



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 700 050 A2**

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: **C08L 67/00** (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
C08J 9/30 (2006.01)

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 01943/08

(71) Anmelder:
Alcan Technology & Management Ltd.,
Badische Bahnhofstrasse 16
8212 Neuhausen am Rheinfall (CH)

(22) Anmeldedatum: 11.12.2008

(72) Erfinder:
Heinrich Rüger, 5644 Auw (CH)
Michael Gisler, 6330 Cham (CH)
Linus Villiger, 5643 Sins (CH)
Cédric Mürger, 5703 Seon (CH)

(43) Anmeldung veröffentlicht: 15.06.2010

(54) **Geschäumte Polyester und Verfahren zu deren Herstellung.**

(57) Schaumkörper aus thermoplastischen Polyestern hoher Homogenität, niedriger Offenzeitigkeit und hoher Schubbruchdehnung, wobei der Polyesterschaum wenigstens ein thermoplastisches Elastomer, wie ein thermoplastisches Copolyesterelastomer, in Mengen von beispielsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, enthält. Die Schaumkörper sind erhältlich durch Aufschäumen eines Ausgangspolyesters niedriger Grenzviskosität in Mischung mit einem Modifizierungsmittel in Form einer Vormischung enthaltend Dianhydride von Tetracarbonsäuren und thermoplastische Copolyesterelastomere.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Schaumkörper aus thermoplastischen Polyestern, mit hoher Homogenität, niedriger Offenzeitigkeit und hoher Schubbruchdehnung, enthaltend als Modifizierungsmittel Dianhydride von Tetracarbonsäuren, Mittel zur Herstellung der Schaumkörper und Verfahren zur Herstellung von geschäumten Polyestern.

[0002] Es sind beispielsweise aus der WO 93/12 164 geschäumte zelluläre Polyester und ein Verfahren zu deren Herstellung bekannt. Es wird beschrieben, dass thermoplastische Polyester, die sich für das Extrusionsschäumen eignen, beispielsweise eine Grenzviskosität (intrinsic viscosity) von mehr als 0,8 dl/g aufweisen. Um den angegebenen Wert der Grenzviskosität zu erhalten, wird ein zweistufiges Verfahren beschrieben, demgemäss ein Polyester mit einer Grenzviskosität von höher als 0,52 dl/g mit einem Dianhydrid einer organischen Tetracarbonsäure versetzt und zur Reaktion gebracht wird, um einen Polyester mit einer Grenzviskosität von 0,85 bis 1.95 dl/g zu erhalten. Mit dem derart aufbereiteten Polyester kann danach der Schäumungsvorgang durch Extrusionsschäumen eingeleitet werden. Fallweise kann während des Extrusionsschäumens weiteres Dianhydrid einer organischen Tetracarbonsäure zugegeben werden.

[0003] Nachteil des genannten Verfahrens ist, dass zwei aufwändige Prozessschritte notwendig sind, um zunächst das ganze Volumen an Polyester mit dem Dianhydrid der Tetracarbonsäure zu vermischen, und es dann in einem Festphasenreaktor auf Reaktionstemperatur zu bringen und bis zum Ende der Reaktion mehrere Stunden auf Temperatur zu halten. Danach erst schliesst sich der eigentliche Schäumungsvorgang an.

[0004] Gemäss der US 5 288 764 kann geschäumtes Polyester durch Bilden einer geschmolzenen Mischung und Extrudieren dieser Mischung erhalten werden. Die Mischung wird aus einem Hauptanteil Polyester und einem kleineren Teil einer Mischung aus Polyester mit einer Substanz gebildet, die eine Kettenverlängerung, resp. -Verzweigung, bewirkt.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Schäume aus Polyester, Mittel zu deren Herstellung und ein Verfahren zu deren Herstellung vorzuschlagen, um auf einfache Weise zu Schäumen, resp. Schaumkörpern, aus thermoplastischen Polyestern mit vorteilhaften Eigenschaften zu gelangen. Besonders gesuchte Schäume aus Polyester weisen beispielsweise bei niedriger Dichte, eine hohe Homogenität, eine niedrige Offenzeitigkeit, eine hohe Festigkeit und insbesondere eine hohe Schubbruchdehnung auf. Das Schäumen von Polyestern zu Schaumkörpern ist ein nur schwer beherrschbarer Prozess. Insbesondere Polyester mit niedriger Grenzviskosität (Intrinsic Viscosity, IV), lassen sich entweder gar nicht schäumen oder falls ein Schäumen dennoch möglich ist, so weisen die Schäume schlechte Eigenschaften auf, wie variierende hohe Dichte, hohe Offenzeitigkeit, unregelmässige Porenverteilung und geringe Schubbruchdehnung.

[0006] Zur erfindungsgemässen Lösung der Aufgabe führt, dass der Polyesterschaum des Schaumkörpers wenigstens ein thermoplastisches Elastomer enthält.

[0007] Beispielsweise enthalten erfindungsgemässe Schaumkörper aus Polyestern thermoplastische Elastomere in Mengen von 0,5 bis 15,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers. Zweckmässig sind Mengen an thermoplastischen Elastomeren von 0,5 bis 12 Gew.-%, und bevorzugt von 1,5 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers.

[0008] Die Schaumkörper aus Polyestern nach vorliegender Erfindung enthalten als thermoplastische Elastomere vorteilhaft Polymer-Blends oder thermoplastische Copolyesterelastomere.

[0009] Thermoplastische Elastomere bestehen aus oder enthalten Polymere oder eine Polymermischung (Blend), die bei Gebrauchstemperatur Eigenschaften aufweisen, die denen von vulkanisiertem Kautschuk ähnlich sind, die sich jedoch bei erhöhten Temperaturen wie ein thermoplastischer Kunststoff verarbeiten und aufarbeiten lassen. Die Polymer-Blends weisen eine Polymermatrix aus hartem Thermoplast mit darin eingelagerten Partikeln aus weichen vernetzten oder unvernnetzten Elastomeren auf. Die thermoplastischen Copolyesterelastomere enthalten harte thermoplastische Sequenzen und weiche elastomere Sequenzen. Die thermoplastischen Copolyesterelastomere enthalten Polyesterblöcke, zweckmässig aus einem Diol, vorzugsweise aus 1,4-Butandiol oder 1,2-Ethandiol, und einer Dicarbonsäure, vorzugsweise Terephthalsäure, die mit Polyethern, die Hydroxyl-Endgruppen tragen, in einer Kondensationsreaktion verestert wurden.

[0010] Thermoplastische Elastomere (beispielsweise nach prEN ISO 18064) sind auch unter dem Kürzel TPE und den Untergruppen TPO (thermoplastische Olefinelastomere), TPS (thermoplastische Styrenelastomere), TPV (thermoplastische Kautschukvulkanisate), TPU (thermoplastische Urethanelastomere), TPA (thermoplastische Polyamidelastomere), TPC (thermoplastische Copolyesterelastomere) und TPZ (sonstige, nicht klassierte thermoplastische Elastomere) bekannt. Zu den TPE gehören Blockpolymere oder Segmentpolymere, wie beispielsweise thermoplastische Styrolblockpolymere, thermoplastische Copolyester, Polyetherester, thermoplastische Polyurethane oder Polyether-Polyamid-Blockcopolymere. Die TPE erhalten ihre elastomeren Eigenschaften entweder durch Copolymerisieren von harten und weichen Blöcken oder durch Blenden einer thermoplastischen Matrix. Im Falle von Propfcopolymerisation bilden die Hartsegmente sogenannte Domänen, die als physikalische Vernetzungsstellen fungieren. TPE sind wiederholt aufschmelz- und verarbeitbar. Die TPE, beschrieben als thermoplastische Copolyesterelastomere, resp. auch TPC genannt, sind unterteilt in die TPC-EE mit weichen Segmenten mit Ether- und Esterverknüpfungen und die TPC-ES/-ET mit weichen Polyestersegmenten, resp. Polyethersegmenten. Vorliegend sind die TPC-EE von besonderem Interesse.

[0011] Die thermoplastischen Copolyesterelastomere, resp. thermoplastischen Copolyester oder thermoplastischen Polyetherester, resp. elastomere Copolyetherester sind alternierend aus harten Polyestersegmenten und weichen Polyether-

segmenten aufgebaut. Je nach Art und Länge der harten und weichen Segmente ist ein breiter Härtebereich einstellbar. Thermoplastische Copolyester sind Blockcopolymere bestehend einerseits aus amorphen Weichsegmenten aus Polyalkylenetherdiolen und/oder langkettigen aliphatischen Dicarbonsäureestern und andererseits aus Hartsegmenten aus kristallinem Polybutylenterephthalat. Die Herstellung der elastomeren Copolyetherester erfolgt in der Schmelze durch Umesterungsreaktionen zwischen einem Terephthalatester, einem Polyalkylenetherglycol (z.B. Polytetramethylenetherglycol, Polyethylenoxidglycol oder Polypropylenoxidglycol) und einem kurzkettigen Diol, beispielsweise 1,4-Butandiol oder 1,2-Ethandiol.

[0012] Um bei Polyestern das Molekulargewicht zu erhöhen, kann dem Polyester ein Modifizierungsmittel beigegeben werden. Das Modifizierungsmittel ist beispielsweise ein Dianhydrid einer organischen Tetracarbonsäure (Tetracarbonsäuredianhydrid). Bevorzugte Dianhydride sind die Dianhydride folgender Tetracarbonsäuren:

[0013] Benzol-1,2,4,5-Tetracarbonsäure (Pyromellitsäure),

3,3',4,4'-Diphenyltetracarbonsäure,

3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure,

2,2-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-propan,

Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-ether,

Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-thioether,

Naphthalin-2,3,6,7-tetracarbonsäure,

Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-sulfon,

Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure,

2,2-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluorpropan,

1,2,5,6 -Naphthalintetracarbonsäure,

Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-sulfoxid

und Mischungen davon.

[0014] Das bevorzugte Dianhydrid ist das Pyromellitsäuredianhydrid (Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2:4,5-dianhydrid).

[0015] Zur Erzeugung von geschäumten Polyestern anwendbare Ausgangsmaterialien sind Polyester, wie thermoplastische Polyester, die durch Polykondensation von aromatischen Dicarbonsäuren mit Diolen erhältlich sind. Beispiele von aromatischen Säuren sind Terephthal- und Isophthalsäuren, Naphthalindicarbonsäuren und Diphenyletherdicarbonsäuren. Beispiele von Diolen sind Glykole wie Ethylenglykol, Tetraethylenglykol, Cyclohexandimethanol, 1,4-Butandiol und 1,2-Ethandiol.

[0016] Polyester aus oder enthaltend Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat sowie Polyethylenterephthalat-Copolymere enthaltend bis zu 20 % Einheiten Isophthalsäure, sind bevorzugt.

[0017] Ein besonders wichtiges Merkmal der als Ausgangsmaterial eingesetzten Polyester, die erfindungsgemäss modifiziert und zu den erfindungsgemässen Schaumkörpern geschäumt werden, ist die Grenzviskosität. Es war bis anhin nicht möglich, ausgehend von Polyestern mit einer Grenzviskosität von etwa 0,4 dl/g Schäume herzustellen. Nach vorliegender Erfindung können aus Ausgangsmaterialien, wie aus Polyestern mit einer Grenzviskosität bereits ab Werten von etwa 0,4 dl/g und darüber und insbesondere aus Polyestern mit einer Grenzviskosität von z.B. 0,6 bis 0,7 dl/g und darüber, zuverlässig Schäume mit den geforderten Eigenschaften gefertigt werden. Um tiefe Grenzviskositäten zu erhöhen, muss der Anteil an Modifizierungsmittel, insbesondere des Tetracarbonsäuredianhydrids, bezogen auf den eingesetzten Polyester, entsprechend erhöht werden. Durch die Wahl der Konzentration des Modifizierungsmittels in der Vormischung und die Menge eingesetzter Vormischung bezüglich der Menge Polyester, lässt sich die Grenzviskosität des verarbeiteten Polyesters -und damit dessen Schäumbarkeit - leicht kontrollieren. Beispielsweise kann die Grenzviskosität von 0,6 bis 0,7 dl/g durch die Modifizierung auf über 1,0 oder auch 1,2 dl/g und darüber erhöht werden.

[0018] Vorliegende Erfindung betrifft auch Mittel zur Erzeugung von Schaumkörpern aus Polyestern hoher Homogenität, niedriger Offenzelligkeit und hoher Schubbruchdehnung, enthaltend als Modifizierungsmittel Dianhydride von Tetracarbonsäuren. Die Mittel stellen eine Vormischung dar, enthaltend thermoplastische Elastomere, wie thermoplastische Copolyesterelastomere, in Mengen von 25 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, und Dianhydride von Tetracarbonsäuren in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels.

[0019] Bevorzugt sind Mittel zur Erzeugung von Schaumkörper aus Polyestern, wobei das Mittel eine Vormischung darstellt, enthaltend thermoplastische Copolyesterelastomere in Mengen von 25 bis 95 Gew.-% und Dianhydride einer Tetracarbonsäure in Mengen von 5 bis 30 Gew.-% sowie 0 bis 70%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels, Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, Flammenschutzmittel und/oder Polyester, zweckmässig ein Polyester der gleichen Qualität, wie ein zu modifizierender Ausgangspolyester.

[0020] Das Mittel, d.h. die Vormischung kann vorgefertigt und fallweise zwischengelagert werden. Danach können, in den vorgesehenen Mengen, die Vormischung und die zu schäumenden Polyester zusammengemischt werden. Diese Mischung aus Vormischung und Polyestern kann weiter dem Schäumprozess zugeführt und zu den Schaumkörpern verarbeitet werden.

[0021] Vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Schaumkörpern aus Polyestern hoher Homogenität und Schubbruchdehnung, enthaltend als Modifizierungsmittel Dianhydride einer Tetracarbonsäure.

[0022] Nach dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung der Schaumkörpern wird ein Polyesterharz mit einer Vormischung aus thermoplastischen Elastomeren, wie thermoplastischen Copolyesterelastomeren, und Dianhydriden einer Tetracarbonsäure versetzt und zu einem Schaumkörper, enthaltend die thermoplastischen Copolyesterelastomere in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, aufgeschäumt.

[0023] Die Vormischung aus thermoplastische Elastomere, wie thermoplastischen Co-polyesterelastomeren, und Dianhydriden einer Tetracarbonsäure wird als Vorprodukt durch Mischen der Bestandteile hergestellt. Die Vormischung kann 25 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Vormischung, Copolyesterelastomere und 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Vormischung, Tetracarbonsäuredianhydrid enthalten. Zweckmässig enthält die Vormischung 50 bis 90 Gew.-%, vorteilhaft 80 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Vormischung, Copolyesterelastomere und 10 bis 25 Gew.-%, vorteilhaft 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Vormischung, Tetracarbonsäuredianhydrid.

[0024] Die Vormischung kann als weitere Bestandteile, beispielsweise insgesamt 0 bis 70%, vorzugsweise 0,1 bis 70 Gew.-% und insbesondere 1 bis 50 Gew.-%, beispielsweise Polyester, Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, Füllstoffe und Flammschutzmittel enthalten. Die zu den weiteren Bestandteilen angeführten Polyester können von der gleichen Qualität, wie die zu modifizierenden Polyester, d.h. Ausgangspolyester, z.B. mit einer Grenzviskosität ab etwa 0,4 dl/g und insbesondere Polyester mit einer Grenzviskosität von ca. 0,6 bis 0,7 dl/g und darüber, sein.

[0025] Die Bereitstellung der Vormischung kann durch Zuführen der Bestandteile in einen Mischer, beispielsweise einen Schneckenextruder, wie einen Ein- oder Doppelschneckenextruder oder einen Mehrwellenextruder etc., und einer innigen Vermischung der Bestandteile über einen Zeitraum von 10 bis 120 Sekunden bei Temperaturen von 200 bis 260°C erfolgen. Die Vormischung kann aus dem Mischer ausgebracht und in eine weiter verarbeitbare Form, z.B. granuliert, werden.

[0026] Zur Herstellung der Schaumkörper aus Polyestern erfolgt durch einen Misch- und Schäumprozess. Dazu wird beispielsweise ein Polyester mit einer Grenzviskosität von wenigstens 0,4 dl/g, vorgelegt und mit der Vormischung versetzt. Die Vormischung kann in Mengen von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf den Polyester, eingesetzt werden. Vorteilhaft sind Mengen von 2,0 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf den Polyester.

[0027] Fallweise können zusätzlich zum Polyester und der Vormischung weitere Komponenten dem Misch- und Schäumprozess, zugeführt werden. Es sind dies die bereits erwähnten Stabilisatoren, Füllstoffe und Flammschutzmittel, die anstelle oder soweit nicht schon in der Vormischung enthalten, zugeführt werden können. Die Mengen weiterer Komponenten sind beispielsweise bis zu 15 Gew.-%, zweckmässig 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polyester und Vormischung. Weitere Komponenten, beispielsweise zur Steuerung der Zellgrösse und der Zellverteilung im Schaum, können ebenfalls dem Misch- und Schäumprozess zugeführt werden. Es sind dies beispielsweise bis zu 5 Gew.-%, zweckmässig 0,1 bis 5 Gew.-%, (bezogen auf die Summe von Polyester und Vormischung) an Metallverbindungen der I. bis III. Gruppe im periodischen System, wie z.B. Natriumcarbonat, Calciumcarbonat, Aluminium- oder Magnesiumstearat, Aluminium- oder Magnesiummyrisat oder Natriumterephthalat und die weiteren geeigneten Verbindungen, wie z.B. Talkum oder Titandioxid.

[0028] Die Komponenten können einem Reaktor oder Mischer, beispielsweise einem Ein- oder Doppelschneckenextruder oder einem Mehrwellenextruder oder einer Tandemanlage aus zwei miteinander kombinierten Einschneckenextrudern oder aus, miteinander kombiniert, einem Doppel- und einem Einschneckenextruder zugeführt und vermischt werden. Die Verweilzeit der Komponenten im Reaktor oder Mischer kann beispielsweise von 8 bis 40 Minuten betragen. Die Temperatur während der Verweilzeit kann von 240 bis 320°C betragen.

[0029] Dem Reaktor oder Mischer, z.B. den genannten Extrudern, wird auch das Treibmittel zum Aufschäumen zugeführt. Geeignete Treibmittel sind beispielsweise leicht verdampfbare Flüssigkeiten, thermisch zersetzende Stoffe, die Gase freisetzen oder Inertgase sowie Mischungen oder Kombinationen genannter Mittel. Zu den leicht verdampfbaren Flüssigkeiten gehören gesättigte aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe und halogenierte Kohlenwasserstoffe. Beispiele sind Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Ethanol, Aceton und HFC 152a. Als inertes Gas kann CO₂ und Stickstoff genannt werden. Das Treibmittel wird in der Regel nach dem Zuführungsbereich die Komponenten in den Extruder eingespeist.

[0030] An der formgebenden Auslassöffnung des Extruders entsteht kontinuierlich der Schaumkörper aus im wesentlichen weitestgehend geschlossenzelligem Schaum, der beispielsweise einen runden, gerundeten, rechteckigen oder polygonalen Querschnitt aufweisen kann. Der Schaumkörper kann danach soweit gefordert, nach Massgabe des Einsatzes, verformt, geschnitten und/oder gefügt werden. Werden Schaumkörper erzeugt, so können die Schaumkörper nebeneinander und/oder übereinander gestapelt werden und unter gegenseitiger trennfester Verbindung, wie gegenseitiges verkleben oder insbesondere verschweissen, zu Schaumstoffblöcken, insbesondere homogenen Schaumstoffblöcken, verarbeitet werden. Die Schaumkörper können plattenförmig sein und gestapelt werden. Die sich berührenden Flächen können vollständig miteinander verbunden, wie verschweisst, werden. Dadurch entstehen Schaumstoffblöcke mit Schweissnähten, die in Extrusionsrichtung laufen. Es können, insbesondere quer zur Extrusionsrichtung, resp. quer zu den Schweissnähten, vom Schaumstoffblock einzelne Schaumstoffplatten abgetrennt werden.

[0031] Der erfindungsgemässe Schaumkörper weist insbesondere folgende vorteilhaften Merkmale auf:

- Sortenreinheit, es sind nur Polyester und keine weiteren artfremden Polymere vorhanden.
- Regelmässige geschlossenzellige Poren.

[0032] Der erfindungsgemässe Schaumkörper weist bei einer Rohdichte von etwa 120 kg/m³ insbesondere folgende vorteilhaften Merkmale auf:

- Schubfestigkeit nach ISO 1922, beispielsweise von grösser als 1.0 N/mm²,
- Schubmodul (G-Modul) nach ASTM C393, beispielsweise von grösser als 20 N/mm².
- Schubbruchdehnung nach ISO 1922, beispielsweise mit Werten von mehr als 12 %, zweckmässig von mehr als 16 % und bevorzugt von mehr als 50%.
- Druckfestigkeit nach ISO 844 beispielsweise von grösser als 1.7 N/mm²
- Druckmodul (E-Modul) nach DIN 53421, beispielsweise von grösser als 90 N/mm².
- Offenzeitigkeit nach Airex-Methode AM-19 in Anlehnung an ASTM D1056 - 07 beispielsweise von kleiner als 8% und insbesondere kleiner als 4%. Die Offenzeitigkeitsmessung gemäss der Airex-Methode AM-19 wird wie in ASTM D 1056 beschrieben durchgeführt, jedoch mit einer anderen Formel berechnet: ASTM D 1059: $W = [(A-B)/B] \times 100$ mit $W =$ change in mass [%]; $A =$ final mass of specimen; und $B =$ initial mass of specimen.
Airex AM-19: $OZ = [(A-B)/(L \times B \times D)] \times 100$ mit $OZ =$ Offenzeitigkeit [Vol-%] $A =$ Gewicht der Probe nach Konditionierung [g]; $B =$ Gewicht der Probe vor Konditionierung [g]; $L, B, D =$ Länge, Breite, Dicke der Probe [cm]; die Dichte des Wassers mit 1 g/cm³ ist in der Formel nicht explizit ausgewiesen. Nach vorliegender Erfindung werden beispielsweise Werte im Wasser-Adsorptions-Test (water adsorption test) von unter 40 Gew.-%, zweckmässig von unter 35 Gew.-% und insbesondere von unter 30 Gew.-% erreicht.
- Die Viskositätszahl des resultierenden Schaums wird nach ISO 1628/5 bestimmt und kann beispielsweise mehr als 150 ml/g, etwa entsprechend einer Grenzviskosität von mehr als 1,2 dl/g, betragen. Bevorzugt ist eine Viskositätszahl des resultierenden Schaums, bestimmt nach ISO 1628/5, von beispielsweise mehr als 160 ml/g, etwa entsprechend einer Grenzviskosität von mehr als 1,30 dl/g.

[0033] Das Verfahren nach der Erfindung zeichnet sich beispielsweise auch dadurch aus, dass beim Extrudieren keine Gel-Bildung stattfindet. Die Vormischung ist vollständig mit dem Polyester mischbar und es bildet sich keine zweite unerwünschte Phase. Die Vormischung lässt sich in an sich bekannten Vorrichtungen, den sog. Compoundiervorrichtungen, herstellen, wobei der Prozess leicht beherrschbar ist. Die Eigenschaften des entstehenden Schaumkörpers lassen sich auch durch die Wahl des thermoplastischen Copolyesterelastomeren (TPC) und der darin enthaltenen weichen Elastomeren und harten thermoplastischen Sequenzen auf einfache Weise steuern.

Beispiele:

Vormischung Beispiel 1:

[0034] Thermoplastisches Copolyesterelastomer (TPC) in Form von Granulat mit einer Shorehärte von 55 D wird während 4 Std. bei 100 °C mittels heisser Luft getrocknet. Auf einem gleichdrehenden Doppelschneckenextruder mit 27 mm-Zylinderdurchmesser und einem L/D-Verhältnis von 40 werden 85 Gew.-% TPC und 15 Gew.-% Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) bei einer Zylindertemperatur zwischen 200 und 210 °C und einer Drehzahl von 200 UpM unter Schutzgasatmosphäre gemischt und in Strangform ausgetragen. Die Stränge werden nach Abkühlung im Wasserbad und Trocknung mit einem Luftgebläse in einer Granuliertvorrichtung mittels rotierender Messer in ein zylindrisches Granulat überführt. Die so erhaltene Vormischung wird während 3 Stunden bei 70 °C nachgetrocknet.

Vormischung Beispiel 2:

[0035] Thermoplastisches Copolyesterelastomer (TPC) in Form von Granulat mit einer Shorehärte von 33 D wird während 4 Std. bei 100 °C mittels heisser Luft getrocknet. Auf einem gleichdrehenden Doppelschneckenextruder mit 27 mm-Zylinderdurchmesser und einem L/D-Verhältnis von 40 werden 85 Gew.-% TPC und 15 Gew.-% Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) bei einer Zylindertemperatur zwischen 200 und 210 °C und einer Drehzahl von 200 UpM unter Schutzgasatmosphäre gemischt und in Strangform ausgetragen. Die Stränge werden nach Abkühlung im Wasserbad und Trocknung mit einem Luftgebläse in einer Granuliertvorrichtung mittels rotierender Messer in ein zylindrisches Granulat überführt. Die so erhaltene Vormischung wird während 3 Stunden bei 70 °C nachgetrocknet.

Vormischung Vergleichsbeispiel:

[0036] Polyestergranulat (PET) mit einer Grenzviskosität von 0,81 dl/g wird während 8 Std. bei 150 °C mittels heisser Luft getrocknet. Auf der gleichen Anlage wie in Beispiel 1 werden 85 Gew.-% PET-Granulat und 15 Gew.-% Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) bei einer Zylindertemperatur zwischen 240 und 250 °C und einer Drehzahl von 200 UpM unter Schutzgasatmosphäre gemischt und in Strangform ausgetragen. Die Stränge werden nach Abkühlung im Wasserbad und Trocknung mit einem Luftgebläse in einer Granuliertvorrichtung mittels rotierender Messer in ein zylindrisches Granulat überführt. Die so erhaltene Vormischung wird während 3 Stunden bei 70 °C nachgetrocknet.

Tabelle 1**[0037]** Versuchsparemeter zur Herstellung der Vormischungen

Vormischung	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel
Rezeptur		85.0	
TPC-Anteil Gew.-%	85.0		
PET-Anteil Gew.-%			85.0
PMDA-Anteil Gew.-%	15.0	15.0	15.0
Maschinenparameter			
Temperatur Einzugszone °C	200	200	250
Temperatur Mischzone °C	210	210	250
Temperatur Austragszone °C	205	205	240
Masse-Temperatur °C	199	204	238
Masse-Druck bar	34	12	12
Ankerstrom Extruder %	52	33	43
Durchsatz kg/h	20	20	20
Drehzahl Extruder UpM	200	200	200
Abzugsgeschwindigkeit m/min	30	30	30
Vormischung Schüttdichte g/dl	65.4	59.7	76.5

Schäumung Beispiel 1

[0038] 96,3 Gew.-% PET-Granulat als Ausgangsmaterial mit einer Grenzviskosität von 0,81 dl/g werden ca. 5 Stunden bei 170 °C mit Trockenluft getrocknet und zusammen mit 2,7 Gew.-% der Vormischung aus Beispiel 1 (ca. 11 Stunden getrocknet mit Trockenluft bei 60 °C) und 1,0% eines Nukleierungsmittels (30% Talkum in PET; ca. 11 Stunden getrocknet mit Trockenluft bei 60 °C) werden in den ersten Extruder einer Extrusionsschäumenanlage mit zwei Schneckenextrudern dosiert, aufgeschmolzen, vermischt und mit CO₂ verschäumt. Die Schmelzetemperatur am Austritt aus dem Extrusionswerkzeug beträgt 248 °C, der Ausstoss ca. 290 kg/h, die Verweilzeit im Extruder ca. 17 min. Es entstehen kontinuierlich Schaumkörper beispielsweise etwa quaderförmigen Querschnitts, die zu plattenförmigen Schaumkörpern abgelängt werden. Die plattenförmigen Schaumkörper werden gestapelt und an den Berührungsflächen gegenseitig verschweisst, wobei Schaumblöcke entstehen. Die in den Beispielen angegebenen Messwerte werden an Schaumplatten, die quer zur Extrusionsrichtung von den Schaumblöcken abgetrennt werden, ermittelt. Die Viskositätszahl des resultierenden Schaums wird nach ISO 1628/5 bestimmt und beträgt 164,0 ml/g, was einer Grenzviskosität von 1,32 dl/g entspricht.

Schäumung Beispiel 2

[0039] 96,3 Gew.-% PET-Granulat mit einer Grenzviskosität von 0,81 dl/g werden ca. 5 Stunden bei 170 °C mit Trockenluft getrocknet und zusammen mit 2,7 Gew.-% der Vormischung aus Beispiel 2 (ca. 11 Stunden getrocknet mit Trockenluft bei 60 °C) und 1,0 % eines Nukleierungsmittels (30% Talkum in PET; ca. 11 Stunden getrocknet mit Trockenluft bei 60 °C) werden in den ersten Extruder einer Extrusionsschäumenanlage mit zwei Schneckenextrudern dosiert, aufgeschmolzen, vermischt und mit CO₂ verschäumt. Die Schmelzetemperatur am Austritt aus dem Extrusionswerkzeug beträgt 249 °C, der Ausstoss ca. 290 kg/h, die Verweilzeit im Extruder ca. 17 min. Die Viskositätszahl des resultierenden Schaums wird nach ISO 1628/5 bestimmt und beträgt 165,6 ml/g, was einer Grenzviskosität von 1,33 dl/g entspricht.

Schäumung Beispiel 3

[0040] 86,7 Gew.-% PET-Granulat mit einer Grenzviskosität von 0,81 dl/g werden ca. 5 Stunden bei 170 °C mit Trockenluft getrocknet und zusammen mit 2,3 Gew.-% der Vormischung aus Beispiel 2 (ca. 11 Stunden getrocknet mit Trockenluft bei 60 °C), 1,0% eines Nukleierungsmittels (30 % Talkum in PET; ca. 11 Stunden getrocknet mit Trockenluft bei 60 °C) und 10 Gew.-% eines thermoplastischen Copolyesterelastomers (TPC) mit einer Shorehärte von 33 D (ca. 12 Stunden getrocknet mit Trockenluft bei 100 °C) werden in den ersten Extruder einer Extrusionsschäumenanlage mit zwei Schneckenextrudern dosiert, aufgeschmolzen, vermischt und mit CO₂ verschäumt. Die Schmelzetemperatur am Austritt aus dem

Extrusionswerkzeug beträgt 248°C, der Ausstoss ca. 270 kg/h, die Verweilzeit im Extruder ca. 18 min. Die Viskositätszahl des resultierenden Schaums werden nach ISO 1628/5 bestimmt und betragen 162,2 ml/g, was einer Grenzviskosität von 1,30 dl/g entspricht.

Schäumung Vergleichsbeispiel

[0041] 96,3 Gew.-% PET-Granulat mit einer Grenzviskosität von 0,81 dl/g werden ca. 5 Stunden bei 170°C mit Trockenluft getrocknet und zusammen mit 2,7 Gew.-% der Vormischung aus dem Vergleichsbeispiel (ca. 11 Stunden getrocknet mit Trockenluft bei 60°C) und 1,0% eines Nukleierungsmittels (30% Talkum in PET; ca. 11 Stunden getrocknet mit Trockenluft bei 60°C) werden in den ersten Extruder einer Extrusionsschäumenanlage mit zwei Schneckenextrudern dosiert, aufgeschmolzen, vermischt und mit CO₂ verschäumt. Die Schmelzetemperatur am Austritt aus dem Extrusionswerkzeug beträgt 247°C. Der Ausstoss muss auf ca. 200 kg/h reduziert werden, um den geforderten Offenzelligkeitswert von < 8% zu realisieren. Die Verweilzeit im Extruder erhöht sich dadurch auf ca. 24 min. Die Viskositätszahl des resultierenden Schaumes nach ISO 1628/5 ist trotz der längeren Verweilzeit mit 157,8 ml/g tiefer als in den Beispielen 1 und 2 und damit auch die korrelierende Grenzviskosität (1,27 dl/g).

[0042] Die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Schäume sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

[0043] Mechanische Eigenschaften der erhaltenen Schäume

Schäumung			Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel
Rohdichte	kg/m ³	ISO 845	121.3	120.5		121.8
Druckfestigkeit	N/mm ²	ISO 844	1.79	1.75	1.59	1.81
E-Modul (Druckmodul) senkrecht	N/mm ²	DIN 53421	102.4	97.2	97.6	106.9
Schubfestigkeit	N/mm ²	ISO 1922	1.11	1.08	1.32	1.07
G-Modul (Schubmodul)	N/mm ²	ASTM C393	23.6	22.4	19.8	23.8
Schubbruchdehnung	%	ISO 1922	16.0	15.8	73.3	8.0
Offenzelligkeit	Vol.-%	AM-019	3.0	3.4	3.2	5.2
Water Absorption Test	Gew.-%	ASTM D1056	27.2	29.9	28.9	45.1

Patentansprüche

1. Schaumkörper aus thermoplastischen Polyestern, mit hoher Homogenität, niedriger Offenzelligkeit und hoher Schubbruchdehnung, enthaltend als Modifizierungsmittel Dianhydride von Tetracarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyesterschaum thermoplastische Elastomere enthält.
2. Schaumkörper aus Polyestern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastischen Elastomere in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, enthalten sind.
3. Schaumkörper aus Polyestern nach wenigstens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als thermoplastische Elastomere im Polyesterschaum thermoplastische Copolyesterelastomere enthalten sind.
4. Schaumkörper aus Polyestern nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastischen Copolyesterelastomere in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, enthalten sind.
5. Schaumkörper aus Polyestern nach wenigstens einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastischen Copolyesterelastomere Polyesterblöcke enthalten, wobei die Polyesterblöcke aus einem Diol, vorzugsweise aus 1,4-Butandiol oder 1,2-Ethandiol, und einer Dicarbonsäure, vorzugsweise aus Terephthalsäure, die mit Polyethern, die Hydroxyl-Endgruppen tragen und in einer Kondensationsreaktion verestert werden, sind.
6. Schaumkörper aus Polyestern nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyesterschaum eine Offenzelligkeit von kleiner als 8% und insbesondere von kleiner als 4% aufweist.
7. Schaumkörper aus Polyestern nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyesterschaum eine Schubbruchdehnung von mehr als 12 %, zweckmässig von mehr als 16 % und bevorzugt von mehr als 50 % aufweist.

8. Verfahren zur Herstellung von Schaumkörpern aus thermoplastischen Polyestern, mit hoher Homogenität, niedriger Offenporigkeit und hoher Schubbruchdehnung, enthaltend als Modifizierungsmittel Dianhydride von Tetracarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyester mit einer Vormischung aus thermoplastischen Elastomeren, vorzugsweise thermoplastischen Copolyesterelastomeren, und Dianhydriden von Tetracarbonsäuren versetzt, vermischt und zu einem Schaumkörper, enthaltend die thermoplastischen Elastomere oder thermoplastischen Copolyesterelastomere in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, aufgeschäumt wird.
9. Verfahren zur Herstellung von Schaumkörpern aus Polyestern nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester mit der Vormischung aus thermoplastischen Copolyesterelastomeren und Dianhydriden von Tetracarbonsäuren als Komponenten einem Reaktor oder Mischer, insbesondere einem Ein- oder Doppelschneckenextruder oder einem Mehrwellenextruder oder einer Tandemanlage aus zwei miteinander kombinierten Einschneckenextrudern oder aus einem Doppel- und einem Einschneckenextruder, zugeführt und darin vermischt werden.
10. Mittel zur Erzeugung von Schaumkörpern aus Polyestern, mit hoher Homogenität, niedriger Offenporigkeit und hoher Schubbruchdehnung, enthaltend als Modifizierungsmittel Dianhydride von Tetracarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel eine Vormischung, enthaltend thermoplastische Elastomere, vorzugsweise thermoplastische Copolyesterelastomere, in Mengen von 25 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, und Dianhydride von Tetracarbonsäuren in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, darstellt.
11. Mittel zur Erzeugung von Schaumkörper aus Polyestern gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel eine Vormischung darstellt, enthaltend thermoplastische Copolyesterelastomere in Mengen von 50 bis 90 Gew.-%, zweckmässig von 80 bis 90 Gew.-%, und Dianhydride von Tetracarbonsäuren in Mengen von 10 bis 25 Gew.-%, zweckmässig von 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels
12. Mittel zur Erzeugung von Schaumkörper aus Polyestern gemäss wenigstens einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel eine Vormischung darstellt, enthaltend 0 bis 70%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels, Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, Flammenschutzmittel und/oder Polyester, zweckmässig ein Polyester der gleichen Qualität, wie ein zu modifizierender Ausgangspolyester.