0,80
4	Cleartuf 8406	Shell Chemical Company	PET-Copolymer mit einer IV von 0,84
5	Hypertuf 86017	Shell Chemical Company	Copolymer von PET und Polyethylenphthalat (PEN) mit der Zusammensetzung 92 Mol-% PEN und 8 Mol-% PET
6	Repete	ACI	Recycling-PET; nominelle IV = 0,70
7	Phoenix PCR PET	Phoenix Pty Ltd, USA	Recycling-PET; nominelle IV = 0,70
8	St. Jude PCR PET	St. Jude Pty Ltd, USA	Recycling-PET; enthält grünes Kupferphthalocyanin-Grünpigment; nominelle IV = 0,70
9	Eastapak 9506	Eastman Chemical Ltd.	PET-Homopolymer mit IV von 0,95

## Vergleichsbeispiele CE-1 bis CE-10 – Wirkung von PMDA-Additiv allein – ohne Katalysator

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis PMDA/Pent'ol	IV <sup>c</sup> (dl/g)
CE-1	0,000 <sup>a</sup>	0,000	0,000	–	0,75
CE-2	0,000 <sup>b</sup>	0,000	0,000	–	0,59
CE-3	0,050	0,000	0,000	–	0,62
CE-4	0,100	0,000	0,000	–	0,70
CE-5	0,200	0,000	0,000	–	0,70
CE-6	0,300	0,000	0,000	–	0,70
CE-7	0,500	0,000	0,000	–	0,83
CE-8	1,000	0,000	0,000	–	0,77
CE-9	1,500	0,000	0,000	–	0,66
CE-10	3,000	0,000	0,000	–	< 0,50

<sup>a</sup>Probe nicht extrudiert – jungfräuliches Skypet AC zur Kontrolle<sup>b</sup>extrudiertes jungfräuliches Material<sup>c</sup>IV berechnet nach Davenport-Verfahren

## Vergleichsbeispiele CE-11 bis CE-15 – Wirkung von Pentaerythrit-Additiv allein – ohne Katalysator

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis PMDA/Pent'ol	IV <sup>c</sup> (dl/g)
CE-11	0,000 <sup>a</sup>	0,000	0,000	–	0,75
CE-12	0,000 <sup>b</sup>	0,000	0,000	–	0,59
CE-13	0,000	0,010	0,000	–	0,64
CE-14	0,000	0,200	0,000	–	0,66
CE-15	0,000	0,300	0,000	–	0,57

<sup>a</sup>Probe nicht extrudiert – jungfräuliches Skypet AC zur Kontrolle<sup>b</sup>extrudiertes jungfräuliches Material<sup>c</sup>IV berechnet nach Davenport-Verfahren

Beispiele 1 bis 7 – Wirkung von verschiedenen Stoffmengenverhältnissen der Additive (PMDA zu Pent'ol) –  
ohne Katalysator

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis PMDA/Pent'ol	IV <sup>c</sup> (dl/g)
CE-16	0,000 <sup>a</sup>	0,000	0,000	–	0,75
CE-17	0,000 <sup>b</sup>	0,000	0,000	–	0,59
CE-18	0,300	0,374	0,000	0,5:1,0	0,65
CE-19	0,300	0,188	0,000	1,0:1,0	0,68
1	0,300	0,094	0,000	2,0:1,0	0,71
2	0,300	0,062	0,000	3,0:1,0	0,75
3	0,300	0,047	0,000	4,0:1,0	0,76
4	0,300	0,037	0,000	5,0:1,0	0,80
5	0,300	0,031	0,000	6,0:1,0	0,78
6	0,300	0,023	0,000	8,0:1,0	0,76
7	0,300	0,019	0,000	10,0:1,0	0,73

<sup>a</sup>Probe nicht extrudiert – jungfräuliches Skypet AC zur Kontrolle

<sup>b</sup>extrudiertes jungfräuliches Material

<sup>c</sup>IV berechnet nach Davenport-Verfahren

Beispiele 8 bis 14 – Wirkung von verschiedenen Stoffmengenverhältnissen der Additive (PMDA zu Pent'ol) –  
mit Katalysator

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis PMDA/Pent'ol	IV <sup>c</sup> (dl/g)
CE-20	0,000 <sup>a</sup>	0,000	0,000	–	0,75
CE-21	0,000 <sup>b</sup>	0,000	0,000	–	0,59
CE-22	0,300	0,186	0,015	1,0:1,0	0,62
8	0,300	0,093	0,015	2,0:1,0	0,69
9	0,300	0,062	0,015	3,0:1,0	0,74
10	0,300	0,047	0,015	4,0:1,0	0,77
11	0,300	0,037	0,015	5,0:1,0	0,86
12	0,300	0,031	0,015	6,0:1,0	0,91
13	0,300	0,023	0,015	8,0:1,0	0,85
14	0,300	0,019	0,015	10,0:1,0	0,84

<sup>a</sup>Probe nicht extrudiert – jungfräuliches Skypet AC zur Kontrolle

<sup>b</sup>extrudiertes jungfräuliches Material

<sup>c</sup>IV berechnet nach Davenport-Verfahren

## Beispiele 15 bis 23 – Wirkung verschiedener Mengen von Additiven

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengen-verhältnis PMDA/Pent'ol	Schmelz-festigkeit im Zugtest (cN)	Schmelz-festigkeit Geschwin-digkeit (cm/s)	IV <sup>c</sup> (dl/g)	IV <sup>d</sup> (dl/g)
CE-23	0,000 <sup>a</sup>	0,000	0,000	–	0,7	47	0,75	–
CE-24	0,000 <sup>b</sup>	0,000	0,000	–	0,5	34	0,59	–
CE-25	0,300	0,186	0,015	1,0:1,0	0,4	45	0,62	–
15	0,300	0,093	0,015	2,0:1,0	0,5	47	0,69	–
16	0,300	0,062	0,015	3,0:1,0	0,5	45	0,74	–
17	0,326	0,057	0,015	3,6:1,0	8,0	106	0,93	1,02
18	0,354	0,058	0,015	3,8:1,0	10,0	115	0,88	0,98
19	0,670	0,110	0,029	3,8:1,0	59	18	0,98	–
20	0,300	0,037	0,015	5,0:1,0	9,5	118	0,86	–
21	0,600	0,062	0,030	6,0:1,0	26,7	10	0,91	–
22	0,351	0,031	0,015	7,1:1,0	7,0	112	0,91	0,94
23	0,300	0,023	0,015	8,0:1,0	1,2	60	0,85	–

<sup>a</sup>Probe nicht extrudiert – jungfräuliches Skypet AC zur Kontrolle<sup>b</sup>extrudiertes jungfräuliches Material<sup>c</sup>IV berechnet nach Davenport-Verfahren<sup>d</sup>IV berechnet nach dem Lösungsverfahren in Phenol/Tetrachlorethan

## Beispiele 24 und 25 – Wirkung verschiedener Stoffmengenverhältnisse von Additiven auf eine andere PET-Sorte (Shinpet)

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengen-verhältnis PMDA/Pent'ol	Schmelz-festigkeit im Zugtest (cN)	Schmelz-festigkeit Geschwin-digkeit (cm/s)	IV <sup>c</sup> (dl/g)
CE-26	0,000 <sup>a</sup>	0,000	0,000	–	0,6	40	0,73
CE-27	0,000 <sup>b</sup>	0,000	0,000	–	< 1	50	0,69
CE-28	0,990	0,000	0,000	–	4	49	0,84
24	0,857	0,134	0,000	4,0:1,0	70	10	1,00
25	0,912	0,078	0,000	7,3:1,0	43	17	0,94

<sup>a</sup>Probe nicht extrudiert – jungfräuliches Shinpet 5015 w zur Kontrolle<sup>b</sup>extrudiertes jungfräuliches Material<sup>c</sup>IV berechnet nach Davenport-Verfahren

## Beispiele 26 bis 28 – Wirkung verschiedener Stoffmengenverhältnisse von Additiven auf eine recycelte PET-Sorte (ACI)

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis PMDA/Pent'ol	IV <sup>c</sup> (dl/g)
CE-29	0,000 <sup>a</sup>	0,000	0,000	–	< 0,7
CE-30	0,000 <sup>b</sup>	0,000	0,000	–	0,54
26	0,326	0,057	0,015	3,6:1,0	1,01
27	0,354	0,029	0,029	7,6:1,0	0,91
28	0,297	0,086	0,030	2,2:1,0	0,89

<sup>a</sup>Probe nicht extrudiert – Recycling-PET (ACI Repete, nominelles IV 0,7)<sup>b</sup>Probe ohne Additive extrudiert<sup>c</sup>IV berechnet nach Davenport-VerfahrenBeispiele 29 bis 33 – Wirkung der Verarbeitungsbedingungen auf die Modifikation der Blends von PET (Cleartuf 8406) und PEN-co-PET (Hypertuf 86017) – Modifikation in Doppelschneckenextruder<sup>a</sup>

Probe Nr.	Zusammensetzung Cleartuf 8406 (Hypertuf 86017) Gew.-%	Durchsatz (kg/h)	PMDA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Extruder Motorstrom (Ampère)	MFI bei 280 °C, 2,16 kg Last (g/10 min)
CE-31	100 (0)	5	0	0	0	9	18,0
CE-32	0 (100)	5,2	0	0	0	10	5,6
CE-33	75,9 (24,1)	5	0	0	0	9	?
29	100 (0)	5,2	0,354	0,029	0,015	19	?
30	3,8 (96,2)	5,2	0,354	0,029	0,015	17	1,3
31	76,1 (23,9)	10,2	0,181	0,015	0,008	14	6,8
32	76,5 (23,5)	5,2	0,354	0,029	0,015	21	2,7
33	76,5 (23,5)	10,4	0,354	0,029	0,015	17	4,5

<sup>a</sup>JSW TEX 30<sup>b</sup>Modifikatoren wurden mit PET-Pulver (Cleartuf 8406) gemischt und als Masterbatch mit 0,2 kg/h hinzugefügt

Beispiele 34 bis 38 – Modifikation eines PET-Copolymers (Shinpet 5015w) – Wirkung des Stoffmengenverhältnisses der Additive (PMDA und Pent'ol) – Modifikation in Doppelschneckenextruder<sup>a</sup>

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis PMDA/Pent'ol	MFI bei 280 °C, 2,16 kg Last (g/10 min)
CE-34	0	0	0	–	33,9
34	0,3	0,062	0,015	3,0:1	8,6
35	0,3	0,046	0,015	4,0:1	8,6
36	0,3	0,037	0,015	5,0:1	12,1
37	0,3	0,031	0,015	6,0:1	–
38	0,3	0,027	0,015	7,0:1	9,3

<sup>a</sup>JSW TEX 30

Beispiele 39 bis 43 – Modifikation eines PET-Copolymers (Shinpet 5015w) in einem Einschneckenextruder – Wirkung der Additivmenge

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis PMDA/Pent'ol	Tropfzeit (s) <sup>a</sup>	Motordrehmoment (MG)
CE-35	0	0	0	–	4,4	50
39	0,15	0,0187	0,0075	5:1	8,4	200
40	0,3	0,037	0,015	5:1	15,5	450
41	0,45	0,056	0,0225	5:1	16,0	400
42	0,6	0,075	0,030	5:1	17,0	600
43	3,0	0,37	0,15	5:1	21,3	–

<sup>a</sup>Die gemessene Schmelztemperatur lag im Bereich von 302 bis 303°C.

Am Extruder eingestelltes Zylindertemperaturprofil: 270, 280, 320, 280°C  
Schneckengeschwindigkeit = 20 U/min

Beispiele 44 bis 47 – Modifikation eines PET-Homopolymers (Eastman 9663) in einem Einschneckenextruder – Wirkung der Additivmenge

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis PMDA/Pent'ol	Tropfzeit (s) <sup>a</sup>	Motordrehmoment (MG)	MFI bei 280 °C (g/10 min)
CE-36	0	0	0	–	5,9	–	24,7
44	0,1	0,012	0,005	5:1	10,5	350	17,8
45	0,2	0,025	0,010	5:1	22,2	350	12,1
46	0,3	0,037	0,015	5:1	43,8	735	5,4
47	0,6	0,075	0,030	5:1	113,9	1000	–

<sup>a</sup>Die gemessene Schmelztemperatur lag im Bereich von 294 bis 296°C.

Am Extruder eingestelltes Zylindertemperaturprofil: 250, 260, 300, 270°C  
 Schneckengeschwindigkeit = 20 U/min

Beispiele 48 bis 53 – Wirkung des Mischens von vormodifiziertem PET-Homopolymer (Eastman 9663) mit jungfräulichem PET-Homopolymer – Modifikation in einem Einschneckenextruder

Probe Nr.	Blendzusammensetzung mod. PET (jungfr. PET) Gew.-%	PMDA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis PMDA/Pent'ol	Tropfzeit (s) <sup>a</sup>
CE-36	0 (100)	0	0	0	–	5,9
46	100 (0)	0,3	0,037	0,015	5:1	43,8
47	100 (0)	0,6	0,075	0,030	5:1	113,9
48	10 Gew.-% Ex 50, 90 Gew.-% jungfr.	0,03	0,0037	0,0015	5:1	6,5
49	20 Gew.-% Ex 50, 80 Gew.-% jungfr.	0,06	0,0074	0,003	5:1	6,6
50	5 Gew.-% Ex 51, 95 Gew.-% jungfr.	0,03	0,0037	0,0015	5:1	11,1
51	10 Gew.-% Ex 51, 90 Gew.-% jungfr.	0,06	0,0074	0,003	5:1	14,6

<sup>a</sup>Die gemessene Schmelztemperatur lag im Bereich von 294 bis 296°C.

Am Extruder eingestelltes Zylindertemperaturprofil: 250, 260, 300, 270°C  
 Schneckengeschwindigkeit = 20 U/min

Beispiel 54 – Wirkung der Zugabe von Trimellithsäureanhydrid (TMA), Pentaerythrit und Katalysator zu PET-Copolymer (Shinpet 5015w) – Modifikation in einem Einschneckenextruder

Probe Nr.	TMA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis TMA/Pent'ol	MFI bei 280 °C (g/10 min)
CE-37	0	0	0	–	54,0
52	0,259	0,047	0,015	4:1	40,3

Am Extruder eingestelltes Zylindertemperaturprofil: 250, 260, 300, 270°C  
 Schneckengeschwindigkeit = 20 U/min

Beispiele 55 bis 57 – Wirkung der Zugabe von Cyclopentan-1,2,3,4-tetracarbonsäuredianhydrid (CPTDA), Pentaerythrit und Katalysator zu PET-Copolymer (Shinpet 5015w) – Modifikation in einem Einschneckenextruder

Probe Nr.	CPTDA Gew.-% <sup>a</sup>	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis CPTDA/Pent'ol <sup>b</sup>	MFI bei 280 °C (g/10 min)
CE-38	0	0	0	–	54,0
53	0,73	0,188	0,030	2:1	51,4
54	0,36	0,047	0,015	4:1	36,6
55	0,36	0,031	0,015	6:1	30,4

<sup>a</sup>Gew.-% des verwendeten technischen CPTDA – nominelle Reinheit 80%

<sup>b</sup>wenn angenommen wird, dass das verwendete CPTDA zu 80% rein war

Beispiel 58 – Wirkung der Zugabe von 4,4'-Oxydiphthalsäuredianhydrid (ODPA), Pentaerythrit und Katalysator zu PET-Copolymer (Shinpet 5015w) – Modifikation in einem Einschneckenextruder

Probe Nr.	ODPA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis ODPA/Pent'ol	MFI bei 280 °C (g/10 min)
CE-38	0	0	0	–	54,0
56	0,84	0,094	0,032	4:1	48,0

Beispiele 59 bis 63 – Wirkung der Zugabe von PMDA, Trimethylolethan (TME) und Katalysator zu PET-Copolymer (Shinpet 5015w) – Modifikation in einem Einschneckenextruder

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	THME Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis PMDA/THME	Tropfzeit (s)	Motordrehmoment (MG)	MFI bei 280 °C (g/10 min)
CE-38	0	0	0	–	6,6	15	54,0
CE-39	0,3	0	0	–	19,9	120	16,2
CE-40	0,3	0	0,015	–	24,9	292	7,2
57	0,6	0,092	0,030	3,6:1	175,0	380	
58	0,3	0,083	0,015	2:1	17,0	74	12,7
59	0,3	0,041	0,015	4:1	64,5	265	3,1
60	0,3	0,028	0,015	6:1	54,1	200	6,1
61	0,3	0,021	0,015	8:1	77,0	220	6,8

THME-Funktionalität = 3

Beispiele 64 bis 68 – Wirkung der Zugabe von PMDA, Glycerin und Katalysator zu PET-Copolymer (Shinpet 5015w) – Modifikation in einem Einschneckenextruder

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	Glycerin Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis PMDA/Glycerin	Tropfzeit (s)	Motordrehmoment (MG)	MFI bei 280 °C (g/10 min)
CE-38	0	0	0	–	6,6	15	54,0
CE-39	0,3	0	0	–	19,9	120	16,2
CE-40	0,3	0	0,015	–	24,9	292	7,2
62	0,6	0,063	0,03	4:1	365	600	0,9
63	0,3	0,063	0,015	2:1	41,9	800	7,3
64	0,3	0,032	0,015	4:1	54,7	300	6,3
65	0,3	0,021	0,015	6:1	49,0	350	5,4
66	0,3	0,016	0,015	8:1	29,1	140	5,6

Beispiele 69 bis 75 – Wirkung der Zugabe von PMDA, Dipentaerythrit (DPE) und Katalysator zu PET-Copolymer (Shinpet 5015w) – Modifikation in einem Einschneckenextruder

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	DPE Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis PMDA/DPE	Tropfzeit (s)	Motordrehmoment (MG)	MFI bei 280 °C (g/10 min)
CE-38	0	0	0	–	6,6	15	54,0
CE-39	0,3	0	0	–	19,9	120	16,2
CE-40	0,3	0	0,015	–	24,9	292	7,2
67	0,3	0,35	0,015	1:1	105,8	253	5,2
68	0,1	0,058	0,005	2:1	18,6	200	17,7
69	0,2	0,116	0,010	2:1	44,8	310	10,4
70	0,3	0,175	0,015	2:1	362,0	900	3,5
71	0,3	0,087	0,015	4:1	181,0	245	4,8
72	0,3	0,044	0,015	8:1	68,1	480	4,7
73	0,3	0,029	0,015	12:1	48,9	1485	2,8

Beispiele 76 und 77 – Wirkung der Modifikation von recyceltem PET (Phoenix – PCR PET) – Verschiedene Mengen von Modifikatoren – Modifikation in einem Doppelschneckenextruder<sup>a</sup>

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis PMDA/Pent'ol	Düsenquellverhältnis	MFI bei 280 °C (g/10 min)
CE-41	0	0	0	–	–	58
CE-42	0	0	0	–	0,6	72
74	0,740	0,115	0,011	4:1	3,8	8,0
75	1,398	0,217	0,021	4:1	5,3	0,8

<sup>a</sup>W + P ZSK 30

(Anmerkung: Phoenix mit 5 kg/h verarbeitet)

Beispiele 78 bis 80 – Wirkung der Modifikation von recyceltem PET (St. Jude – PCR PET – "grün" pigmentiert)  
– verschiedene Mengen von Modifikatoren – Modifikation in einem Doppelschneckenextruder<sup>a</sup>

Probe Nr.	PMDA Gew.-%	Pent'ol Gew.-%	Katalysator Gew.-%	Stoffmengenverhältnis PMDA/Pent'ol	Düsenquellverhältnis	MFI bei 280 °C (g/10 min)
CE-43	0	0	0	–	–	59
CE-44	0	0	0	–	0,7	75
76	0,435	0,068	0,007	4:1	1,2	30
77	0,865	0,135	0,013	4:1	1,8	9,6
78	1,730	0,270	0,026	4:1	2,8	1,0

<sup>a</sup>W + P ZSK 30

(Anmerkung: St. Jude mit 10 kg/h verarbeitet)

Beispiele 81 bis 85 und 40 – Bewertung der Schäumbarkeit von modifiziertem recyceltem PET und jungfräulichem PET – Schäumung in Einschneckenextruder unter Verwendung von CO<sub>2</sub>

**[0071]** Ein segmentierter Killion-Schneckenextruder mit einem Durchmesser von 30 mm und einem L : D-Verhältnis von 40 : 1, der mit einer Stabdüse mit sehr kleinem Durchmesser (etwa 1 mm) ausgestattet war, wurde in dieser Arbeit verwendet. Vorgetrocknetes Harz wurde über einen Beschicker in den Trichter dosiert und innerhalb einer Länge von 19D plastifiziert. Kohlendioxid wurde an diesem Punkt unter konstantem Druck eingeblasen (unterstützt von einem luftbetriebenen Gas-Booster) und in die Schmelze eingemischt. Je nach dem Typ der rheologischen Merkmale des Harzes wurden verschiedene Verfahrensbedingungen verwendet. Bei jedem Durchlauf wurden Bedingungen variiert, um die beste Schaumstruktur zu erzeugen. Die Düsentemperaturen lagen im Bereich von 235 bis 267°C, die Düsendrücke im Bereich von 1500 bis 2500 psi, und die Gasdrücke im Bereich von 1000 bis 2000 psi. Die Schneckengeschwindigkeit und Zufuhrgeschwindigkeit wurden konstant gehalten. Die Harze wurden in Bezug auf Schmelzflussindex bei 280°C/2,16 kg, Dichte, Zellgröße und Gleichmäßigkeit analysiert.

Probe Nr.	Gesamtmenge der Additive (Gew.-%)	Druck beim Gaseinblasen (MPa) <sup>a</sup>	Druck an Düse (MPa)	Schmelztemp. (°C)	Schaumdichte (kg/m <sup>3</sup> )	Mittlere Schaumzellgröße (µm)
Phoenix	0	2,1	2,6	242	b	b
74	0,9	2,3	11,2	242	0,19	450
75	1,7	2,6	2,8	262	0,17	370
St. Jude						
CE-44	0	2,1	2,6	239	b	b
76	0,5	0,9	1,2	247	0,43	490
77	1,0	6,1	14,2	248	0,11	430
78	2,0	3,2	4,0	266	0,11	350
Shinpet						
40	0,3	3,5	4,0	252	0,15	440

<sup>a</sup>Druck am Gaseinblasanschluss = Druck an der Gasflasche plus Druck aus der Schmelze

**[0072]** Der Fachmann wird sich darüber im Klaren sein, dass die hier beschriebene Erfindung auch zu anderen Variationen und Modifikationen als den hier speziell beschriebenen in der Lage ist. Man sollte sich darüber im Klaren sein, dass die Erfindung alle solchen Variationen und Modifikationen umfasst, die von ihrem Wesen und Umfang abgedeckt sind. Die Erfindung umfasst auch alle Schritte, Merkmale, Zusammensetzungen und Verbindungen, die in dieser Beschreibung individuell oder kollektiv genannt werden bzw. auf die hingewiesen wird, sowie alle möglichen Kombinationen von irgend zwei oder mehr der Schritte oder Merkmale.

**Patentansprüche**

1. Polymerblend mit einem Polyester, einem polyfunktionellen Säureanhydrid, das wenigstens drei Säuregruppen oder Säuregruppenreste aufweist, und einem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon, wobei der mehrwertige Alkohol wenigstens drei Hydroxygruppen aufweist und wobei das Stoffmengenverhältnis des polyfunktionellen Säureanhydrids zu dem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon im Bereich von 2 : 1 bis  $(10 \times C) : 1$  liegt, wobei C die Stoffmenge der Hydroxygruppen in mol pro Mol des mehrwertigen Alkohols ist.
2. Polymerblend gemäß Anspruch 1, wobei der Polyester aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylenphthalat (PEN), Copolymeren von PET, Copolymeren von PBT, Copolymeren von PEN, flüssigkristallinen Polyestern (LCP) und Polyestern von Kohlensäure (Polycarbonaten) sowie Gemischen von einem oder mehreren davon besteht.
3. Polymerblend gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei dem Polyester um Polyethylenterephthalat handelt.
4. Polymerblend gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei es sich bei dem polyfunktionellen Säureanhydrid um Pyromellithsäuredianhydrid handelt.
5. Polymerblend gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der mehrwertige Alkohol aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Glycerin besteht.
6. Polymerblend gemäß Anspruch 1, wobei das Stoffmengenverhältnis im Bereich von 2 : 1 bis  $(2 \times C) : 1$  liegt.
7. Polymerblend gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Polymerblend weiterhin einen Polykondensationskatalysator umfasst.
8. Polymerblend gemäß Anspruch 7, wobei es sich bei dem Polykondensationskatalysator um Antimontrioxid handelt.
9. Polymerblend gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Polymerblend weiterhin Additive umfasst, wie sie hier beschrieben sind.
10. Verfahren zum Modifizieren eines Polyesters, umfassend das Umsetzen des Polyesters mit einem polyfunktionellen Säureanhydrid und einem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon in der Schmelzphase, wobei das polyfunktionelle Säureanhydrid wenigstens drei Hydroxygruppen aufweist, wobei der mehrwertige Alkohol wenigstens drei Hydroxygruppen aufweist und wobei die polyfunktionelle Säure oder das polyfunktionelle Anhydrid und der mehrwertige Alkohol oder Vorläufer davon im Bereich von 2 : 1 bis  $(10 \times C) : 1$  vorhanden sind, wobei C die Zahl der Hydroxygruppen in dem mehrwertigen Alkohol ist.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, wobei es sich bei dem Polyester um Polyethylenterephthalat handelt.
12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, wobei es sich bei dem Polyester um Polyethylenterephthalat handelt.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei es sich bei dem polyfunktionellen Säureanhydrid um Pyromellithsäureanhydrid handelt.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei der mehrwertige Alkohol aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Glycerin besteht.
15. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei das Stoffmengenverhältnis im Bereich von 2 : 1 bis  $(2 \times C) : 1$  liegt.
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 15, wobei die Schmelzphasenreaktion in Gegenwart eines Polykondensationskatalysators durchgeführt wird.

17. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei es sich bei dem Kondensationskatalysator um Antimontrioxid handelt.
18. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei die Schmelzphasenreaktion in Gegenwart von Additiven durchgeführt wird, die aus monofunktionellen Additiven, schäumungsverstärkenden Additiven, Pigmenten, Füllstoffen, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren und Farbverbesserern ausgewählt sind.
19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 18, wobei der Polyester durch Mischen in der Schmelze mit dem polyfunktionellen Säureanhydrid und dem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon umgesetzt wird.
20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 19, wobei der Polyester in Form eines Pulvers vorliegt.
21. Verfahren zum Koppeln von Polyestern an wenigstens ein reaktives Polymer, umfassend das Umsetzen des Polyesters und des wenigstens einen reaktiven Polymers in der Schmelzphase mit einem polyfunktionellen Säureanhydrid und einem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon, wobei das polyfunktionelle Säureanhydrid wenigstens drei Säuregruppen oder Säuregruppenreste aufweist und wobei der mehrwertige Alkohol wenigstens drei Hydroxygruppen aufweist und wobei das polyfunktionelle Säureanhydrid und der mehrwertige Alkohol oder Vorläufer davon im Bereich von  $2 : 1$  bis  $(10 \times C) : 1$  vorhanden sind, wobei C die Zahl der Hydroxygruppen in dem mehrwertigen Alkohol ist.
22. Verfahren gemäß Anspruch 21, wobei der Polyester aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylennaphthalat (PEN), Copolymeren von PET, Copolymeren von PBT, Copolymeren von PEN, flüssigkristallinen Polymeren (LCP) und Polyestern von Kohlensäure (Polycarbonaten) sowie Gemischen davon besteht.
23. Verfahren gemäß Anspruch 21 oder 22, wobei es sich bei dem Polyester und/oder dem wenigstens einen reaktiven Polymer um Polyethylenterephthalat handelt.
24. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 21 bis 23, wobei es sich bei dem polyfunktionellen Säureanhydrid um Pyromellithsäuredianhydrid handelt.
25. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 21 bis 24, wobei der mehrwertige Alkohol aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Glycerin besteht.
26. Verfahren gemäß Anspruch 21, wobei das Stoffmengenverhältnis im Bereich von  $2 : 1$  bis  $(2 \times C) : 1$  liegt.
27. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 21 bis 26, wobei die Schmelzphasenreaktion in Gegenwart eines Polykondensationskatalysators durchgeführt wird.
28. Verfahren gemäß Anspruch 27, wobei es sich bei dem Polykondensationskatalysator um Antimontrioxid handelt.
29. Verfahren gemäß Anspruch 21, wobei die Schmelzphasenreaktion in Gegenwart von Additiven durchgeführt wird, die aus monofunktionellen Additiven, schäumungsverstärkenden Additiven, Pigmenten, Füllstoffen, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren und Farbverbesserern ausgewählt sind.
30. Verfahren gemäß Anspruch 21 bis 29, wobei der Polyester und wenigstens ein reaktives Polymer durch Mischen in der Schmelze mit dem polyfunktionellen Säureanhydrid und einem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon umgesetzt werden.
31. Verfahren gemäß Anspruch 21, wobei der Polyester in Form eines Pulvers vorliegt.
32. Verzweigter oder kettenverlängerter Polyester oder Polyesterblend, gebildet durch die Schmelzphasenreaktion eines Polyesterharzes mit einem mehrwertigen Alkohol oder Vorläufer davon und einem polyfunktionellen Säureanhydrid in Kombination, wobei das polyfunktionelle Säureanhydrid wenigstens drei Säuregruppen oder Säuregruppenreste aufweist und wobei der mehrwertige Alkohol wenigstens drei Hydroxygruppen aufweist und wobei die polyfunktionelle Säure oder das polyfunktionelle Anhydrid und der mehrwertige Alkohol oder Vorläufer davon in einem Stoffmengenverhältnis im Bereich von  $2 : 1$  bis  $(10 \times C) : 1$  vorhanden

sind, wobei C die Zahl der Hydroxygruppen in dem mehrwertigen Alkohol ist.

33. Verzweigter oder kettenverlängerter Polyester oder Polyesterblend gemäß Anspruch 32, wobei der Polyester aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylenphthalat (PEN), Copolymeren von PET, Copolymeren von PBT, Copolymeren von PEN, flüssig-kristallinen Polyestern (LCP) und Polyestern von Kohlensäure (Polycarbonaten) sowie Gemischen von einem oder mehreren davon besteht.

34. Verzweigter oder kettenverlängerter Polyester oder Polyesterblend gemäß Anspruch 32 oder 33, wobei es sich bei dem Polyester um Polyethylenterephthalat handelt.

35. Verzweigter oder kettenverlängerter Polyester oder Polyesterblend gemäß einem der Ansprüche 32 bis 34, wobei es sich bei dem polyfunktionellen Säureanhydrid um Pyromellithsäuredianhydrid handelt.

36. Verzweigter oder kettenverlängerter Polyester oder Polyesterblend gemäß einem der Ansprüche 32 bis 35, wobei der mehrwertige Alkohol aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tri-pentaerythrit, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Glycerin besteht.

37. Verzweigter oder kettenverlängerter Polyester oder Polyesterblend gemäß Anspruch 32, wobei das Stoffmengenverhältnis im Bereich von 2 : 1 bis  $(2 \times C) : 1$  liegt.

38. Verzweigter oder kettenverlängerter Polyester oder Polyesterblend gemäß einem der Ansprüche 32 bis 37, wobei das Polyesterblend weiterhin einen Polykondensationskatalysator umfasst.

39. Verzweigter oder kettenverlängerter Polyester oder Polyesterblend gemäß Anspruch 38, wobei es sich bei dem Polykondensationskatalysator um Antimontrioxid handelt.

40. Verzweigter oder kettenverlängerter Polyester oder Polyesterblend gemäß Anspruch 32, wobei das Polymerblend weiterhin Additive umfasst, die aus monofunktionellen Additiven, schäumungsverstärkenden Additiven, Pigmenten, Füllstoffen, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren und Farbverbesserern ausgewählt sind, wie sie oben beschrieben sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen