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

(10) **DE 694 17 482 T3** 2004.02.12

# (12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 636 158 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 17 482.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US94/01017**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **94 907 907.3**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 94/17131**
(86) PCT-Anmeldetag: **28.01.1994**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **04.08.1994**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.02.1995**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **31.03.1999**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **16.04.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.02.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08J 9/00**
**C08K 5/15, C08L 67/02**

(30) Unionspriorität:
**10767** **29.01.1993** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**BE, CH, DE, ES, FR, GB, IE, IT, LI, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:
**BP Corporation North America Inc., Warrenville, Ill., US**

(74) Vertreter:
**WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS, KAISER, POLTE, Partnerschaft, 85354 Freising**

(72) Erfinder:
**ROTTER, George, Edmund, Clarendon Hills, IL 60514, US; MELQUIST, John, Leslie, Naperville, IL 60540, US; CHIANG, Weilong, Naperville, IL 60540, US; TSAI, Boh, Chang, Inverness, IL 60067, US; KELLY, John, Joseph, Warrenville, IL 60555, US**

(54) Bezeichnung: **ERHÖHTER DURCHSATZ BEIM SCHÄUMEN UND ANDEREN SCHMELZVERFAHREN VON POLYESTER**

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

### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

#### 1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft im allgemeinen eine Extrusion von Polyester, bei der die Festigkeit der Polyesterschmelze erhöht wird durch Umsetzen des Polyesters mit einer polyfunktionellen verzweigenden Verbindung. Im speziellen betrifft die Erfindung (1) ein Harzkonzentrat (das in einem Verfahren verwendet wird), das erhalten wird durch Schmelzverarbeiten eines Polyesters mit, bezogen auf das Gewicht des Polyesters, mehr als 2 Gew.-% und vorzugsweise mehr als 5 Gew.-% einer verzweigenden Verbindung; (2) ein stabiles Verfahren zur Herstellung von Polyesterschaum, in dem das obige Konzentrat bei vorgeschriebenen Niveaus mit dem zu schäumenden Polyester vermischt wird; und (3) ein Verfahren zum Erhalt von Polyesterartikeln wie Baudämmplatten mit Isolierwerten, die R-4 pro Inch übersteigen, Gebrauchsprodukte für Nahrungsmittel und Verpackungsprodukte für Nahrungsmittel, die alle verringerte Niveaus an nichtreagiertem Verzweigungsmittel besitzen. Beim Vergleich mit Verfahren, bei denen ein zu schäumender Polyester direkt mit der reinen verzweigenden Verbindung zusammengebracht wird und dann geschäumt wird, haben wir herausgefunden, daß das vorgemischte Konzentrat der vorliegenden Erfindung die Stabilität des Polyesterschaum-Extrusionsverfahrens wesentlich verbessern und die Menge an nichtreagiertem, in den aus dem Polyesterschaum hergestellten Artikeln vorhandenem Verzweigungsmittel reduzieren kann. Eine Verwendung des Konzentrats der Erfindung verringert die Viskosität der Polyesterextrusionsmasse nahe dem Aufgabeende des Extruders, während eine gewünschte Erhöhung der Festigkeit der Schmelze in Richtung des Endes der Extrusionslinie erreicht wird. Es können somit sowohl bei Schaum- als auch bei Nichtschaum-Polyesterschmelzherstellungsverfahren wesentliche Durchsatzsteigerungen erreicht werden.

[0002] US-A-5,000,991 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyesterharzschaums, umfassend ein Schmelzen eines thermoplastischen Polyesterharzes, Mischen des geschmolzenen Harzes mit einem Treibmittel und Extrudieren der Mischung in eine Niederdruckzone, um ein Expansionsformen durchzuführen. Gemäß den. Zeilen 42-47 der Spalte **6** kann das thermoplastische Harz mit einer Verbindung mit zwei oder mehreren Säureanhydridgruppen pro Molekül vermischt werden. Die Zeilen 11-13 der Spalte 5 lehren jedoch, daß, wenn die Menge an Anhydrid 5,0 Gewichtsteile übersteigt, die Gelbildung des geschmolzenen Materials des thermoplastischen Polyesterharzes fortschreitet und ein Extrusionsschäumen nicht bewirkt werden kann.

#### 2. Hintergrunddiskussion

[0003] Aus geschäumten Polymeren hergestellte Artikel bieten gut bekannte Vorteile gegenüber solchen, die aus nicht expandierten Materialien gemacht sind. Es existiert ein wachsendes Verlangen danach, geschäumte Artikel, die aus kristallinen oder semikristallinen Polyestern, hauptsächlich Polyethylenterephthalat ("PET") erhalten werden, erfolgreich zu kommerzialisieren. Basierend auf seine Harzeigenschaften kann von PET erwartet werden, daß es eine bessere mechanische und thermische Leistungsfähigkeit als Polystyrolschaum und eine bessere chemische Beständigkeit und Flammbeständigkeit zur Verfügung stellt. Im Zusammenhang mit der Extrusion von Polyesterschaum gibt es jedoch eine Anzahl von gut dokumentierten Problemen. In den zuvor beschriebenen Polyesterschaumverfahren haben wir eine Instabilität und geringe Dichtereduzierungen beobachtet. Wir haben ebenfalls herausgefunden, daß, wenn ein Verzweigungsmittel zur Verbesserung der Verarbeitung des Polyesters verwendet wird, relativ hohe Niveaus an nichtreagiertem Verzweigungsmittel, zum Beispiel Pyromellithsäuredianhydrid, in dem Endartikel verbleiben, was im Zusammenhang mit der potentiellen Verwendung mit Nahrungsmitteln und im Zusammenhang mit der Langzeitstabilität von Strukturschaumprodukten, die auf dem Gebiet des Wohnungsbaus verkauft werden, beanstandet werden kann.

[0004] Wesentliche Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Extrusion von kristallinen oder semikristallinen Polyesterschäumen (im Unterschied zu Polystyrolschaum) werden hauptsächlich verursacht durch (1) einen engen "Arbeitsbereich" und (2) eine geringe Festigkeit der Schmelze. Der Begriff "Arbeitsbereich" wird in dem Fachgebiet als die optimale Temperatur zum Extrudieren des Harzes zur Herstellung eines stabilen Schaums angesehen. Bei Temperaturen unterhalb des Arbeitsbereichs wird das geschmolzene Polymer entweder für eine Verarbeitung zu viskos sein oder, falls verarbeitbar, zu viskos sein, um ein Wachstum der Schaumzellen zu unterstützen, was bedeutet, daß jedes Extrudat, falls überhaupt, einen geringen Schaumcharakter besitzt. Bei Temperaturen oberhalb des Arbeitsbereichs ist die Viskosität der Extrusionsmasse gering genug, um eine Expansion des Treibmittelgases zu gestatten, jedoch zu gering, um die Schaumblasen vor einem Zusammenfallen zu bewahren, was ebenfalls ein gering geschäumtes, dichtes Produkt erzeugt. Im Idealfall sollte das zu schäumende Polymer einen sehr breiten Arbeitsbereich besitzen. Amorphe Harze (z. B. Polystyrol) besitzen im allgemeinen sehr große Arbeitsbereiche, da sie typischerweise eine graduelle Änderung

der Viskosität mit der Temperatur aufweisen. Andererseits weisen semikristalline Polymere wie Poly(ethylenterephthalat) ("PET") einen relativ abrupten Übergang von einem Material mit niedriger Viskosität oberhalb der Kristallschmelztemperatur zu einem Polymer mit hoher Viskosität unterhalb der Schmelztemperatur auf. Dies gestattet einen sehr engen Temperaturbereich, bei dem der Polyester geschäumt werden kann. Im Fall von PET bedeutet der enge Arbeitsbereich, daß sich der Schaum entweder beim Extrudieren des Harzes aus der Düse zu leicht bildet (und von selbst zusammenfällt) oder sich gar nicht bildet, wenn nicht die Extrusionsschmelztemperatur sehr genau reguliert wird. Die zusätzlichen Verfahrenskosten im Zusammenhang mit dem Beibehalten der Extrusionsbedingungen innerhalb des Arbeitsbereichs von PET erweisen sich als unpraktisch. Auch verschlechtert die geringe Festigkeit der Schmelze des Harzes die Fähigkeit von PET, das Wachsen der Blasen beim Extrudieren des Harzes aus der Düse zu unterstützen.

[0005] Ein weiteres Problem bei dem Extrusionsschäumen von Polyesterschaum ist die Schwierigkeit beim Verwenden von recyceltem PET als ein Ausgangsprodukt für ein derartiges Schäumen. Im allgemeinen ist die logarithmische Viskositätszahl von recyceltem PET geringer als die von nicht benutztem PET, aufgrund der Bearbeitung, die zur Entfernung von Verunreinigungen durch die Recyclingverarbeiter durchgeführt wird. Ein beim Versuch der Verwendung von recyceltem PET auftretendes Problem ist, daß es große Unterschiede gibt, inwieweit verschiedene Partien oder Quellen von recyceltem PET über eine Kettenverzweigungsreaktion mit PMDA in der Schmelzviskosität verbessert werden können. Einige Partien von recyceltem PET weisen eine sehr gute Verbesserung der Schmelzviskosität auf, wenn sie mit einem Kettenverzweigungsmittel wie PMDA umgesetzt werden, während andere dies nicht tun. Wir haben versucht, dieses Problem zu überwinden, so daß ein Hersteller von geschäumten PET-Artikeln beständig und verläßlich PET aus allen möglichen Quellen, einschließlich recyceltem Material, verwenden kann.

[0006] Ein weiteres bei dem Schmelzverarbeiten von PET zu überwindendes Problem ist es, daß der im allgemeinen zufriedenstellende Extruderdurchsatz höher sein sollte, um solche Verfahren wirtschaftlicher zu machen. Die Verzweigungsreaktion zwischen PMDA und PET bewirkt, während sie die Verarbeitbarkeit von PET verbessert, tendenziell eine Erhöhung des Extruderdrehmoments nahe dem Anfang der Extrudierlinie, was den Durchsatz behindern kann. Wenn zum Beispiel PET mit PMDA extrudiert wird, um ein hinsichtlich der Festigkeit der Schmelze verbessertes Harz zu erhalten, trifft man bei einem anschließenden erneuten Schmelzen dieses bereits extrudierten Materials, um durch Schmelzen Artikel herzustellen, typischerweise auf hohe Viskositäten am Anfang der Extrudierlinie, was somit den Durchsatz verringert. Es ist wünschenswert, dieses Problem soweit als möglich zu minimieren, so daß der Extruderdurchsatz erhöht werden kann.

[0007] Im Hinblick auf die vorherige Diskussion ist es eine allgemeine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Polyesterschaumextrusionsverfahren zur Verfügung zu stellen, das eine erhöhte Stabilität aufweist. Eine weitere Aufgabe ist es, geschäumte Polyesterartikel zur Verfügung zu stellen, die erhalten werden durch Extrudieren von Polyester in Gegenwart eines Verzweigungsmittels, wobei derartige Artikel reduzierte Gehalte an nichtreagiertem Verzweigungsmittel besitzen. Eine weitere Aufgabe ist es, die Verwendbarkeit von PET in PET-Schäumverfahren zu verbessern. Noch eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, den Extrusionsdurchsatz von PET-Schäumverfahren zu verbessern. Andere Aufgaben werden dem Durchschnittsfachmann im folgenden offensichtlich werden.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] In einem ersten Verfahrensaspekt ist die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Erhalten von geschäumtem Polyesterharz, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt: (1) Ausbilden einer geschmolzenen Mischung, umfassend (i) eine Hauptmenge einer ersten Harzzusammensetzung, die Polyester umfaßt, und (ii) eine geringere Menge einer zweiten Polyesterharzzusammensetzung, die mindestens 50 Gew.-% an Polyesterharz und mehr als ungefähr 2 Gew.-%, und vorzugsweise mehr als 5 Gew.-%, einer Verbindung umfaßt, die zum Verzweigen des Polyesters in der Lage ist (bevorzugte Verbindungen sind solche mit zwei oder mehreren Säureanhydridgruppen pro Molekül), und wobei die relativen Mengen der ersten und zweiten Harzzusammensetzungen so sind, daß die geschmolzene Mischung davon von 0,1 bis 1 Gew.-% der verzweigenden Verbindung umfaßt; (2) Zugeben eines Treibmittels zu der geschmolzenen Mischung und (3) Extrudieren der resultierenden Mischung, um einen Schaum zu erhalten. Das obige Verfahren, das mit einer herkömmlichen Schaumextrudierausrüstung durchgeführt werden kann, erwies sich als sehr stabil beim Herstellen von Polyalkylenterephthalatschäumen (z. B. PET-Schäumen) mit ausgezeichneten Schaumdichten von weniger als ungefähr 0,9 g/cm$^3$ und vorzugsweise weniger als 0,5 g/cm$^3$. Die Erhöhung der Stabilität des Verfahrens, wenn eine verzweigende Verbindung in der Form eines Harzkonzentrats, das mehr als 2 Gew.-% der verzweigenden Verbindung enthält, zu dem Verfahren gegeben wird, wird aus dem Fehlen von großen Veränderungen beim Extruderdrehmoment und der Schaumdichte während des kontinuierlichen Extruderbetriebs ersichtlich. Dies ist im Gegensatz zu der Instabilität des Drehmoments und der Schaumdichte, wenn die pure verzweigende Verbindung direkt zu dem Polyesterharz in der Schaumextrudierlinie gegeben wird, um eine geschmolzene Extrusionsmischung mit einer gewünschten Endkonzentration an verzweigender Verbindung zu erhalten.

[0009] Wir haben ferner herausgefunden, daß der Durchsatz des vorliegenden Verfahrens signifikant erhöht werden kann, ohne einer Verschlechterung der Qualität des Schaums, wenn die Polyester-enthaltende Zusammensetzung, die einem Schäumen gemäß der Erfindung unterzogen wird, ferner von 1 bis 20 Gew.-% an Polystyrol umfaßt.

[0010] Eine weitere Verbesserung des Verfahrens kann erhalten werden, wenn die oben angegebene erste Harzzusammensetzung des Verfahrens mit einer wäßrigen Alkali- oder Erdalkalimetallwaschlösung (die vorzugsweise Natriumhydroxid umfaßt) behandelt wird, um des ersten Harzzusammensetzung eine Metallkonzentration von 10 bis 175 ppm zu verleihen. Die Gegenwart dieser geringen Menge an Metall verbessert das Schäumungsvermögen und die Schaumqualität von sowohl frischem als auch recyceltem PET.

[0011] Die Fähigkeit der vorliegenden Erfindung, eine Stabilisierung des Verfahrens zu erreichen unter Verwenden von Polyesterkonzentraten, in denen Gehalte an verzweigender Verbindung 1 Gew.-% übersteigen, ist überraschend, da Polyesterharzzusammensetzungen, die ungefähr 1,0 Gew.-% einer verzweigenden Verbindung enthalten, schwierig zu verarbeiten sind und da die Lehre auf diesem Gebiet aufgrund einer Gelbildung gegen eine Verwendung von hohen Niveaus einer verzweigenden Verbindung (d. h. mehr als 5 Gew.-%) spricht. Wir waren dennoch überraschend erfolgreich bei der Verwendung von typischen Extrusionsbedingungen beim Herstellung von pelletisierten Konzentraten, die keine Gele aufweisen, trotz Konzentrationen an verzweigender Verbindung darin von mehr als 2 Gew.-% und vorzugsweise 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Konzentrats. Da eine Gelbildung Probleme bei einem Polyesterextrudierverfahren bewirken kann, ist es besonders überraschend, daß eine Verwendung eines Konzentrats, das relativ hohe Niveaus an verzweigendem Material enthält, die Stabilität eines Polyesterextrudierverfahrens tatsächlich eher verbessern als verschlechtern würde.

[0012] Im Hinblick auf die Eigenschaften und Vorteile des Verzweigungsmittelkonzentrats, das hierbei verwendet wird, ist die vorliegende Erfindung im Hinblick auf solche Konzentrate als eine Materialzusammensetzung definiert, die in einem Verfahren zur Verbesserung einer Verarbeitbarkeit von Polyester verwendet wird, wobei die Zusammensetzung mindestens 50 Gew.-% an Polyesterharz und mehr als 2 Gew.-%, und vorzugsweise mehr als 5 Gew.-%, einer polyfunktionellen Verbindung, die zum Verzweigen des Polyesters in der Lage ist, umfaßt. Das Konzentrat der Erfindung kann ferner durch die Drehmomentanforderungen für ein Schmelzverarbeiten des Konzentrats definiert werden. Unter bestimmten vorgeschriebenen Bedingungen, die nachfolgend ausführlicher erläutert werden, weisen die Konzentrate der Erfindung Schmelzmischdrehmomente von weniger als 3 und vorzugsweise weniger als 1 Newtonmeter auf.

[0013] Bei der Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens und Konzentrats, ist es ein weiterer Vorteil, daß Reduktionen bei den in Polyesterartikeln, einschließlich geschäumten Artikeln, vorhanden Niveaus an nichtreagiertem verzweigendem Mittel erreicht werden können. Aufgrund der Einfachheit der Handhabung und der Kosten ist das Verzweigungsmittel Pyromellithsäuredianhydrid (PMDA) ein attraktives herkömmliches Additiv, um Polyestern einen Verzweigungscharakter zu verleihen. Aus mit PMDA-verzweigten Polyestern hergestellte Artikel können jedoch unerwünscht hohe Niveaus an freiem (d. h. nichtreagiertem oder extrahierbarem) PMDA enthalten. Das Konzentrat und Verfahren der vorliegenden Erfindung kann eine ungefähr 50%ige bis 75%ige Verringerung an freiem PMDA erzeugen, im Vergleich mit Niveaus an freiem PMDA, die beobachtet werden, wenn die verzweigende Verbindung direkt als ein reines Additiv in eine Polyesterextrudierlinie eingebracht wird. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ferner ein Verfahren zum Erhalt von Polyesterartikeln, einschließlich geschäumten Artikeln, umfassend eine verzweigende Verbindung, die aus Verbindungen mit zwei oder mehreren Säureanhydridgruppen pro Molekül ausgewählt ist, wobei die verzweigende Verbindung in dem Artikel in der Form von (i) einem Umsetzungsprodukt der verzweigenden Verbindung und des geschäumten Harzes und (ii) nichtreagierter verzweigender Verbindung vorhanden ist; so daß das Verhältnis der Menge an reagierter plus nichtreagierter verzweigender Verbindung zu der Menge an nichtreagierter verzweigender Verbindung größer als 20 : 1 ist, wenn die Menge an reagierter plus nichtreagierter verzweigender Verbindung in dem Artikel größer als 5000 ppm ist, bezogen auf das Gewicht des Artikels; oder größer als 40 : 1 ist, wenn die Menge an reagierter plus nichtreagierter verzweigender Verbindung in dem Artikel geringer als 5000 ppm beträgt. Vorzugsweise enthalten gemäß dem Verfahren der Erfindung hergestellte Polyesterartikel weniger als 100 ppm an nichtreagierter verzweigender Verbindung.

[0014] Da das Konzentrat der Erfindung dazu verwendet werden kann, die Schmelzverarbeitbarkeit von Polyester sowohl bei der Schaum- als auch der Nichtschaumherstellung zu verbessern, ist die Erfindung in einem zweiten Verfahrensaspekt ferner auf ein Verfahren zum Schmelzverarbeiten von Polyester ausgerichtet, umfassend: (1) Ausbilden einer geschmolzenen Mischung, umfassend (i) eine Hauptmenge einer ersten Harzzusammensetzung, die Polyester und von 0 bis 1 Gew.-% einer Verbindung, die zum Verzweigen des Polyesters in der Lage, umfaßt, und (ii) eine geringere Menge einer zweiten Polyesterharzzusammensetzung, die mindestens 50 Gew.-% an Polyesterharz und mehr als 2 Gew.-% einer Verbindung, die zum Verzweigen des Polyesters in der Lage ist, umfaßt, wobei die relativen Mengen von (i) und (ii) derart sind, daß die geschmolzene Mischung von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% der verzweigenden Verbindung umfaßt; (2) Schmelzverarbeiten der resultierenden geschmolzenen Mischung unter Bedingungen der Zeit und Temperatur, die wirksam sind, um die

Festigkeit der Schmelze der Mischung zu verbessern; und (3) direktes Verarbeiten der geschmolzenen Mischung zu einer Folie, einem Blatt, einem Spritzgußartikel oder einem Blasformartikel.

[0015] Der Polyesterschaum der vorliegenden Erfindung, wie der aus PET erhaltene, besitzt viele mögliche Verwendungen, einschließlich solcher bei der Nahrungsmittelverpackung und auf den Gebieten der Dämmung. Seine thermischen und mechanischen Eigenschaften sind besser als bei Polystyrol, so o daß PET-Schäume Anwendungen nicht nur auf Gebieten finden können, die derzeit von Polystyrolschaum bedient werden, sondern auch auf solchen, bei denen Polystyrolschaum aufgrund seiner unzureichenden Eigenschaften (zum Beispiel mikrowellenstabile Behälter) nicht verwendet wird. PET-Schaum mag auch eine weitgehendere öffentliche Akzeptanz als ein recycelbares Produkt erzielen, was sich als ein Vorteil bei der Vermarktung erweisen könnte. Der in der vorliegenden Erfindung hergestellte PET-Schaum kann in einer großen Vielzahl von Endanwendungen verwendet werden und kann für einige dieser Anwendungen laminiert und/oder für eine Isolierung von Heißwasserleitungen oder für eine Kabelbeschichtung coextrudiert werden. Unabhängig von der Endanwendung beinhalten die durch die vorliegende Erfindung bewirkten Verfahrens- und Produktverbesserungen einen wesentlichen wirtschaftlichen Vorteil.

## AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0016] Allgemein ist ein Kontext, in dem die vorliegende Erfindung eingesetzt werden kann, der einer Polyesterschaumextrusion, wobei Polyester in einem Extruder geschmolzen und unter Druck gesetzt wird; ein geeignetes Treibmittel in das geschmolzene Polyester eingebracht wird; und das Polyester dann durch eine herkömmliche Düsenvorrichtung in einen Bereich von geringerem Druck und Temperatur extrudiert wird, woraufhin das Treibmittel sich ausdehnt, um den Polyester zu schäumen. Nach dem Kühlen kann das Schaumextrudat dann anderen herkömmlichen Verarbeitungsschritten unterzogen werden, wie einem Warmformen, um die endgültigen Artikel zu erhalten. Ein anderer Kontext, in dem die Erfindung eingesetzt werden kann, ist die Schmelzverarbeitung von nichtgeschäumten Polyesterartikeln.

[0017] Eine zentrale Eigenschaft der Erfindung umfaßt die Art und Weise, mit der eine geeignete verzweigende Verbindung zu dem Polyester in dem Extruder gegeben werden kann, um eine größere Stabilität in einem Schäumverfahren zu erreichen und um eine Verringerung der Menge an restlicher in geschäumten Artikeln enthaltener nichtumgesetzter verzweigender Verbindung zu ermöglichen. Anstelle einer direkten Zuführung einer reinen verzweigenden Verbindung in den Schaumextruder zusammen mit dem zu schäumenden Polyester, wie dies nach dem Stand der Technik durchgeführt wird, gibt das Verfahren der vorliegenden Erfindung die verzweigende Verbindung in der Form eines zuvor schmelzextrudierten Konzentratmaterials, das in sich einen relativ hohen Grad der verzweigenden Verbindung enthält, zu der Extrudierlinie.

[0018] Im Fall einer Schaumextrusion ist der zum Mischen des Konzentrats der vorliegenden Erfindung verwendete Harzträger ein Polyester und kann gleich oder verschieden von dem Polyester sein, der in dem Extruder geschäumt wird. Im Fall des Schäumens von PET haben wir herausgefunden, daß die Schaumqualität gering ist, wenn Polyethylenharz oder Polypropylenharz im Austausch für PET als das Trägerharz des Konzentrats verwendet wird. Das Konzentrat umfaßt mehr als 2 Gew.-%, und vorzugsweise mehr als 5 Gew.-%, einer verzweigenden Verbindung, die zum Verzweigen des Polyesters in der Lage ist. Eine besonders bevorzugte Menge an verzweigender Verbindung in dem Konzentrat reicht von 8 Gew.-% bis 12 Gew.-%. Bei Konzentrationen der verzweigenden Verbindung von weniger als ungefähr 2 Gew.-% ist das Konzentrat aufgrund einer hohen Viskosität schwer zu verarbeiten. Bei Konzentrationen von mehr als ungefähr 20 Gew.-% neigt die Extrusionsmasse zum Brechen, was eine Pelletisierung schwierig macht. Das Konzentrat der Erfindung ist dahingehend überraschend, daß es unter Verwendung einer herkömmlichen Pelletextrusion ohne einer merklichen Gelbildung hergestellt werden kann.

[0019] In dem Verfahren oder Erfindung kann eine geringere Menge dieses Konzentrats, das brauchbarerweise in der Form von extrudierten Pellets hergestellt wurde, zusammen mit einer Hauptmenge an Pellets oder eines Pulvers von frischem oder recyceltem Polyesteredukt in den Trichter eines herkömmlichen Extruders gegeben werden, woraufhin die gesamte Mischung aus Konzentrat + Polyester geschmolzen, innig vermischt und dann durch ein geeignetes Mundstück wie ein flaches Mundstück, ein ringförmiges Mundstück oder ein Mundstück vom Düsentyp extrudiert wird. Die relativen Mengen an vorextrudiertem Konzentrat, welches zusammen mit frischem oder recyceltem Polyesteredukt einem Schaumextruder zugeführt werden kann, sind so, daß dabei eine Endkonzentration an Verzweigungsmittel in der Extrusionsmasse von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Extrusionsmasse, erreicht wird. Obwohl es nach dem Stand der Technik bekannt ist, diese Niveaus an Verzweigungsmittel in einen zu schäumenden Polyester einzubringen, werden vom Stand der Technik die wesentlichen Vorzüge im Hinblick auf Schaumeigenschaften und Prozeßstabilität, die erzielt werden können, wenn ein Verzweigungsmittel in der Form des Konzentrats der vorliegenden Erfindung in den Polyester eingebracht wird, weder offenbart noch vorgeschlagen.

[0020] Bei einer etwas genaueren Betrachtung enthalten die Polyesterharze, die für eine Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, lineare Polyester oder Polykondensate einer aromatischen Dicarbon-

säurekomponente und einer Diolkomponente. Beispiele von Dicarbonsäurekomponenten umfassen Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, Diphenylethercarbonsäure, Diphenyldicarbonsäure, Diphenylsulfondicarbonsäure und Diphenoxyethandicarbonsäure. Beispiel von Diolkomponenten umfassen Ethylenglykol, Trimethylenglykol, Tetramethylenglykol, Neopentylglykol, Hexamethylenglykol, Cyclohexandimethanol, Tricyclodecandimethanol, 2,2-Bis(4-β-hydroxyethoxyphenyl)propan, 4,4-Bis (β-hydroxyethoxy)diphenylsulfon, Diethylenglykol und 1,4-Butandiol.

[0021] Aus den obigen Komponenten hergestellte Polyester sind nach dem Stand der Technik gut bekannt und können über die Dicarbonsäure oder geeignete Derivate wie Dimethylester der obigen Säuren hergestellt werden. In vielen Fällen sind Polyester, die für eine Verwendung in der Erfindung geeignet sind, von einer Vielzahl an Lieferanten käuflich erhältlich. Beispiele von Polyestern, die in der vorliegenden Erfindung, verwendet werden können, umfassen Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polybutylenterephthalatelastomer, amorphe Polyester, Polycyclohexanterephthalat, Polyethylennaphthalat, Polybutylennaphthalat und Mischungen der vorherigen Verbindungen. Spezielle Beispiele von im Handel erhältlichen Polyesterharzen, die in der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, sind Goodyear PET-Harze 7207 und 9506 ("C-PET"), Teijin Limited PET-Harz TR8580 und Eastman Kodak PET-Harz 9902. Die vorliegende Erfindung sollte so verstanden werden, daß die Extrusion von recyceltem PET, das bereits geringe Grade an Verzweigungsmittel enthalten kann, beabsichtigt ist. Die vorliegende Erfindung sollte ferner so verstanden werden, daß die Extrusion von PET beabsichtigt ist, das bereits geringe Grade an einem Kristallisationshilfsmittel wie Materialien mit niedrigerer Schmelztemperatur, die Polyolefine und flüssigkristalline Polymere einschließen, enthalten kann.

[0022] Der Begriff "verzweigende Verbindung" oder "Verzweigungsmittel", wie er hierin verwendet wird, besitzt die Absicht, polyfunktionelle Verbindungen mit einzuschließen, die mit Polyestern reagieren, um deren Verzweigung zu bewirken. Im Hinblick auf ihre überraschende Fähigkeit, gelfreie Konzentrate zu ergeben, sind in der vorliegenden Erfindung verzweigende Verbindungen mit zwei oder mehr Säureanhydridgruppen pro Molekül besonders bevorzugt. Pyromellithsäuredianhydrid ist besonders bevorzugt, da es ein relativ kostengünstiges im Handel erhältliches Material ist, das schnell mit dem Polyesterharz reagiert.

[0023] Eine Unterstützung der Umsetzung zwischen dem Verzweigungsmittel und dem Polyester kann erhalten werden durch Zugeben einer organischen oder anorganischen Metallverbindung der Gruppe I, II oder III direkt oder als einen Bestandteil des Konzentrats der Erfindung zu dem Schaumextruder. Solche Verbindungen können dazu verwendet werden, die Umsetzung zwischen dem Verzweigungsmittel und PET zu erleichtern und auch, um als ein Nukleierungsmittel für eine Blasenbildung zu fungieren. Beispiele von anorganischen Verbindungen umfassen Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Zinkcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Aluminiumcarbonat, Natriumoxid, Kaliumoxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid und die Hydroxide dieser Metalle. Beispiele der organischen Verbindungen umfassen Natriumstearat, Kaliumstearat, Zinkstearat, Magnesiumstearat, Calciumstearat, Aluminiumstearat, Natriummontanat, Calciummontanat, Lithiumacetat, Natriumacetat, Zinkacetat, Magnesiumacetat, Calciumacetat, Natriumcaprylat, Zinkcaprylat, Magnesiumcaprylat, Calciumcaprylat, Aluminiumcaprylat, Natriummyristat, Zinkmyristat, Magnesiummyristat, Calciummyristat, Aluminiummyristat, Calciumbenzoat, Kaliumterephthalat, Natriumterephthalat, Natriumethoxid und Kaliumphenoxid. Die Verbindungen der Metalle der Gruppe I oder II des Periodensystems, zum Beispiel Natriumcarbonat, sind bevorzugt., Zusätzlich zu den optionalen Metallverbindungen der Gruppe I, II oder III, auf die oben Bezug genommen wurde, können andere herkömmliche Additive direkt in den Schaumextruder gegeben werden oder in das Konzentrat der Erfindung eingebracht werden, um die physikalischen Eigenschaften der thermoplastischen Polyesterharzschäume und der daraus geformten Artikel zu verbessern. Beispiele solcher Additive sind Stabilisatoren, Weichmacher, Expansionsnukleierungsmittel (zur Unterstützung des Schäumens), Kristallisationsnukleierungsmittel (zur Unterstützung von späteren Warmformschritten), Pigmente, Füllstoffe, Flammverzögerungsmittel und Antistatikmittel. Es ist nicht beabsichtigt, die Arten an Expansions- oder Kristallisationsnukleierungsmitteln, die in dem Verfahren der Erfindung verwendet werden können, einzuschränken. Das Nukleierungsmittel kann grundsätzlich jedes Material oder Mischung aus Materialien sein, in Mengen, die wirksam sind, eine Kristallisation zu induzieren oder die Zellbildung und Zellstruktur zu verbessern. Falls gewünscht, kann das Nukleierungsmittel ein anderes kristallines Harz sein. Wie zum Beispiel in dem US-Patent 4,981,631 von Cheung et al. offenbart, werden geschäumte Artikel wie doppelte ofenfeste Tabletts aus PET erhalten, welches 1 bis 6 Gew.-% eines Polyolefins (d. h. Polypropylen oder Polyethylen) enthält. In der vorliegenden Erfindung erwiesen sich Talk und Natriumcarbonat als ausgezeichnete Nukleierungsmittel für eine Schaumzellenbildung, was zu einem Schaum mit ausgezeichneten Qualitäten führte. Eine Nukleierungsmittelkombination, die eine ausgezeichnete Schaumqualität in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erzeugt, umfaßt bis zu 5 Gew.-% an Talk und bis zu 0,5 Gew.-% an Natriumcarbonat, basierend auf der geschäumten Gesamtzusammensetzung.

[0024] Die optionalen Additive, auf die oben Bezug genommen wurde, welche die Metallverbindungen der Gruppe I, II und III einschließen, können dem Schaumextrusionsverfahren zugegeben werden, entweder (1) durch direktes Hinzugeben der Additive in den Schaumextruder als reine Materialien, getrennt von dem Konzentrat der Erfindung; (2) durch Mischen der Additive in Harzkonzentrate, getrennt von den Harzkonzentraten

der Erfindung, und dann Zugeben von gewünschten Mengen der Konzentrate zu dem Schaumextruder; oder (3) durch direktes Einbringen der Additive in das Konzentrat der Erfindung, so daß ein einzelnes Konzentrat verwendet werden kann, um Verzweigungsmittel und beliebige andere gewünschte Additive zu der Schaumextrudierlinie zuzugeben. Die zweite und dritte Möglichkeit sind besonders bevorzugt, da sie die Anzahl an getrennten Einspeisungen in den Schaumextruder, die eine Dosierung notwendig machen, verringern. Es können zum Beispiel Konzentrate, welche die notwendigen Mengen an Verzweigungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten, durch Schmelzextrudieren von PET-Harz, dem Verzweigungsmittel, Talk und Natriumcarbonat erhalten werden. Die relativen Mengen des Talks, Verzweigungsmittels und Natriumcarbonats in dem Konzentrat können geeignet angepaßt werden, so daß eine beliebige gegebene Menge an Konzentrat, das in der Lage ist, dem zu schäumenden Harz ein gewünschtes Niveau an verzweigender Verbindung zuzuführen, auch die korrekten Gewichtsprozente der anderen optionalen in dem Konzentrat vorhandenen Additive zuführen wird.

[0025] Die obere Grenze der Gesamtmenge an Additive, die in, das Konzentrat der Erfindung gemischt werden kann, wird durch die Verarbeitbarkeit des gefüllten Trägerharzes bestimmt. Es zeigte sich zum Beispiel, daß PET mit 20 Gew.-% an verzweigender Verbindung, 15 Gew.-% an Talk und 6 Gew.-% an $Na_2CO_3$ vermischt werden konnte, was zu einer Gesamtheit von 41 Gew.-% an Additiven in PET führte. Dieser hohe Grad an Additiven konnte, wenn auch schwierig, verarbeitet werden. Die untere Grenze verschiedener anderer Additive in dem Konzentrat wird in Abhängigkeit von den Endkonzentrationen solcher in der Extrusionsmischung gewünschter Additive gewählt.

[0026] Im Hinblick auf die Herstellung eines Konzentrats aus Polyester und Verzweigungsmittel, das für eine Verwendung zum Erhalt eines geschäumten Polyesters gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet ist, haben wir herausgefunden, daß es kritisch ist, wenn das Konzentrat mehr als 2 Gew.-% an Verzweigungsmittel, bezogen auf das Gewicht des Konzentrats, umfaßt. Bei Gehalten an Verzweigungsmittel innerhalb des Bereichs von 0,5 Gew.-% bis weniger als 2 Gew.-% ist die Schmelzverarbeitung des Konzentrats schwierig, was bedingt ist durch die hohe Viskosität in dem Schmelzsystem, die durch eine Reaktion des Verzweigungsmittels und des Polyesters bewirkt wird. Eine derart hohe Viskosität kann eine Extrusion des Konzentrats derart schwierig machen, daß eine Extrusion wirtschaftlich unattraktiv ist. Um die oben erwähnten Vorteile des Konzentrats zu erhalten, ist es dennoch kritisch, daß das Konzentrat der Erfindung über eine Schmelzextrusion hergestellt wird. Die Vorteile der Erfindung werden nicht erhalten, wenn ein trockengemischtes Konzentrat, das dieselben relativen Mengen an Polyester und Verzweigungsmittel enthält, verwendet wird. Überraschenderweise ist bei Gehalten an Verzweigungsmittel von mehr als 2 Gew.-% des Konzentrats die Schmelzverarbeitbarkeit des Konzentrats ausgezeichnet, was eine Extrusionspelletisierung des Konzentrats wirtschaftlich weit mehr durchführbarer macht. Es ist somit in der vorliegenden Erfindung kritisch, Gehalte an Verzweigungsmittel in dem Konzentrat von mehr als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Konzentrats, zu verwenden. Vom Standpunkt des Durchführens der wirtschaftlichsten Verwendung des Konzentrats ist eine Konzentration des Verzweigungsmittels vorzugsweise größer als 5 Gew.-% des Konzentrats. Eine besonderes bevorzugte Menge ist 8–12 Gew.-%. Dieser Bereich wägt wirksam die Vorzüge der Verwendung von großen Mengen an Verzweigungsmittel in dem Konzentrat gegenüber der Notwendigkeit der Vermeidung von Handhabungs- und Verarbeitungsschwierigkeiten, die bei zunehmend höheren Gehalten an Verzweigungsmittel auftreten können, ab.

[0027] In diesem Zusammenhang kann auf die **Fig.** 1 und 2 verwiesen werden, welche graphisch das Verhältnis zwischen dem erforderlichen maximalen Drehmoment zum Schmelzmischen des Konzentrats als eine Funktion der Konzentration an Verzweigungsmittel (PMDA) darstellt. **Fig.** 1 (Konzentrat mit Natriumcarbonat) und **Fig.** 2 (Konzentrat ohne Natriumcarbonat) veranschaulichen das Viskositätsverhalten des geschmolzenen Konzentrats bei Gehalten an Verzweigungsmittel (PMDA) von mehr und weniger als 2 Gew.-%. Die in den **Fig.** 1 und 2 aufgetragenen Kurven veranschaulichen, daß hohe Viskositäten beim Schmelzverarbeiten des Konzentrats geeignet vermieden werden können, indem mehr als 2 Gew.-% an Verzweigungsmittel in dem Konzentrat verwendet wird. Das Viskositätsverhalten des Konzentrats der Erfindung ist besonders im Hinblick auf die Lehren von Hayashi et al., US-Patent 5,000,991 überraschend, in denen der Patentinhaber angibt, daß Gehalte an Verzweigungsmittel von mehr als 5% eine Gelbildung induzieren. Tatsächlich wurde für die in **Fig.** 2 berichteten Konzentratzubereitungen keine Gelbildung in Konzentratproben beobachtet, die mehr als 2 Gew.-% an PMDA enthielten. Obwohl die Konzentratproben aus **Fig.** 1 nicht im Hinblick auf einen Gelgehalt analysiert wurden, zeigen die in **Fig.** 1 aufgezeigten Viskositätskurven an, daß eine Gelbildung die Verarbeitbarkeit dieser Proben nicht beeinflußte.

[0028] Unter Zugrundelegung der niedrigen Viskositäten, die in geschmolzenen Polyester/Verzweigungsmittel-Konzentratzubereitungen erreichbar sind, die mehr als 2 Gew.-% an Verzweigungsmittel umfassen, kann ein Konzentrat gemäß der Erfindung so definiert werden, daß es ein maximales. Schmelzmischdrehmoment von nicht mehr als 3 Newtonmeter, vorzugsweise nicht mehr als 1 Newtonmeter, besitzt. Wie hierin verwendet, sollte der Begriff "maximales Schmelzmischdrehmoment" so verstanden werden, daß er ein maximales Mischungsdrehmoment einer Probe von 72 g des Polyesters plus verzweigender Verbindung bedeutet, nachdem die Probe in einem geschmolzenen Zustand in einer Haake-Standardmischschüssel von 60 $cm^3$ einem Mi-

schen unterzogen wurde, wobei Walzenflügel verwendet werden, bei einer Mischungsgeschwindigkeit von 60 UPM und einer Mischtemperatur von 270°C während einer Mischzeitdauer von mindestens ungefähr 10 Minuten. Die angegebene Mischzeitdauer von 10 Minuten sollte so verstanden werden, daß sie an dem Punkt beginnt, an dem der Polyester plus verzweigende Verbindung nach dem Einfüllen in die Mischschüssel als ein Feststoff ihren Übergang von einem festen Zustand zu einem geschmolzenen Zustand beendet haben. Obwohl dabei ein kurzer Anstieg in der Viskositätskurve (siehe Kurven in **Fig.** 1 und 2) kurz vor der 10-minütigen Mischungsperiode beobachtet wird, läßt sich dies auf das Polymer- plus Verzweigungsmaterial zurückführen, das in der Mischschüssel noch nicht geschmolzen ist. Der Begriff "maximales Schmelzmischdrehmoment" sollte so verstanden werden, daß nicht beabsichtigt ist, auf Drehmomentwerte zu verweisen, die vor dem Schmelzen des Polymeren plus verzweigender Verbindung beobachtet werden. Es sollte ferner verstanden werden, daß das Schmelzmischdrehmoment des Konzentrats bei im wesentlichen Abwesenheit von jeglichen katalytischen Materialien (z. B. Natriumcarbonat), welche die Reaktion der verzweigenden Verbindung und des Polyesters verstärken können, zu bestimmen ist.

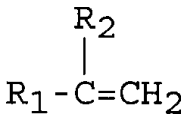
[0029] Wenden wir uns nun dem Verfahrensaspekt der vorliegenden Erfindung zu, wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt: (1) Ausbilden einer geschmolzenen Mischung, umfassend (i) eine Hauptmenge einer ersten Harzzusammensetzung, die Polyester und von 0 bis zu 1 Gew.-% einer Verbindung, die zum Verzweigen des Polyesters in der Lage ist, umfaßt, und (ii) eine geringere Menge des Verzweigungsmittelkonzentrats, das oben diskutiert wurde, wobei die relativen Mengen an (i) und (ii) derart sind, daß die geschmolzene Mischung von 0,1 bis 1 Gew.-% der verzweigenden Verbindung umfaßt; (2) Zugeben eines Treibmittels zu der geschmolzenen Mischung und (3) Extrudieren der resultierenden Mischung, um einen Schaum zu erhalten. Der aus diesem Verfahren erhältliche Polyesterschaum stellt Dichtereduktionen von mindestens 30%, vorzugsweise mindestens 60%, und am meisten bevorzugt mindestens 80% dar. Niedrigere Dichten sind für eine Gebäudedämmung bevorzugt, wohingegen höhere Dichten sich bei Anwendungen beim Nahrungsmittelservice als akzeptabel erweisen.

[0030] Zusätzliche Verbesserungen hinsichtlich der Schäumbarkeit und Schaumqualität können erreicht werden, wenn entweder das Konzentrat selbst oder die frische oder recycelte Polyesterzuführung, zu der das Konzentrat zugegebene wird, oder beide zuerst mit einer wäßrigen Lösung einer Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung, vorzugsweise mit wäßrigem Natriumhydroxid, unter Bedingungen der Zeit und Temperatur behandelt werden die ausreichen, um 10 bis 175 ppm an Al-kali- oder Erdalkalimetall in die zur Schäumung beabsichtigte Gesamtzusammensetzung einzubringen. Geeignete Bedingungen zum Erreichen einer solchen Einbringung umfassen eine wäßrige Waschung mit der Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung während 2 bis 30 Minuten bei einer Temperatur von 85 bis 105°C. Die begünstigenden Wirkungen einer solchen Behandlung sind überraschend, da der Stand der Technik (Hayashi et al., US-Patent 5,000,991) lehrt, daß die Gegenwart eines Metalls des Gruppe I, II oder III bei Gehalten von weniger als 220 ppm keinerlei Verarbeitungsvorteile beim Schäumen von verzweigtem Polyester verleiht. Während diese niedrigen Gehalte an Metall, vorzugsweise Natrium, für einen merklichen Vorteil in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließt dies nicht die Verwendung von zusätzlichen Gehalten an Natrium oder anderen Verbindungen der Metalle des Gruppe I, II oder III, wie in dem 991-Patent von Hayashi et al. offenbart, aus.

[0031] Die Verwendung der oben beschriebenen Konzentrate in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erlaubt die Bildung einer Extrusionsmasse mit einer hohen Festigkeit der Schmelze während der letzten Bereiche der Extruderverweilzeit, während eine hohe Viskosität am Beginn der Extrusion vermieden wird. Herkömmliche, hinsichtlich der Festigkeit der Schmelze verbesserte Harze, die durch ein Schmelzverarbeiten einer verzweigenden Verbindung mit einem Harz erhalten werden, wobei das verzweigte Harz dann für eine Verwendung in der Herstellung von Artikeln erneut geschmolzen wird, leiden typischerweise an eingeschränkten Produktionsraten aufgrund einer hohen Viskosität nahe dem Aufgabeende des Extruders. Die vorliegende Erfindung löst dieses Problem nicht nur im Zusammenhang mit einer Schaumextrusion, sondern auch im Zusammenhang mit anderen Herstellungen, bei denen Produktionsraten wichtig sind (z. B. Extrusionsblasformen, Spritzgießen usw.). Folglich ist die Erfindung ferner auf ein Verfahren zum Schmelzverarbeiten von Polyester ausgerichtet, umfassend: (1) Ausbilden einer geschmolzenen Mischung, umfassend (i) eine Hauptmenge einer ersten Harzzusammensetzung, die Polyester und von 0 bis zu 1 Gew.-% einer Verbindung, die zum Verzweigen des Polyesters in der Lage ist, umfaßt, und (ii) eine geringere Menge einer zweiten Polyesterharzzusammensetzung, die mindestens 50 Gew.-% an Polyesterharz und mehr als 2 Gew.-% einer Verbindung, die zum Verzweigen des Polyesters in der Lage ist, umfaßt, wobei die relativen Mengen von (i) und (ii) derart sind, daß die geschmolzene Mischung von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% der verzweigenden Verbindung umfaßt; (2) Schmelzverarbeiten der resultierenden geschmolzenen Mischung unter Bedingungen der Zeit und Temperatur, die ausreichen, um die Festigkeit der Schmelze der Mischung zu erhöhen; und (3) direktes Verarbeiten der geschmolzenen Mischung zu einer Folie, einem Blatt oder einem Spritzgußartikel. Geeignete Schmelzverarbeitungsbedingungen sind solche, die ausreichen, um eine wünschenswerte Erhöhung der Festigkeit der Schmelze des Harzes zu erzeugen, ohne nicht akzeptable Ausmaße einer Verschlechterung des Harzes zu bewirken. Verweilzeiten von 1 bis 20 Minuten bei Temperaturen von 240 bis 310°C sind akzeptabel. Eine

Schmelzverarbeitung kann durchgeführt werden mittels einer Extrusion vom Schneckentyp, ist jedoch nicht auf diese Technik beschränkt. Eine Erhöhung der Festigkeit der Schmelze ist offensichtlich, wenn die Schmelze Strukturviskositätseigenschaften bei geringen Scherraten, d. h. 1 $s^{-1}$, aufweist. Der Begriff "direkte Verarbeitung", wie er hierin verwendet wird, sollte so verstanden sein, daß er bedeutet, daß die in dem wie oben beschriebenen Verfahren der Erfindung erhaltene geschmolzene Mischung für ein nachfolgendes erneutes Schmelzen in einer späteren Schmelzverarbeitung der gewünschten Artikel nicht zuerst zu einem Pulver oder zu Pellets umgewandelt wird sondern statt dessen sofort zu solchen Artikeln schmelzverarbeitet wird.

[0032] Eine weitere Entdeckung der vorliegenden Erfindung ist es, daß der Durchsatz des Schaumextruders ohne einen Verlust an anderen Verfahrens- oder Produktvorteilen, die durch diese Erfindung bewirkt werden, verbessert werden kann, indem ein Styrolharz in die Endzusammensetzung (d. h. Polyester plus Konzentrat), die in der Erfindung einem Schäumen unterzogen wird, eingebracht wird. Im speziellen beinhaltet diese Eigenschaft der Erfindung das Einbringen einer Menge an Styrolharz, vorzugsweise Polystyrol, in die zu schäumende Polyesterzusammensetzung in Mengen, die wirksam sind, um den Durchsatz des Schaumextruders zu verbessern. In einer bevorzugten Ausführungsform kann diese Eigenschaft der Erfindung den Durchsatz des Schaumextruders ungefähr verdoppeln. Wir haben herausgefunden, daß eine Menge an Styrolharz von mehr als 1 Gew.-% und insbesondere innerhalb des Bereichs von 5 bis 20 Gew.-% an Polystyrol, bezogen auf das Gewicht der geschäumten Gesamtzusammensetzung, wirksam ist für ein Bereitstellen von signifikanten Durchsatzverbesserungen in dem Polyesterschäumverfahren der Erfindung. Je nach Wunsch können Mengen an Polystyrol oberhalb oder unterhalb dieses Bereichs verwendet werden. Bei zunehmend hohen Gehalten an Polystyrol neigen jedoch die gesuchten Vorteile der Eigenschaften des Polyesterschaums dazu, mit denen von Polystyrol zu verschmelzen, wohingegen bei geringen Gehalten an Polystyrol Durchsatzverbesserungen minimal werden. Zusätzlich zu einem steigenden Extruderdurchsatz erweitert die Gegenwart von Styrolharz ebenfalls den Arbeitsbereich der Polyesterschaumzusammensetzung. Die zur Verbesserung des Extruderdurchsatzes brauchbaren Styrolharze gemäß der Erfindung sind Harze, die sich wiederholende Einheiten mit der folgenden allgemeinen Formel enthalten:



[0033] wobei $R_1$ einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen aromatischen Halogenkohlenwasserstoffrest von Benzol oder einer substituierten Benzolreihe darstellt und $R_2$ entweder Wasserstoff oder der Methylrest ist. Harze, die als das Styrolschaumkernharz verwendet werden können, umfassen solche alkenylaromatischen Verbindungen wie das feste Homopolymer von Styrol; alpha-Methylstyrol; ortho-Methylstyrol; meta-Methylstyrol; para-Methylstyrol; die festen Copolymere von einer oder mehreren solcher alkenylaromatischer Verbindungen mit Mengen von anderen polymerisierbaren Verbindungen wie Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure; schlagfestes Polystyrol, welches ein Polystyrol ist, das durch Elastomergruppierungen modifiziert ist oder diese enthält, wie Styrolbutadien oder Polybutadien; und Mischungen aus einem Styrolharz wie Polystyrol/Poly(2,6-dimethylphenylenoxid). Andere modifizierte Polystyrolharze, die in der Erfindung verwendet werden können, umfassen bromiertes oder halogeniertes Polystyrol wie Polydibromstyrol (z. B. PDBS-10 und PDBS 80, die von Great Lakes Chemicals vertrieben werden).

[0034] Im Hinblick auf die Extrusionsbedingungen zur Durchführung des Schäumverfahrens der Erfindung können solche Bedingungen auf eine bekannte Weise gemäß den auf dem Gebiet vorhandenen Erfahrungen eingestellt werden. Allgemein ausgedrückt, sollten diese Bedingungen so eingestellt werden, daß die Vollendung der Umsetzung zwischen der verzweigenden Verbindung, die in dem Konzentrat vorhanden ist, und dem Polyesterharz, zu dem das Konzentrat gegeben wurde, möglich wird. Im allgemeinen sollte die Schaumextruderverweilzeit im Bereich von 2 bis 20 Minuten liegen und die Temperaturen der Zylinderabschnitte sollten im Bereich von 210°C bis 310°C liegen.

[0035] Die Art der Extrusionsausrüstung, die zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung geeignet ist, kann im Rahmen der Erfahrungen auf dem Gebiet gewählt werden. Zum Beispiel kann das Verfahren auf einem Einschneckenextruder, Zweischneckenextruder, Planetenwalzenextruder durchgeführt werden. Oft können diese verschiedenen Arten hintereinander ° angeordnet werden, wobei der zweite Extruder in der Tandemanordnung zur Kühlung der Schmelze verwendet wird.

[0036] Bei der Herstellung von Polyesterharzschäumen können in der vorliegenden Erfindung beliebige geeignete physikalische oder chemische Treibmittel oder eine Treibmittelmischung verwendet werden, insofern ein solches Mittel oder eine solche Mischung davon leicht verdampfbar oder thermisch zersetzbar ist. Leicht verdampfbare Treibmittel umfassen inerte Gase wie Argon, gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, gesättigte alicyclische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether und Ketone sind bevorzugt. Beispiele von leicht verdampfbaren Treibmitteln umfassen Kohlendioxid, Stickstoff, Methan, Ethan, Propan, Butan, Pentan, Hexan, Methylpentan, Dimethylbutan, Methylcyclopropan,

Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclopentan, Ethylcyclobutan, 1,1,2-Trimethylcyclopropan, Trichlormonofluormethan, Dichlordifluormethan, Monochlordifluormethan, Trichlortrifluorethan, Dichlortetrafluorethan, Dichlortrifluorethan, Monochlordifluorethan, Tetrafluorethan, Dimethylether, 2-Ethoxyaceton, Methylethylketon, Acetylacetondichlortetrafluorethan, Monochlortetrafluorethan, Dichlormonofluorethan und Difluorethan. Besonders bevorzugte Treibmittel sind Butan, Propan, Ethan, Pentan, Freon 11, Freon 22, Freon 134a, Freon 142b, Kohlendioxid, Stickstoff, Wasser und geeignete Mischungen davon.

[0037] Das Treibmittel wird in die geschmolzene Mischung des Polyesterharzes, Konzentrats und anderer in dem Extruder vorhandener Additive eingespritzt. Die Menge an einzuspritzendem Treibmittel reicht von 0,05 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge der geschmolzenen Mischung. Wenn die Menge des Treibmittels weniger als 0,05 Gew.-% beträgt, wird der resultierende Schaum nicht ausreichend expandiert, wohingegen bei einer Menge von mehr als 50 Gew.-% das Gas des Treibmittels sich nicht zum Schäumen eignet, sondern abbläst und der Schaum nicht zu einer gewünschten Form ausgebildet werden kann. Eine besonders bevorzugte Menge des Treibmittels beträgt 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der geschmolzenen Mischung.

[0038] Die vorliegende Erfindung beabsichtigt ebenfalls die Verwendung von chemischen Treibmitteln wie Mischungen aus Natriumbicarbonat und Zitronensäure.

[0039] Durch das Konzentrat und das Verfahren der Erfindung werden eine Vielzahl an wirtschaftlichen Artikeln möglich gemacht. Beispiele solcher Artikel sind Baudämmplatten mit einem R-Wert von mindestens 4 pro Inch und vorzugsweise mindestens 197 pro Meter (5 pro Inch), und Nahrungsmittelverpackungsartikel wie Schüsseln, Schalen und Tabletts, welche herkömmlichen und Mikrowellenofenbedingungen, die zum Erwärmen von vorgekochten Nahrungsmitteln auf eine Serviertemperatur notwendig sind, standhalten können. Beispiele von anderen geschäumten Artikeln, die unter Verwendung der Erfindung hergestellt werden können, sind Flotationsvorrichtungen, Polsterartikel, schallreduzierende und schallabsorbierende Materialien, Auskleidungen des Himmels von Kraftfahrzeugen, Schallschutzwände an Straßen, geschäumte Schläger für Baseball und Softball und andere Spielzeuge oder Neuerungen und dekorative Formgegenstände wie künstliche Holzleisten usw.

[0040] Die vorliegende Erfindung kann verwendet werden, um geschäumte Polyesterartikel mit Dichten im Bereich von 0,02 bis 0,9 g/cm$^3$ zu erhalten. Innerhalb dieses Bereichs liegen bevorzugte Dichten für Polyesterschaum-Gebäudeisolierungen im Bereich von 0,03 bis 0,15 g/cm$^3$, während bevorzugte Dichten für Nahrungsmitteltabletts im Bereich von 0,06 bis 0,3 g/cm$^3$ liegen.

[0041] Einzeln oder doppelt laminierte Artikel wie Nahrungsmittelbehälter oder -tabletts können hergestellt werden durch Bondieren einer nichtgeschäumten Folie aus einem thermoplastischen Harz auf eine oder beide Seiten eines gemäß der Erfindung hergestellten Extrusionspolyesterschaumblattes, gefolgt von einem Warmformen des Laminats, um einen Nahrungsmittelbehälter von gewünschter Form zu erhalten. Falls gewünscht, kann die feste Harzfolie, die auf eine oder beide Seiten des Polyesterschaumkerns laminiert wird, so ausgewählt werden, daß dem Nahrungsmitteltablett oder -behälter sauerstoffabsperrende Eigenschaften verliehen werden. Geeignete Verfahren zur Herstellung von Einfach- oder Doppellaminaten sind offenbart in US-Patent Nr. 3,669,794 von Mazur und im US-Patent Nr. 3,616,020 von Whelan et al. Obwohl die von Mazur und Whelan et al. beschriebenen Laminate Laminate einschließen, bei denen eine hinsichtlich der Schlagzähigkeit modifizierte Polystyrolschicht auf ein Polystyrolschaumblatt extrusionsbeschichtet wird, können die in diesen Patenten offenbarten Verfahren auch auf die Extrusionslaminierung einer Harzschicht auf eine Polyesterschaumkernschicht angewendet werden. Eine gemäß der vorliegenden, Erfindung hergestellte Polyesterschaumkernschicht kann auch für eine Polystyrolschaumkernschicht in der mehrlagigen Konstruktion von Luetkens, Jr. et al., US-Patent 5,128,196 substituiert werden.

[0042] Beispiele von thermoplastischen Harzen, die für eine Laminierung als eine nichtgeschäumte Schicht auf einem Polyesterschaumblatt der Erfindung geeignet sind, umfassen Flüssigkristallpolyesterharze, Polyolefinharze, Polyamidharze, Polyvinylchloridharze, Polyacrylnitrilharze, Polyvinylidenchloridharze und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere. Die relativen Dicken der nichtgeschäumten Schicht und der Polyesterschaumschicht können in Abhängigkeit von den beabsichtigten Endanwendungen für besondere laminierte Artikel eingestellt werden. Zusätzlich zu den Patenten, auf die oben Bezug genommen wurde, werden auf dem Gebiet verschiedene Verfahren zum Laminieren einer nichtgeschäumten Schicht auf ein Polyesterschaumblatt diskutiert, zum Beispiel können das Schaumblatt und das nichtgeschäumte Blatt getrennt voneinander hergestellt und getrennt auf Walzen gewickelt werden und dann während dem Abwickeln und dem Durchleiten durch ein Paar an Walzen aufeinander laminiert werden.

[0043] Die oben beschriebenen Laminate können zu einer Vielzahl an Artikeln wie Artikeln für den Nahrungsmittelservice unter Verwendung von auf dem Gebiet gut bekannten Techniken warmgeformt werden. Das Warmformen kann zum Beispiel unter Verwendung eines Formwerkzeugs durchgeführt werden. Die Matrize kann aus einem positiven Werkzeug und einem negativen Werkzeug bestehen, kann jedoch auch aus einem der beiden bestehen. Wenn eine aus beiden Werkzeugen bestehende Matrize verwendet wird, kann ein Formen durchgeführt werden, indem das laminierte Blatt nur zwischen beide Werkzeuge gelegt und gepreßt wird. Wenn jedoch eines der Werkzeuge verwendet wird, wird zwischen dem Blatt und dem Werkzeug. vorhandene

Luft entfernt oder das Blatt wird von dessen oberen Seite unter Druck gesetzt und gepreßt.

[0044] Bezüglich der Herstellung von Artikeln, einschließlich von geschäumten Artikeln, ist eine besonders vorteilhafte und unerwartete Eigenschaft der vorliegenden Erfindung die, daß Artikel mit wesentlich verringerten Gehalten an nichtreagierter verzweigter Verbindung (z. B. Pyromellithsäuredianhydrid) hergestellt werden können, als vergleichsweise bei einer Schaumextrusion, bei der eine verzweigende Verbindung, anstelle des Zuführens zu dem Verfahren in der Form eines extrudierten Konzentrats, als ein reines Material (z. B. in Pulverform) direkt zu dem Schaumextruder gegeben wird. Die vorliegende Erfindung kann verwendet werden zur Herstellung von Polyesterartikeln, die eine verzwei-gende Verbindung, die aus Verbindungen mit zwei oder mehreren Säureanhydridgruppen pro Molekül ausgewählt ist umfassen, wobei die verzweigende Verbindung in dem Artikel in der Form von (i) einem Umsetzungsprodukt der verzweigenden Verbindung und des geschäumten Harzes und (ii) von nichtreagierter verzweigender Verbindung vorhanden ist; und wobei das Verhältnis der Menge an reagierter + nichtreagierter verzweigender Verbindung zu der Menge an nichtreagierter verzweigender Verbindung größer als

20 : 1 ist, wenn die Menge an reagierter + nichtreagierter verzweigender Verbindung in dem Artikel größer als 5000 ppm, bezogen auf das Gewicht des Artikels, ist; oder

40 : 1 ist, wenn die Menge an reagierter + nichtreagierter verzweigender Verbindung in dem Artikel geringer als 5000 ppm ist.

[0045] Der Grund für eine Unterscheidung zwischen Artikeln mit mehr oder weniger als, 5000 ppm an gesamter verzweigender Verbindung ist begründet durch die unteren Grenzen des Vermögens der hierin beschriebenen analytischen Techniken, alle nichtreagierten verzweigenden Verbindungen in einer gegebenen Probe nachzuweisen. Diese Schwierigkeit führt zu Verhältnissen von gesamtem zu nichtreagiertem Verzweigungsmittel, welche bei niedrigeren Gehalten an gesamter verzweigender Verbindung dazu neigen, geringfügig höher als erwartet zu sein. Die zur Messung der Gesamtmenge gegenüber der Menge an nichtreagierter verzweigender Verbindung in einer Polyesterprobe verwendeten analytischen Verfahren sind nachfolgend in Beispiel A und B beschrieben.

[0046] Gemäß der Erfindung hergestellte geschäumte Artikel, bei denen die verzweigende Verbindung Pyromellithsäuredianhydrid in einer Gesamtmenge von 1500 ppm bis 5000 ppm in dem Artikel umfaßt, werden vorzugsweise weniger als 100 ppm an nichtreagiertem PMDA, bezogen auf das Gewicht des Artikels, enthalten. Wenn die Gesamtmenge an PMDA im Bereich von 5000 ppm bis 6000 ppm liegt, wird die Menge an nichtreagierter verzweigender Verbindung in dem Artikel weniger als 150 ppm, bezogen auf das Gewicht des Artikels, betragen. Wenn die Gesamtmenge an PMDA o 6000 ppm bis 8000 ppm im Artikel beträgt, wird die Menge an nichtreagiertem PMDA weniger als 375 ppm, bezogen auf das Gewicht des Artikels, betragen. Diese Mengen an nichtreagiertem PMDA stellen Verringerungen von 50 bis 75% gegenüber den Gehalten dar, die in einem Polyesterextrusionsverfahren erhalten werden, welches nicht die Technik der Konzentratzugabe der vorliegenden Erfindung o verwendet. Während Reduzierungen an freiem PMDA, insbesondere bei Endanwendungen, die einen Kontakt mit Nahrungsmitteln beinhalten, vorteilhaft sind, ist der allgemeine Nutzen einer Eliminierung von freier reaktiver verzweigender Verbindung aus fertigen Artikeln in jeglicher Anwendung deutlich erkennbar.

[0047] Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung, jedoch nicht der Einschränkung der vorliegenden Erfindung. In den folgenden Beispielen wurden alle PET-Harzproben, die Konzentrate enthalten, vor einer Verwendung über Nacht in einem Gebläsetrockenofen bei 120°C getrocknet.

Beispiel A

Analyse von Gesamt-PMDA in PET-Schaum

1. Wiege 0,5000 g einer Schaumprobe in einen 100 ml Einhals-Rundsiedekolben ein.
2. Gib mittels einer 20 ml-Vollpipette 20 ml an Dimethylsulfoxid (DMSO) in den Kolben.
3. Gib mittels einer 10 ml-Vollpipette 5 ml an 5N alkoholischen Natriumhydroxid (NaOH) in den Kolben.
4. Setze den Kolben unter Rühren unter Rückfluß, wobei zum Heizen ein Heizpilz, der an eine variable Steuerung angeschlossen ist, und zum Rühren ein Rühreranker/Rührerplatte verwendet werden.
5. Nachdem sich die Probe aufgelöst hat (~1/2 bis 1 Stunde nach dem Beginn des Heizens), schalte die Heizung aus und ersetze den Heizpilz durch einen Korkring, um die Probe unter kontinuierlichem Rühren abkühlen zu lassen.
6. Nachdem die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt ist, gib mit einer 50 ml-Vollpipette 50 ml, an deionisiertem Wasser in den Kolben, um die Natriumsalze aufzulösen. Zu diesem Zeitpunkt sollte die Probe klar sein.
7. Bestimme die PMDA-Konzentration unter Verwendung der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) durch Eluieren eines Aliquots der neutralisierten Probe durch ein Hochdruckflüssigkeitschromatographie(HPLC)-System, wobei eine mobile Phase aus Acetonitril/Wasser mit einem Konzentrationsgradienten verwendet wird. Das Verfahren wird unter Verwendung von Standards, die bekannte Mengen an PMDA enthalten, kalibriert. Die

[0048] Kalibrierungskurve dieser Standards ist nicht linear; dies wird kompensiert, indem die Probenanalysen mit Analysen von Standards gleichgesetzt werden, die PMDA in demselben Bereich wie die Proben enthalten.

Beispiel B

Analyse von extrahierbarem ("freiem") PMDA in PET-Schaum

1. Wiege 1,000 g einer Schaumprobe in einen 100 ml Einhals-Rundsiedekolben ein.
2. Gib mittels eines Aufsatzdispensers oder einer 25 ml-Vollpipette 25 ml an Nitrobenzol in den Kolben.
3. Setze den Kolben unter Rühren unter Rückfluß, wobei zum Erwärmen ein Heizpilz, der an einer variablen Steuerung angeschlossen ist, und zum Rühren ein Rühreranker/Rührerplatte verwendet werden. Anmerkung: Es wird sich nicht das gesamte Talk und/oder Natriumcarbonat in der Probe in dem Nitrobenzol lösen.
4. Nachdem sich die Probe aufgelöst hat (in den meisten Fällen ~1/2 Stunden nach dem Beginn des Erwärmens), schalte die Heizung aus und ersetze den Heizpilz durch einen Korkring. Führe das Rühren fort und laß die Probe von selbst auf Raumtemperatur abkühlen (kühle nicht in einem Eis- oder Kaltwasserbad ab). Anmerkung: Das PET wird bei ~85°C aus dem Nitrobenzol ausfallen und eine kontinuierliche viskose Flüssigkeit bilden; das PMDA wird jedoch in dem Nitrobenzol in Lösung bleiben.
5. Nachdem die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt ist, gib mittels einer 50 ml-Vollpipette 50 ml an deionisiertem Wasser in den Kolben und führe das Rühren fort (die Zeitdauer ist nicht kritisch).
6. Homogenisiere die PET/Nitrobenzol-Aufschlämmung mit dem Wasser unter Verwendung eines Bio-Homogenisiermischers während ~2 Minuten bei hoher Geschwindigkeit. Wenn PET bei Ausfallen aus dem Nitrobenzol eine besonders hochviskose Flüssigkeit gebildet hat, stelle sicher, daß das gesamte Material in Kontakt mit dem Wasser gebracht wird, indem der Homogenisatorkopf durch den gesamten Kolben bewegt wird. Dies ist ein kritischer Punkt bei dem Verfahren, da das Wasser das PMDA aus dem Nitrobenzol extrahiert.
7. Führe eine Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit der im Schritt 6 erhaltenen wäßrigen Phase durch, indem ein Aliquot des Wasseranteils der Probe unter Verwendung einer mobilen Phase aus Acetonitril/Wasser mit einem Konzentrationsgradienten durch ein Hochdruckflüssigkeitschromatographiesystem eluiert wird. Das Verfahren wurde unter Verwendung von Standards, die bekannte Mengen an PMDA enthielten, kalibriert.

[0049] Bei dem obigen Verfahren zeigt es sich, daß eine geringe Restmenge an nicht umgesetztem PMDA nicht aus der Nitrobenzolphase extrahiert werden kann, wodurch das Verfahren dazu neigt; die Menge an extrahierbarem oder freiem PMDA in einer gegebenen Probe als etwas zu gering anzugeben. Trotz dieser Schwierigkeit ist das Verfahren dennoch zur Bestimmung von Unterschieden an extrahierbarem PMDA bei verschiedenen Schaumproben, ebenso wie zur Bestimmung, ob eine spezielle Schaumprobe die Anforderungen der vorliegenden Erfindung erfüllt, geeignet.

Vergleichsbeispiel 1

(Unstabiles Schaumverfahren)

[0050] Eine Mischung, die 97,95 Gew.-% an PET (Goodyear 7207), 6 1,0 Gew.-% an Pyromellithsäuredianhydrid (PMDA), das von Diacell erhalten wurde, 0,3 Gew.-% an $Na_2CO_3$ (Aldrich) und 0,75 Gew.-% an Talk (Cyprus Mineral Co. Mistron Monomix) umfaßte, wurde geschmolzen und ferner mit Freon-22 unter Verwendung eines ZSK-30®-Gleichdrall-Doppelschneckenextruders zur Herstellung eines Polyesterschaums vermischt. Der Extruder (35 : 1 L/D), Schneckendurchmesser 30 mm) wurde von Werner und Pfliederer Inc. geliefert und wurde bei einer Rate von 6,35 kg/h (14 lb/h) durch eine 0,05 m × 0,01 m (2" × 0,35") Schlitzdüse unter Anwendung einer Rotationsgeschwindigkeit der Schnecke von 75 UPM betrieben. Der Schneckenentwurf bestand aus einem Aufgabe-Förderabschnitt, gefolgt von einer Schmelzabdichtung, die sich mit Förder- und Mischbereichen bis zur Düse hin erstreckt. Es wurden 15 getrennte Temperatursteuerungen verwendet, um die Prozeßtemperaturen vom Aufgabetrichter (Zone 1) bis zur Düse (Zone 15) zu steuern. Die Temperaturen wurden für die Zonen 1 bis 15 entsprechend auf 245, 260, 290, 290, 295, 295, 290, 270, 265, 260, 250, 240, 240, 240, 220°C gehalten. Die PET-Pellets wurden dem Extruder unter Verwendung einer Ktron® S-200 Volumendosiervorrichtung zugeführt. Das PMDA, der Talk und das Natriumcarbonat wurden unter Verwendung einer AccuRate® Trockenmaterial-Aufgabevorrichtung in dieselbe Extruderzuführöffnung wie die PET-Pellets gegeben.
[0051] Das Freon-22 wurde unter Verwendung einer American Lewa® Diaphragma-Flüssigkeitsdosierpumpe direkt stromabwärts der Schmelzabdichtung dem Extruder zugeführt. Das Extruderdrehmoment (als ein prozentualer Anteil der Auslegungskapazität) und der Düsendruck wurden während der Schaumherstellung kontinuierlich überwacht. Das Extrudat verließ die Düse in einem Bereich von atmosphärischem Druck und trat in

eine herkömmliche Form- und Abnahmevorrichrung ein. Während eines längeren Laufs, während dem keine Verfahrensparameter verändert wurden, wurden Proben des Schaumextrudats in regelmäßigen Zeitintervallen (10 Minuten) genommen, und es wurden die entsprechenden Extruderdrehmomente und die Düsendrücke aufgezeichnet. Wie nachfolgend in Tabelle 1 aufgezeigt, veränderten sich sowohl das Extruderdrehmoment als auch die Schaumqualität im Verlauf dieses Laufs, trotz der Stabilität der Prozeßeinstellungen signifikant. Das Extruderdrehmoment schwankte zwischen 47% und 84% der gesamten Skala, während die Schaumdichte von 160 (10) bis 625 kg/m$^3$ (39 pounds per cubic foot) reichte, was eine Instabilität des Verfahrens anzeigt, bei dem PET zusammen mit einer Zusatzpackung wie PMDA, Natriumcarbonat und Talk bei den angegebenen Konzentrationen einem Schaumverfahren zugeführt wurden. Diese Instabilität wurde nicht durch ein trockenes Vermischen der Additive mit PET und einer optionalen geringen Menge an Mineralöl, um ein Zuführen mit einer einzelnen Aufgabevorrichtung zu gestatten, eliminiert. Eine Entfernung des Natriumcarbonats aus dem Zuführstrom eliminierte nicht die Verfahrensinstabilität.

Tabelle I

| Zeit (Minuten) | Dichte ($g/cm^3$) | Drehmoment (% des vollen Drehmoments) | Düsendruck (psi) | kPa |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 0,56 | 54 | (100) | 689,4 |
| 20 | 0,26 | 68-70 | (150) | 1034,1 |
| 30 | 0,15 | 61-64 | (260-310) | 1792,4-2137,1 |
| 40 | 0,58 | 75-78 | (160-170) | 1103-1172 |
| 50 | 0,18 | 80-82 | (260-320) | 1792,4-2206 |
| 60 | 0,18 | 75-79 | (270-330) | 1861,4-2275 |
| 70 | 0,19 | 81-84 | (270-400) | 1861,4-2758 |
| 80 | 0,19 | 78-81 | (270-340) | 1861,4-2344 |
| 90 | 0,19 | 74-77 | (290-390) | 1999,3-2688,6 |
| 100 | 0,21 | 74 | (260-300) | 1792,4-2068 |
| 110 | 0,20 | 70 | (240) | 1654,6 |
| 120 | 0,59 | 60 | (180) | 1240,9 |
| 130 | 0,30 | 57 | (130) | 896,2 |
| 140 | 0,55 | 47 | (120) | 827,3 |
| 150 | 0,27 | 59 | (150) | 1034,1 |
| 160 | 0,41 | 52 | (120) | 827,3 |
| 170 | 0,26 | 58 | (120) | 827,3 |
| 180 | 0,16 | 70-74 | (220-250) | 1516,7-1723,5 |
| 190 | 0,24 | 73 | (210) | 1447,7 |
| 200 | 0,52 | 64-68 | (170) | 1172 |
| 210 | 0,26 | 68-70 | (170) | 1172 |
| 220 | 0,24 | 70 | (200) | 1378,8 |
| 230 | 0,28 | 70-72 | (190-230) | 1309,9-1585,6 |
| 240 | 0,30 | 63 | (160) | 1103 |
| 250 | 0,63 | 54 | (130-160) | 896,2-1103 |
| 260 | 0,35 | 52 | (100) | 689,4 |
| 270 | 0,50 | 53 | (110) | 758,3 |
| 280 | 0,45 | 50 | (110) | 758,3 |

Beispiel 1

(Stabiles Verfahren unter Verwendung eines Konzentrats der vorliegenden Erfindung)

[0052] In diesem Beispiel wurden große Mengen an PMDA, Talk und $Na_2CO_3$ in PET konzentriert, direkt wie im Vergleichsbeispiel 1 anstatt zu dem Schaumextruder gegeben zu werden. Diese Konzentrate wurde zu zusätzlichem PET gegeben, um die gewünschte Endkonzentration eines jeden Additivs im Endprodukt zu erreichen. Somit wurde ein Konzentrat gemäß der Erfindung hergestellt, durch Vermischen von 79,5 Gew.-% an PET, 10 Gew.-% an PMDA, 3 Gew.-% an $Na_2CO_3$ und 7,5 Gew.-% an Talk in einem Haake System 90 Drehmoment-Rheometer mit einem Einschneckenextruder-Zusatzgerät. Die Schnecke mit einem Durchmesser von 1,9 cm (3/4") war ein Standarddosiertyp mit L/D von 25 : 1 und einem Verdichtungsverhältnis von 3 : 1. Das Material wurde bei 120 UPM mit einem Temperaturprofil von der Aufgabeöffnung zu der Düse von 260/280/280/280°C vermischt. Der Polymerextrudatstrang wurde durch ein Wasserbad geleitet und pelletisiert. Nach dem Trocknen wurden diese Konzentratpellets in einem Verhältnis von 1 : 9 mit nichtmodifiziertem PET vermischt und unter Verwendung einer K-tron S200-Volumendosiervorrichtung einem ZSK-30 Zweischneckenextruder für ein reaktives Extrudieren und Schäumen unter Verfahrensbedingungen, die mit Vergleichsbeispiel. 1 vergleichbar sind, zugeführt. In diesem Beispiel wurde die Zuführrate des Harzes mit 4,99 kg/h (11 pounds/h) gemessen, und die Temperaturen wurden von den Zonen 1 bis 15 entsprechend auf 245, 260, 290, 290, 295, 295, 290, 270, 265, 260, 250, 235, 230, 225 und 215°C gehalten. Wie im Vergleichsbeispiel 1 wurden Proben, Drehmoment- und Druckaufzeichnungen in regelmäßigen Zeitintervallen (10 Minuten) gesammelt. Das aufgezeichnete Drehmoment variierte, wie in Tabelle 2 aufgezeigt, während dieses Beispiels zwischen 78% und 85% der Vollast. Die Qualität des Schaumprodukts zeigte sich als signifikant gleichförmiger als die des Vergleichsbeispiels 1. Die Schaumdichte reichte von 115 (7,2) bis 141 kg/m$^3$ (8,8 pounds per cubic foot).

Tabelle II

| Zeit (Minuten) | Dichte ($g/cm^3$) | Drehmoment (% des vollen Drehmoments) | Düsendruck (psi) kPa |
|---|---|---|---|
| 10 | 0,13 | 80-83 | (270-290) 1861,4-1999,2 |
| 20 | 0,14 | 82-84 | (260-300) 1792,4-2068,2 |
| 30 | 0,14 | 80-83 | (270-290) 1861,4-1999,2 |
| 40 | 0,13 | 80-82 | (250-270) 1723,5-1861,4 |
| 50 | 0,13 | 79-83 | (260-280) 1792,4-1930,3 |
| 60 | 0,12 | 78-81 | (260-270) 1792,4-1861,4 |
| 70 | 0,14 | 81-84 | (210-330) 1447,7-2275 |
| 80 | 0,14 | 81-83 | (240-310) 1654,6-2137,1 |
| 90 | 0,13 | 78-80 | (260-310) 1792,4-2137,1 |
| 100 | 0,12 | 80-84 | (270-340) 1861,4-2344 |
| 110 | 0,12 | 82-85 | (270-410) 1861,4-2826,5 |
| 120 | 0,14 | 81-84 | (270-340) 1861,4-2344 |
| 130 | 0,13 | 80-83 | (250-300) 1723,5-2068,2 |

Vergleichsbeispiel 2

(Instabiles Verfahren)

[0053] Goodyear 7207 wurde mit 1,0 Gew.-% an PMDA, 0,3 Gew.-% an $Na_2CO_3$ und 0,75 Gew.-% an Talk

trocken vermischt und einem 1,9 cm (3/4") Einschneckenextruder, der an einem Haake System 90 Drehmoment-Rheometer angebracht war, zugeführt. Die Extruderschnecke besaß ein Standarddosierprofil mit einem Verdichtungsverhältnis von 3 : 1 und einem Verhältnis L/D von 25 : 1. Das Temperaturprofil von dem Aufgabetrichter zu der Düse war wie in Beispiel 1 260/280/280/280°C. Die Materialien wurden bei 60 UPM durch eine Strangdüse mit einem Durchmesser von 0,06" extrudiert, während das Drehmoment und der Zylinderenddruck als eine Funktion der Zeit aufgezeichnet wurden. Die Drücke reichten von <5515,2 (800) bis >24818,4 kPa (3600 psi), während das Drehmoment in der Hauptsache zwischen 15 und 40 Newtonmeter schwankte. Das Verfahren war augenscheinlich cyclisch, im Gegensatz zu nur einem Aufweisen eines Drehmomentmaximums und dann eines Abfalls. PET wurde unter ähnlichen Bedingungen ohne jegliche reaktive Additive verarbeitet, was zu einem Extruderdrehmoment von ungefähr 15 Newtonmeter führte, was vermuten läßt, daß die Reaktion zwischen PET und PMDA während einer Verarbeitung auf die Weise dieses Beispiels nicht durchweg vollendet ist. Die Variationen, die in den IV's des Materials ersichtlich sind, das bei den Drehmoment/Druck-Spitzen und -Tälern dieses Durchlaufs gesammelt wurde, unterstützten diese Schlußfolgerung. Dieses Beispiel belegte ferner, daß ein gemeinsames Zuführen von PET mit einer viskositätsmodifizierenden Additivpackung wie PMDA, Natriumcarbonat und Talk zu dem Extrusionsschaumverfahren in den angegebenen Konzentrationen kein stabiles Verfahren ist.

Beispiel 2

(Stabiles Verfahren unter Verwendung der Erfindung)

[0054] Eine Probe des in Beispiel 1 hergestellten Konzentrats wurde in einem Verhältnis von 1 : 9 mit nichtmodifiziertem PET trocken vermischt und wie im Vergleichsbeispiel 2 durch ein Haake Drehmoment-Rheometer extrudiert. Die Drücke lagen nach dem Anlaufen zwischen 16545,6 (2400) und 22060,8 kPa (3200 psi), während das Drehmoment hauptsächlich zwischen 26 und 32 Newtonmeter schwankte. Diese Schwankung ist gegenüber der im Vergleichsbeispiel beobachteten drastisch verringert. Dieses Beispiel und Beispiel 1 veranschaulichen, daß die Prozeßschwankungen, die mit dem in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 beschriebenen Verfahren zusammenhängen, durch Verwenden des Verfahrens, das in dieser Erfindung beschrieben wurde, d. h. Konzentrieren der Additivpackung in einem Trägerharz vor dem Zugeben dieser Komponenten zu dem Schaumextruder, dramatisch reduziert werden können.

Beispiel 3

Die Erfindung unter Verwendung von getrennten Additivkonzentraten)

[0055] In diesem Experiment wurden das Verzweigungsmittel, der Keimbildner und die Katalysatoren jeweils getrennt in einem Trägerharz konzentriert. Ein Konzentrat "A". bestand aus 90 Gew.-% an PET und 10 Gew.-% an PMDA, ein Konzentrat "B" bestand aus 97 Gew.-% an PET und 3 Gew.-% an $Na_2CO_3$, und ein Konzentrat "C" bestand aus 92,5% Gew.-% an PET und 7,5 Gew.-% an Talk. Die Konzentrate A, B und C wurden unter Verwendung des Haake-Einschneckenextruders hergestellt. Es wurden 0,45 kg (1 pound) eines jeden Konzentrats (A, B und C) mit 3,18 kg (7 pound) an PET vermischt und zum Schäumen einem ZSK-30 Zweischneckenextruder zugeführt. Das Drehmoment war stabil und das Verfahren erzeugte einen Schaum von ausgezeichneter Qualität, der mit dem in Beispiel 1 erhaltenen vergleichbar war. Dieses Experiment belegte, daß es für die Herstellung des Schaumendprodukts auf eine stabile Weise für zwei beliebige Additive nicht kritisch ist, zusammen konzentriert zu werden. Das Verfahren wurde unter Verwendung von Konzentraten wiederholt, die auf dem ZSK-30 Extruder anstelle des Haake System 90 Rheometers hergestellt wurden. Die Prozeßstabilität und Schaumqualität sind ausgezeichnet, unabhängig davon, welche Maschine zur Herstellung der Konzentrate verwendet wurde.

Beispiel 4

[0056] Unter Verwendung eines Haake Drehmoment-Rheometers mit einer daran angebrachten Mischschüssel wurde Goodyear 7207 PET mit verschiedenen Mengen an PMDA-Pulver (Chriskev) und Natriumcarbonatpulver (Aldrich) bei 270°C vermischt. Das Volumen der Schüssel betrug 60 $cm^3$ und die Flügel vom Walzentyp wurden mit 60 UPM gedreht. Das zum Drehen der Flügel notwendige Drehmoment wurde mittels der mit diesem Instrument gelieferten Software kontinuierlich überwacht. In jedem Experiment wurde sofort nach dem Zugeben von 72 g der Pellet/Pulver-Mischung zu der Schüssel eine starke Drehmomentzunahme registriert. Dieser Peak wird im allgemeinen als der Beladungs- oder Schmelzpeak bezeichnet. Das in den Tabellen III und IV angegebene maximale Schmelzmischdrehmoment bezieht sich auf Drehmomente, die erhalten wurden, nachdem die Pellets vollständig geschmolzen waren. In jedem in den nachfolgenden Tabellen berichteten

Durchlauf wurde das maximale Schmelzmischdrehmoment in weniger als 10 Minuten nach Vollendung des Schmelzens erhalten. Die Tabellen III und IV enthalten die Drehmomentergebnisse, die aufzeigen wie kritisch es ist, wenn Mengen an Verzweigungsmittel von mehr als 2 Gew.-% zum Vermischen des Konzentrats der Erfindung verwendet werden. Die vollständigen Drehmomentkurven für die Konzentrate der Tabelle III sind in **Fig.** 1 aufgetragen, wohingegen die Drehmomentkurven für die Konzentrate der Tabelle IV in **Fig.** 2 aufgetragen sind.
[0057]

Tabelle III
(Drehmomentdaten für Konzentrate, die PET, Natriumcarbonat und PMDA enthalten)

| Gew.-% PMDA | maximales Schmelzmischdrehmoment (Newtonmeter) |
|---|---|
| 0 | 2 |
| 0,5 | 17 |
| 1,0 | 22 |
| 2,0 | 6 |
| 10 | 1 |

[0058]

Tabelle IV
(Viskositätsdaten für Konzentrate, die PET und PMDA enthalten, ohne Natriumcarbonat)

| Gew.-% PMDA | maximales Schmelzmischdrehmoment (Newtonmeter) |
|---|---|
| 0 | 1 |
| ,5 | 9 |
| 1,0 | 11 |
| 1,5 | 6 |
| 2,0 | 3 |
| 10 | 1 |

Beispiel 5

(Gemäß der Erfindung hergestelltes Schaumtablett)

[0059] In diesem Experiment wurde der oben beschriebene ZSK-30 zur Herstellung der Konzentrate A und B wie in Beispiel 3 beschrieben verwendet. Das Konzentrat A bestand aus 90 Gew.-% an Goodyear 7207 PET und 10 Gew.-% – an PMDA. Das Konzentrat B bestand aus 97 Gew.-% an Goodyear 7207 und 3 Gew.-% an $Na_2CO_3$. Die Konzentrate wurden dem Extruder mit einer PET-Mischung zugegeben, die 25% an wieder zerkleinertem Goodyear PET 9506 und 25% an frischem PET 9506 enthielt. Die relativen Mengen der Konzentrate und des 9506-Harzes waren derart, daß die Menge an PMDA in der zum Schäumen beabsichtigen Gesamtzusammensetzung 0,2 Gew.-% betrug und die Endmenge an Natriumcarbonat 0,04 Gew.-% betrug. Die Schaumherstellung fand unter Verwendung eines Egan-Einschneckenextruders mit einem Durchmesser von 11,4 cm (4,5 inch) statt, der mit einem Gaszuführsystem modifiziert war. Die sieben Zylinderabschnitte und die Extrusionsdüse wurden auf die folgenden Temperaturen eingestellt: 282°C (540), 282°C (540), 282°C (540) 271°C (520) , 271°C (520) , 271°C (520) und 271°C (520) und 271°C (520°F). Zur Herstellung eines PET-Schaumblattes wurde eine flache Breitschlitzdüse verwendet. Es wurde eine trockene Mischung aus den Konzentraten A und B durch einen seitlichen Aufgabetrichter getrennt von der oben beschriebenen Mischung aus frischem und wieder zerkleinertem 9506 PET-Harz dem Extruder zugeführt. Das PET 9506 Harz und die Konzentrate wurden vor der Zugabe zu dem Extruder auf Feuchtigkeitsgehalte von unter 50 ppm getrocknet. Es wurde Schaum bei einer Nominalrate von 272 kg/h (600 pounds/h) hergestellt. In dem vierten Zylinderabschnitt des 7-Zonen-Extruders wurden $CO_2$ eingeleitet. Dies führt zu einem Schaumendprodukt, das 0,2 Gew.-% an PMDA und 0,04 Gew.-% an $Na_2CO_3$ enthielt. Das Schaumblatt hatte eine Dichte von ungefähr 480,5 kg/m$^3$ (30 pcf) (trotz eines Durchleitens durch eine Dreiwalzenanordnung) und wurde erfolgreich zu Tabletts warmgeformt. Beim Analysieren der Tabletts auf extrahierbares PMDA unter Verwendung der analytischen Verfahren der Beispiele A und B besaßen sie Gehalte von nichtreagiertem PMDA im Bereich von 30 ppm bis 40 ppm, bezogen auf das Gewicht des Tabletts.
[0060] Die Verfahren dieses Beispiels wurden wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Gehalte an PMDA und Natriumcarbonat auf 0,3 Gew.-% bzw. 0,06 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der geschäumten Gesamtzu-

sammensetzung, erhöht wurden. Die resultierenden extrudierten Schaumblätter besaßen eine Dichte von 144,1 kg/m$^3$ (9 pcf). Die aus dem Blatt warmgeformten Tabletts besaßen eine Dichte von ungefähr 448,5 kg/m$^3$ (28 pcf).

Beispiel 6

(Gemäß der Erfindung hergestellte Dämmplatte)

[0061] Ein Blatt einer gemäß der Erfindung hergestellten Schaumdämmung wurde wie folgt hergestellt. Es wurde ein ZSK-30 Extruder verwendet, der folgendes Temperaturprofil (15 Zonen von der Aufgabe bis zur Düse) besaß: 245, 260, 290, 290, 295, 295, 290, 270, 265, 250, 235, 225, 220, 220 und 220°C. Es wurde Freon-22 mit einer Rate von 2 Gew.-%, bezogen auf die Harzzuführung von ungefähr 8,62 kg/h (19 lb/h), im siebten Zylinderabschnitt zugeführt. Die Harzzuführung zu dem Extrudertrichter war eine trockene Mischung, die 91,67 Gew.-% an Goodyear 7207 PET, 5 Gew.-% des Konzentrats "A" aus Beispiel 3 und 3,33 Gew.-% des Konzentrats "B" aus Beispiel 3 enthielt. Nach dem Austritt aus der Düse wurde der Schaum mit einer Geschwindigkeit von 101,6 cm/min (40 inch/min) unter Verwendung einer Bandfördervorrichtung durch einen Formtisch geleitet. Das beobachtete Drehmoment lag zwischen 92 und 96% Vollast. Der Druck an der Düse betrug 3033,4-3722,8 kPa (440–540 psi), während der an dem Punkt der Gaseinleitung 1792,4-1930,3 kPa (260–280 psi) betrug. Das verwendete Schneckenprofil bestand aus Förderelementen in den Aufgabe/Schmelz-Zonen, einer Schmelzabdichtungsvorrichtung am sechsten Zylinderabschnitt und Förderelementen in Richtung der Düse. Der resultierende Schaum besaß eine Dichte von 100,9 kg/m$^3$ (6,3 pcf) und eine Zellengröße von 0,56 mm. Das Schaumblatt besaß eine Dicke von 0,015 m (0,6 inch), eine Druckfestigkeit von 365,4 kPa (53 psi) und eine ausgezeichnete Feuchtigkeitsbeständigkeit und Wärmeformbeständigkeit. Das in diesem Beispiel dargelegte Verfahren führt zu Schaumdämmplatten mit R-Werten von mindestens 157 pro Meter (4 pro Inch).

Beispiel 7

(Gehalte an extrahierbarem PMDA in Schaumartikeln)

[0062] Unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Konzentrats wurden Schaumtabletts und -blätter aus mit PMDA e verzweigtem PET hergestellt. Die Proben wurden von den in den Beispielen 5 und 6 erhaltenen Tabletts oder Blättern erhalten. Die Schaumproben wurden auf das Gesamt-PMDA und das extrahierbare PMDA (d. h. nichtreagierte PMDA) untersucht, wobei die Analysen aus den Beispielen A und B verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle V aufgezeigt.

Tabelle V
Die Erfindung, -- Konzentratzugabe von PMDA

| Probe # | gesamtes PMDA (ppm) | Extrahierbares PMDA (ppm) |
|---|---|---|
| 1 | 1320 | (nicht nachgewiesen) |
| 2 | 1530 | (nicht nachgewiesen) |
| 3 | 1860 | (nicht nachgewiesen) |
| 4 | 1960 | 15 |
| 5 | 2000 | 35 |
| 6 | 2400 | 39 |
| 7 | 2600 | 27 |
| 8 | 2300 | 28 |
| 9 | 4100 | 43 |
| 10 | 4100 | 42 |
| 11 | 4100 | 61 |
| 12 | 4200 | 46 |
| 13 | 2900 | 24 |
| 14 | 3200 | 13 |
| 15 | 3000 | 21 |
| 16 | 3000 | 27 |
| 17 | 7300 | 361 |
| 18 | 7500 | 253 |
| 19 | 5472 | 53 |
| 20 | 5699 | 55 |
| 21 | 5226 | 52 |
| 22 | 4840 | 55 |
| 23 | 4867 | 55 |
| 24 | 4712 | 55 |
| 25 | 4457 | 55 |
| 26 | 4788 | 55 |
| 27 | 4731 | 55 |
| 28 | 4322 | 55 |
| 29 | 4400 | 55 |
| 30 | 4329 | 56 |
| 31 | 6700 | 120 |
| 32 | 6900 | 200 |
| 33 | 7600 | 210 |
| 34 | 7300 | 200 |
| 35 | 6500 | 180 |
| 36 | 2900 | 30 |
| 37 | 3100 | 70 |
| 38 | 3000 | 47 |
| 39 | 6700 | 120 |
| 40 | 5002 | 55 |

Vergleichsbeispiel 7

(Gehalte an extrahierbarem PMDA in Schaumartikeln -- Direkte Zugabe des PMDA-Pulvers)

[0063] Wie allgemein in Hayashi et al., US-A-5,000,991 beschrieben, wurden aus mit PMDA verzweigtem PET durch eine direkte Zugabe des PMDA zu dem Schaumextruder Schaumproben hergestellt. Die Schaumproben wurden unter Verwendung der Analysen der Beispiele A und B auf Gesamt-PMDA und extrahierbares PMDA (d. h. nichtreagiertes PMDA) untersucht. Die Ergebnisse sind nachfolgend in Tabelle VI aufgezeigt. Die Proben 1 und 2 wurden aus im Handel erhältlichen PET-Schaumtabletts. genommen, von denen angenommen wurde, daß sie durch ein Polyesterschaumverfahren, bei dem PMDA direkt als ein Pulver dem Schaumextruder zugegeben wurde, hergestellt worden sind.

Tabelle VI
(Vergleich) -- Pulverzugabe von reinem PMDA

| Probe # | gesamtes PMDA (ppm) | Extrahierbares PMDA (ppm) |
|---|---|---|
| 1 | 2700 | 166 |
| 2 | 3000 | 183 |
| 3 | 4808 | 160 |
| 4 | 4820 | 163 |
| 5 | 4652 | 110 |
| 6 | 4759 | 159 |
| 7 | 5177 | 166 |
| 8 | 4945 | 166 |
| 9 | 5425 | 162 |
| 10 | 4669 | 163 |
| 11 | 4669 | 163 |
| 12 | 4775 | 163 |
| 13 | 5366 | 166 |
| 14 | 5361 | 166 |
| 15 | 5353 | 162 |
| 16 | 5194 | 166 |
| 17 | 7000 | 440 |
| 18 | 6500 | 420 |
| 19 | 6800 | 630 |
| 20 | 6700 | 590 |
| 21 | 6500 | 380 |
| 22 | 3300 | 190 |
| 23 | 3000 | 150 |
| 24 | 3000 | 150 |
| 25 | 3000 | 230 |
| 26 | 2800 | 260 |
| 27 | 1420 | 72 |
| 28 | 1460 | 66 |
| 29 | 1470 | 63 |

Beispiel 8

Natriumeinlagerung -- Die Erfindung

[0064] Es wurden Goodyear **7207** PET-Pellets zu einem Pulver gemahlen und bei einer Temperatur von ungefähr 95°C während a 10 Minuten in einer 4%igen NaOH-Lösung aufgeschlämmt. Das Pulver wurde dann mit

Wasser gespült und getrocknet. Dieses Verfahren führte zu der Einlagerung von 33,9 ppm an Natrium in die Harzprobe. Die Natriumanalyse wurde unter Verwendung der Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) durchgeführt. Die zuvor erwähnte PET-Harzprobe und zusätzliche im Handel beschaffte PET-Proben, die variierende Gehalte an Natrium enthielten, wurden wie folgt untersucht. Es wurden insgesamt sieben PET-Proben, die variierende Gehalte an Natrium enthielten, mit dem Konzentrat der Erfindung, das 10 Gew.-% an PMDA enthielt, vermischt. Die Endmischungen, von denen alle 1,0 Gew.-% an PMDA enthielten, wurden bei 270°C und 60 UPM in einer Haake Mischschüssel schmelzvermischt. Die Ergebnisse der Haake Mischschüsseluntersuchung sind nachfolgend in Tabelle VII aufgezeigt. Die Tabelle zeigt das Anfangsdrehmoment des Schmelzsystems vor einer Reaktion von PMDA und PET, das der Reaktion folgende maximale im System erreichte Drehmoment, die Zeit zum Erreichen dieses maximalen Drehmoments und die Rate der Zunahme des Drehmoments. Diese Ergebnisse zeigen, daß ungefähr 30 ppm an Natrium eine merkliche Verbesserung der Reaktivität von PMDA und PET bewirken. Das Verfahren der Erfindung kann somit verbessert werden, wenn Natrium bei relativ geringen Gehalten unter Verwendung der oben beschriebenen Laugenbehandlung in das Polyesterharz eingelagert wird.

Tabelle VII

| Probe # | ppm Na | Drehmoment-minimum (Metergramm) | Drehmoment-maximum (Metergramm) | Zeit bis zum Drehmoment-maximum (s) | Rate (Meter-gramm / min) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5,6 | 259 | 823 | 561 | 123 |
| 2 | 57 | 352 | 1853 | 352 | 481 |
| 3 | 45 | 326 | 1496 | 362 | 353 |
| 4 | 5,6 | 223 | 1035 | 492 | 170 |
| 5 | 43 | 331 | 1952 | 330 | 540 |
| 6 | 9,3 | 186 | 849 | 580 | 154 |
| 7 | 33,9 | 384 | 1333 | 356 | 340 |

Beispiel 9

[0065] Dieses Beispiel belegt, daß PET-Schäume von minderwertigerer Qualität erhalten werden, wenn ein PET-Extrusionsschäumen unter Verwendung eines Verzweigungsmittelkonzentrats, das mit Polystyrol oder mit Polypropylen anstelle von Polyester vermischt ist, versucht wird. In jedem der nachfolgenden Beispiele (a) bis (c) wurden die Konzentrate unter Verwendung eines Haake System 90 Drehmoment-Rheometers mit einem 0,019 m (3/4") 25 : 1 L/D Einschneckenextruderzusatzes hergestellt. Es wurde eine Metering-Schnecke mit einem Verdichtungsverhältnis von 3 : 1 verwendet. Das PMDA und Natriumcarbonat wurden vor dem Vermischen getrocknet. Die Mischungen wurden trocken vermischt, extrudiert und pelletisiert. Die Konzentrate wurden vor einer Verwendung beim Schäumen getrocknet.

(a) (Erfindung) Es wurde eine Mischung hergestellt, die 91,67 Gew.-% an PET, 5 Gew.-% an Konzentrat A aus Beispiel 3 und 3,33 Gew.-% an Konzentrat B aus Beispiel 3 enthielt. Es wurde ein ZSK-30 Zweischneckenextruder
verwendet. Die Zonen 1 und 2 waren abgeschaltet. Die Zonen 3–15 waren auf die folgenden Temperaturen eingestellt: 250, 280, 295, 295, 290, 280, 275, 270, 250, 240, 240, 230 und 230°C. Es wurde ein maximaler Durchsatz von 122 g/min bei einer typischen Drehmomentanzeige erreicht, die 77–85% der Extruderdrehmomentkapazität betrug. Es wurde ein Schaum von ausgezeichneter Qualität erhalten.

(b) (Vergleich -- PS. wurde als Konzentratträgerharz verwendet) Unter identischen Bedingungen wurde die Schaumextrusion aus Beispiel 9(a) wiederholt, mit der Ausnahme, daß PET in Konzentrat A und Konzentrat B durch Polystyrol ersetzt wurde. Die Extruderdrehmomentanzeigen lagen zwischen 47–51% der Extruderdrehmomentkapazität. Obwohl der Extruderdurchsatz gegenüber dem obigen Durchlauf (a) erhöht war, war der resultierende Schaum von bedeutend minderwertigerer Qualität als der oben in (a) hergestellte.

(c) (Vergleich -- PP wurde als Konzentratträgerharz verwendet) Es wurde die Schaumextrusion aus Beispiel 9(a) wiederholt, mit der Ausnahme, daß PET durch Polypropylen ersetzt wurde. Unter Betriebsbedingungen,

die zu den obigen Beispielen identisch waren, betrug eine typische Extruderdrehmomentanzeige 49–55% der Extruderdrehmomentkapazität. Es wurde ein Schaum erhalten, der deutlich minderwertiger als der oben in (a) erhaltene war.

Beispiel 10

[0066] Diese Beispiele (Durchläufe (a) und (b)) belegen, daß die Gegenwart von 10 Gew.-% an Polystyrol in einer PET-Zusammensetzung, die gemäß der Konzentrattechnik der Erfindung geschäumt wird, das gemessene Drehmoment des Schaumextruders signifikant verringert, wodurch somit höhere Zuführraten ermöglicht werden, ohne daß die Qualität des geschäumten Produkts beeinflußt wird. Die Vergleichsbeispiele 10(c) und 10(d) veranschaulichen, daß dieser Vorteil nicht erhalten wird, wenn Polypropylen oder Polyethylen hoher Dichte verwendet werden.
(a) (Erfindung -- ohne Polystyrol in der geschäumten Zusammensetzung) Es wurde eine trockene Mischung hergestellt, die 91,67 Gew.-% an PET, 5 Gew.-% an Konzentrat A aus Beispiel 3 und 3,33 Gew.-% an Konzentrat B aus Beispiel 3 enthielt. Die Mischung wurde zum Schäumen in den ZSK-30 Zweischneckenextruder gegeben. Das Schäumen wurde unter Bedingungen durchgeführt, die ähnlich zu Beispiel 1 waren. Es wurde ein maximaler Durchsatz von 120 g/min bei einer typischen Drehmomentanzeige, die 91–94% der Extruderdrehmomentkapazität betrug, erreicht. Es wurde ein Schaum von ausgezeichneter Qualität mit einer Dichte von 112,1 kg/$m^3$ (7 pcf) und einer Zellgröße von 0,61 mm erhalten.
(b) (Erfindung mit 10 Gew.-% an Polystyrol in der geschäumten Zusammensetzung) In diesem Beispiel wurde die Schaumextrusion aus Beispiel 10(a) wiederholt, mit der Ausnahme, daß 10 Gew.-% der zum Schäumen vorgesehenen Gesamtzusammensetzung durch Polystyrol ersetzt wurden. Es wurde ein Durchsatz von 124 g/min erreicht, und eine typische Drehmomentanzeige betrugt 59–62% der Extruderdrehmomentkapazität. Bei dieser Durchsatzrate wurde ein ausgezeichneter Schaum hergestellt. Die Zuführrate wurde dann erhöht, um das Drehmoment auf ungefähr das Niveau des Beispiels 10(a) oben zu bringen. Es wurde ein Durchsatz von 241 g/min erreicht, und eine typische Drehmomentanzeige betrug 93–98% der Extruderkapa-zität. Es wurde ein Schaum erhalten mit einer Qualität und Dichte, die zu Beispiel 10(a) vergleichbar war.
(c) (Vergleich) Es wurde Beispiel 10(a) wiederholt, mit der Ausnahme, daß anstelle von Polystyrol 10 Gew.-% an Polypropylen verwendet wurden. Die unter den zu 10(a) oben identischen Betriebsbedingungen erhaltenen Drehmomentanzeigen betrugen 45–55% der Extruderdrehmomentkapazität. Dieser Durchlauf erzeugte einen Schaum von deutlich minderwertigerer Qualität als der in Beispiel 10(a) erhaltene.
(d) (Vergleich) Es wurde Beispiel 10(a) wiederholt, mit der Ausnahme, daß anstelle von Polystyrol 10 Gew.-% an Polyethylen mit hoher Dichte verwendet wurden. Die unter zu 10(a) oben identischen Betriebsbedingungen erhaltenen Anzeigen waren ein Durchsatz von 139 g/min, mit einer typischen Drehmomentanzeige von 79–83% der Extruderkapazität. Der resultierende Schaum war deutlich minderwertiger als der in Beispiel 10(a) erhaltene.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Erhalten eines geschäumten Polyesterharzes, umfassend:
(1) Ausbilden einer geschmolzenen Mischung, umfassend
(i) eine Hauptmenge einer ersten Harzzusammensetzung, welche Polyester und von 0 bis 1 Gew.-% einer Verbindung umfaßt, die zum Verzweigen des Polyesters in der Lage ist, und
(ii) eine geringere Menge einer zweiten Harzzusammensetzung, welche mindestens 50 Gew.-% an Polyesterharz und mehr als 2 Gew.-% einer Verbindung umfaßt, die zum Verzweigen des Polyesters in der Lage ist,
wobei die relativen Mengen von (i) und (ii) so sind, daß die geschmolzene Mischung von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% der verzweigenden Verbindung umfaßt;
(2) Zugeben eines Treibmittels zu der geschmolzenen Mischung; und
(3) Extrudieren der resultierenden Mischung, um einen Schaum zu erhalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Polyester in den ersten und zweiten Harzzusammensetzungen Polyalkylenterephthalat oder Polyalkylennaphthalat ist und die in der zweiten Harzzusammensetzung vorhandene verzweigende Verbindung eine Verbindung ist, die zwei oder mehrere Säureanhydridgruppen pro Molekül besitzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die in der zweiten Harzzusammensetzung vorhandene verzweigende Verbindung Pyromellitsäuredianhydrid ist und von 8 bis 12 Gew.-% der zweiten Harzzusammensetzung ausmacht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, welches ferner den Schritt des Waschens der ersten oder zweiten Harzzusammensetzung mit einer wäßrigen Alkali- oder Erdalkalimetallösung vor deren Vermischen mit der zweiten Harzzusammensetzung umfaßt und unter effektiven Bedingungen, um eine Konzentration an Alkali- oder Erdalkalimetall in der geschmolzenen Mischung im Bereich von 10 bis 175 ppm zur Verfügung zu stellen.

5. Verfahren zum Schmelzverarbeiten von Polyester, umfassend:
(1) Ausbilden einer geschmolzenen Mischung, umfassend
(i) eine Hauptmenge einer ersten Harzzusammensetzung, welche Polyester und von 0 bis 1 Gew.-% einer Verbindung mit zwei oder mehreren Säureanhydridgruppen pro Molekül umfaßt, die zum Verzweigen des Polyesters in der Lage ist, und
(ii) eine geringere Menge einer zweiten Harzzusammensetzung, welche mindestens 50 Gew.-% an Polyesterharz und mehr als 2 Gew.-% einer Verbindung mit zwei oder mehreren Säureanhydridgruppen pro Molekül umfaßt, die zum Verzweigen des Polyesters in der Lage ist,
wobei die relativen Mengen von (i) und (ii) so sind, daß die geschmolzene Mischung von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% der verzweigenden Verbindung umfaßt;
(2) Schmelzverarbeiten der geschmolzenen Mischung unter Bedingungen der Zeit und Temperatur, die effektiv sind, um die Festigkeit der Schmelze der Mischung zu verbessern; und
(3) direktes Verarbeiten der geschmolzenen Mischung zu einer Folie, einem Blatt, einem Spritzgußartikel oder einem Blasformartikel.

6. Zusammensetzung zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von Polyester, wobei die Zusammensetzung eine schmelzverarbeitete Mischung umfaßt, die
(i) mindestens 50 Gew.-% an Polyesterharz, wobei das Harz Polyalkylenterephthalat umfaßt, und
(ii) 8–12 Gew.-% einer polyfunktionalen verzweigenden Verbindung, ausgewählt aus Verbindungen mit zwei oder mehreren Säureanhydridgruppen pro Molekül, umfaßt.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

**Anhängende Zeichnungen**

Fig. 1

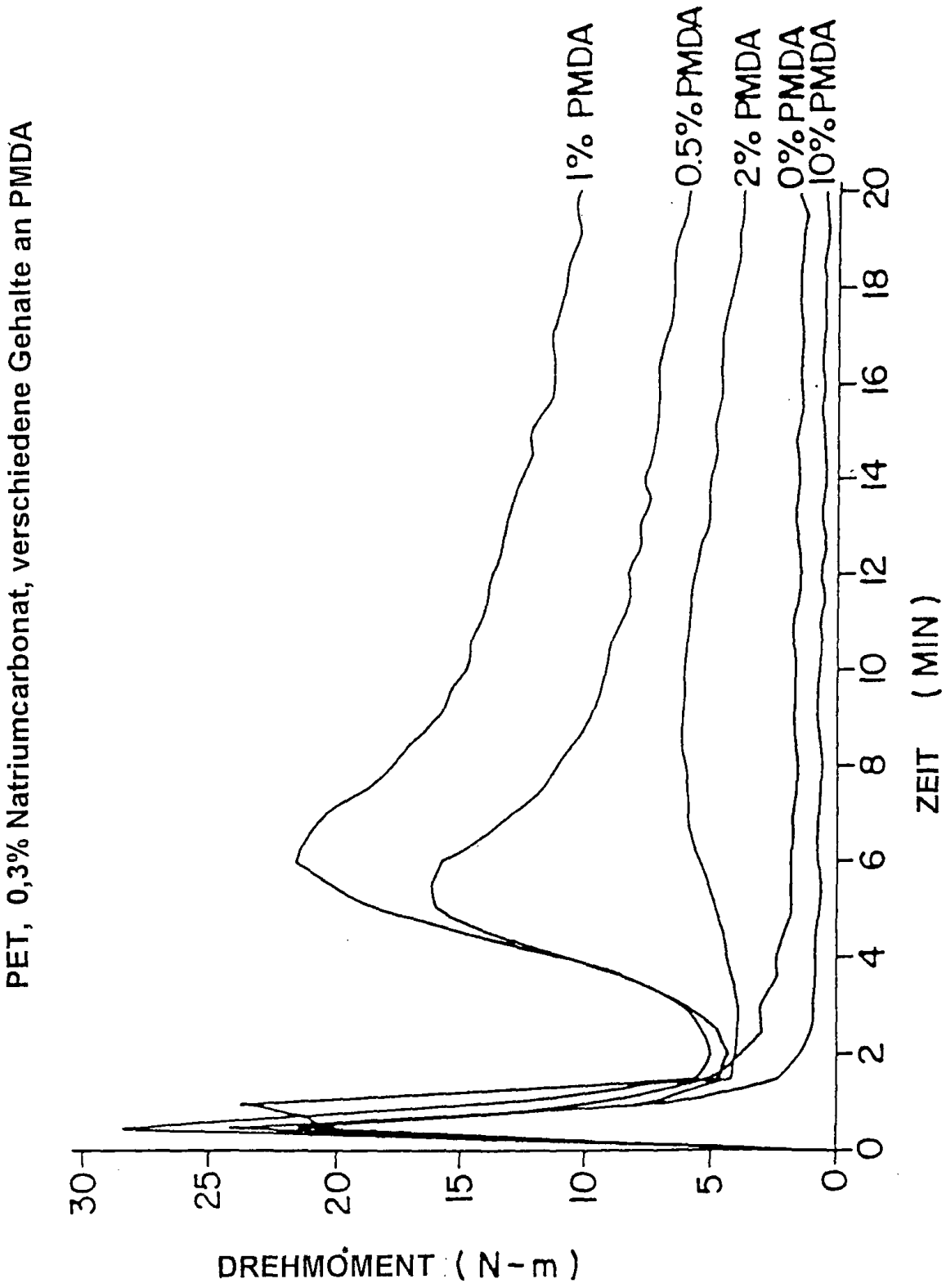


Fig. 2

Konzentrat von PET mit verschiedenen Gehalten an PMDA

