PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) **Internationale Patentklassifikation** 7 :
C08J 3/22, C08L 67/02

A1

(11) **Internationale Veröffentlichungsnummer:** **WO 00/15693**

(43) **Internationales Veröffentlichungsdatum:** 23. März 2000 (23.03.00)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP99/06575

(22) **Internationales Anmeldedatum:** 7. September 1999 (07.09.99)

(30) **Prioritätsdaten:**
198 42 152.4 15. September 1998 (15.09.98) DE

(71) **Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–51368 Leverkusen (DE).

(72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: IDEL, Karsten–Josef [DE/DE]; Am Schwarzkamp 38, D–47802 Krefeld (DE). DIETRICH, Hans–Jürgen [DE/DE]; Breslauer Strasse 31, D–47829 Krefeld (DE). MÜLLER, Matthias [DE/DE]; Henschelstrasse 3, D–47229 Duisburg (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, D–51368 Leverkusen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten:** AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist, Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING HIGHLY VISCOUS POLYESTERS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHVISKOSEN POLYESTERN

(57) **Abstract**

The invention relates to a method for producing highly viscous polyesters containing less acidic end groups. A masterbatch consisting of low–viscosity polyesters and oxazolines is produced and then mixed with higher–viscosity polyesters. This mixture (dry blend) is then processed further.

(57) **Zusammenfassung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochviskosen Polyestern mit reduziertem Gehalt an Säureendgruppen, wobei ein Masterbach aus niederviskosen Polyestern und Oxazolinen hergestellt, dieses anschließend mit einem höherviskosen Polyester vermischt und diese Mischung (Dryblend) weiterverarbeitet wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von hochviskosen Polyestern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochviskosen Polyestern mit reduziertem Gehalt an Säureendgruppen, wobei ein Masterbach aus niederviskosen Polyestern und Oxazolinen hergestellt, dieses anschließend mit einem höherviskosen Polyester vermischt und diese Mischung (Dryblend) weiterverarbeitet wird.

Polyester mit verkappten Carboxylendgruppen sind bereits bekannt. Zur Verkappung der Carboxylendgruppen werden dabei verschiedene mit Carboxylgruppen reagierende Verbindungen eingesetzt.

So ist bekannt, daß Polyester, die freie Carboxylendgruppen aufweisen, mit Oxazolinen unter Ringöffnung reagieren können (US-A 4 351 936, DE-A 42 25 627). Beispielsweise reagieren in 2-Stellung substituierte Δ^2-Oxazoline mit Carboxylgruppen zu Esteramiden des Aminoethanols Chem. Rev. 71, 483 - 505, 1971 und Angew. Chem. 78, 913 - 927, 1966).

Eine weitere Methode zur Verkappung von Carboxylgruppen besteht darin, Polyester, die freie Carboxylendgruppen aufweisen, mit Epoxiden umzusetzen, wobei aus den Carboxylgruppen Estergruppen gebildet werden (BP 1 139 379). Weiterhin ist bekannt, Carboxylgruppen durch Umsetzung mit Carbodiimiden zu verkappen (US-A 3 193 522, US-A 3 193 523, US-A 38 35 098). Hier bilden sich aus den Carboxylgruppen zunächst monoacylierte Harnstoffe, die sich durch weitere Umlagerungen stabilisieren. Ein gravierender Nachteil der beiden zuletzt genannten Methoden besteht in der relativ hohen Toxizität der Verkappungsreagenzien und der gebildeten Umlagerungs- und Spaltprodukte, die die Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßnahmen bei der Durchführung der Verkappungsreaktion erforderlich macht.

Es ist auch bekannt, Carboxylendgruppen von Polyestern durch Umsetzung mit Polycarbonaten zu verkappen (US-A 35 63 847, EP 0 486 916 B1). Hierbei werden Polycarbonatbausteine über Estergruppen an das Polyestermolekül gebunden.

Ziel der Verkappungsreaktionen ist die Reduktion der Anzahl der freien Carboxylgruppen des Polyesters. Polyester mit einer reduzierten Anzahl von Carboxylendgruppen zeigen eine deutlich verbesserte Hydrolysestabilität. Weiterhin weisen Polyester mit reduziertem Säureendgruppengehalt auch unter mechanischer Belastung eine bessere Thermostabilität und Chemikalienbeständigkeit auf. Der Einsatz von multifunktionellen Verkappungsreagentien kann zu einer Erhöhung des Molekulargewichtes des Polyesters führen.

Zum Verkappen der Carboxylendgruppen mit Oxazolinen sind z.B. folgende Verfahren bekannt:

1. Das Verkappungsreagenz wird bei der Herstellung des Polyesterharzes nach Erreichen des gewünschten Molekulargewichtes zum Ende der Schmelze-Polykondensationsreaktion hinzugegeben.

2. Das Verkappungsreagenz wird mit Polyestergranulat vermischt und durch einen anschließenden Compoundierschnitt in den Polyester eingebracht.

Nachteil der genannten Verfahren ist, daß sie nur zur Stabilisierung von niedrigviskosen Polyestern mit niedrigen Kondensationsgraden geeignet sind. Hochviskose Polyester mit hohen Polymerisationsgraden (hohen Molekulargewichten) werden aus technischen und kinetischen Gründen meist durch Nachkondensation in der festen Phase aus einem niedrigviskosen Polyester-Basisharz hergestellt. Weitere Verarbeitungsschritte, die mit Aufschmelzen des Polyesters einhergehen, führen bei durch Nachkondensation erhaltenen Polyestern zu Molekulargewichtsabbau und damit Verschlechterung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften.

Ein weiterer Nachteil des beschriebenen Verfahrens, bei dem ein Oxazolin-Verkappungsreagenz durch Compoundierung in den Polyester eingebracht wird, besteht in der nicht zufriedenstellenden Reaktivität der Oxazoline und hier insbesondere der phenylsubstituierten Oxazoline, um in der für einen Compoundierschritt typischen Zeitdauer eine ausreichende Reduktion des Carboxylendgruppen-Gehaltes zu bewirken.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, hochviskose Polyesterharze mit einem reduzierten Gehalt an Carboxylendgruppen und verbesserter Hydrolysestabilität ohne Abbau des Molekulargewichtes herzustellen. Die erfindungsgemäßen Polyester weisen weiterhin auch unter mechanischer Belastung eine bessere Thermostabilität und Chemikalienbeständigkeit auf.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß zur Einbringung des Oxazolins in den hochviskosen Polyester kein zusätzlicher Aufschmelzschritt des hochviskosen Polyesters erforderlich ist, der zur Schädigung des Polyesters führen würde. Gleichzeitig wird dem Verkappungsreagenz (Oxazolin) durch zwei Verarbeitungsschritte in der Schmelze ausreichend lange Reaktionszeit zur Verkappung der Carboxylendgruppen geboten. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß bei Einsatz von multifunktionellen Oxazolinen ein Aufbau des Molekulargewichtes des hochviskosen Polyestern gefunden wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von hochviskosen Polyestern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Masterbatch aus niederviskosem Polyester und einer Oxazolin-Verbindung mit einem höherviskosen Polyester zu einem Dryblend vermischt und anschließend das Dryblend weiterverarbeitet wird. Als Dryblend wird hier eine physikalische Mischung fester Thermoplaste (Granulat oder Pulver) verstanden.

Der Masterbatch aus niederviskosem Polyester und Oxazolin-Verbindung wird hergestellt, indem die einzelnen Komponenten vermischt und anschließend com-

poundiert werden. Das Vermischen der einzelnen Komponenten erfolgt üblicherweise im Temperaturbereich zwischen 0 bis 50°C (vorzugsweise Raumtemperatur). Der Compoundiervorgang wird im allgemeinen bei Temperaturen von 170 bis 380°C, vorzugsweise 200 bis 220°C durchgeführt.

Das Vermischen des höherviskosen Polyesters mit dem Masterbatch aus niederviskosem Polyester und Oxazolin zu einem Dryblend kann sowohl bei Temperaturen unter als auch oberhalb der Raumtemperatur erfolgen. Temperaturen im Bereich zwischen 0 bis 50°C kommen infrage. Vorzugsweise wird bei Raumtemperatur gearbeitet. Ein Vorteil dieser Mischung (Dryblend) ist, daß sie stabil gegen Entmischung ist.

Die Weiterverarbeitung der Mischung (Dryblend) aus höherviskosem Polyester und Masterbatch erfolgt nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Compoundierung, Extrusion, Blasformen, Extrusionsblasformen, Spritzguß, Kneten oder Kalandrieren, im allgemeinen bei Temperaturen von 200 bis 300°C, wobei der Temperaturbereich der jeweiligen Verarbeitungstechnik angepaßt wird.

Die Weiterverarbeitung der Mischung (Dryblend) kann zu Granulat, Halbzeugen (z.B. Folien, Kabelummantelungen, Platten, Profile, Rohre) oder Formteilen aller Art erfolgen.

Die relativen Lösungsviskositäten der höher- und niederviskosen Polyester werden so ausgewählt, daß die Differenz der relativen Lösungsviskositäten des höher- und niederviskosen Polyester mindestens 0,05, vorzugsweise mindestens 0,1, insbesondere mindestens 0,15 beträgt.

Der erfindungsgemäße Effekt tritt auch bei deutlich größeren Viskositätsunterschieden auf. Beispielhaft sei eine Differenz in η_{rel} von 0,7 genannt.

Die niederviskosen Polyester haben im allgemeinen eine relative Lösungsviskosität (η_{rel}) kleiner gleich 1,90, vorzugsweise kleiner gleich 1,75.

Die höherviskosen Polyester haben im allgemeinen eine relative Lösungsviskosität größer gleich 1,50, vorzugsweise größer gleich 1,75.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) wird bestimmt an 5 g Polymer pro Liter in Phenol/ortho-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei einer Temperatur von 25°C.

Der Gehalt an Oxazolin-Verbindung im Masterbatsch beträgt im allgemeinen 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% (bezogen auf das Masterbatch).

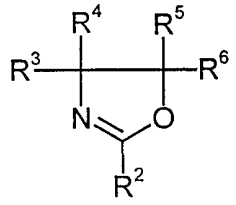
Der Gehalt an Oxazolin-Verbindung im hochviskosen Polyester nach Verarbeitung des Dryblends beträgt im allgemeinen 0,02 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 5, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Polyester und Masterbatch.

Es können eine oder ein Gemisch von Oxazolin-Verbindungen zugesetzt werden.

Als Oxazolin-Verbindungen kommen beispielsweise die in DE-A 4 129 980, DE-A 42 25 627 und WO 96/11 978 genannten infrage. Die Offenbarung dieser Patentanmeldung wird in dieser Hinsicht daher mit zur Offenbarung der vorliegenden Anmeldung gezählt.

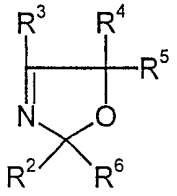
Vorzugsweise werden die in WO 96/11 978, Seite 14, letzter Absatz bis Seite 17 unten, und DE-A 41 29 980, Seite 5, Zeile 20 bis 66, beschriebenen Oxazoline eingesetzt.

Besonders bevorzugt sind die tautomeren Formen der Monooxazoline der Formeln



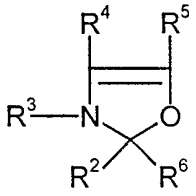
(I)

2-Oxazoline



(II)

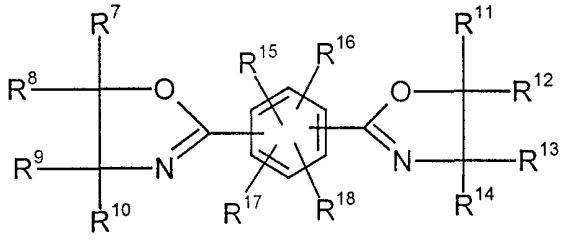
3-Oxazoline



(III)

4-Oxazoline

sowie Bisoxazoline der allgemeinen Formel (IV)



(IV)

in denen die Substituenten R^2 bis R^6 unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben können:

Wasserstoffatome, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Hydroxyaryl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxyaryl, Alkylester-, Arylester-, Acyloxyalkyl-, Acyloxyaryl-, Halogenalkyl-, Halogenaryl-, Nitroalkyl, Nitroaryl-, Benzamidoalkyl-, Benzamidoaryl-, Hydroxyaminocarbonyl-, Perhaloalkyl-, Perhaloaryl-, Halogen-, Amino-, Vinyl- oder Mercaptogruppen, wobei die Alkylreste jeweils 1 bis 22 C-Atome aufweisen, die Alkenylreste 2 bis 22 C-Atome und die Arylreste 6 bis 14 C-Atome.

Mischungen veschiedener Oxazoline können ebenfalls eingesetzt werden. Bei den Monooxazolinen sind 2-Oxazoline bevorzugt, insbesondere solche, in denen

R^2 für Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxyalkyl-,

R^3, R^4 für Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl-, und

R^5, R^6 für Wasserstoffatome, Alkyl- und Hydroxyalkylgruppen

stehen, wobei die Alkylreste bevorzugt 1 bis 18 C-Atome aufweisen und die Alkylenreste 2 bis 18 C-Atome.

Von den Bisoxazolinen der allgemeinen Formel (IV) sind insbesondere diejenigen zu nennen, die symmetrisch aufgebaut sind (d.h. R^7= R^{11}, R^8=R^{12}, R^9=R^{13} und R^{10}=R^{14}) und in meta- oder para-Stellung zum aromatischen Ring stehen. Insbesondere sind 2,2'-p-Phenylen-bis(4,4'-dimethyl-2-oxazolin), 2,2'-p-Phenylen-bis(4-phenyl-2-oxazolin), 2,2'-m-Phenylen-bis(2-oxazolin), 2,2'-m-Phenylen-bis(4-methyl-2-oxazolin), 2,2'-m-Phenylen-bis(4,4'-dimethyl-2-oxazolin) und 2,2'-m-Phenylen-bis(4-phenyl-2-oxazolin) zu nennen, sowie 2,2'-m-Phenylen-bis(4-phenyl-2-oxazolin) zu nennen, sowie die besonders bevorzugten 2,2'-p-Phenylen-bis(2-oxazolin) und 2,2'-m-Phenylen-bis(2-oxazolin).

Als Polyester werden vorzugsweise Polyalkylenterephthalate eingesetzt.

Polyalkylenterephthalate im Sinne der Erfindung sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 FF, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80, vorzugsweise 90 Mol.-%, bezogen auf die Dicarbonsäure, Terephthalsäurereste und mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylenglykol-, Propandiol-1,3- und/oder Butandiol-1,4-reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylen- bzw. Butandiol-1,4-glykolresten bis zu 20 Mol.-% anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentan-diol-1,5, Hexandiol-1.6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6,2-Ethylhexandiol-1,3 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(ß-hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-bis-(3-ß-hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäure, wie sie z.B. in der DE-OS 19 00 270 und der US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugtes Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol.-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol, Propandiol-1,3 und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind (Polyethylen- und Polybutylentherephthalat), und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten hergestellt sind, besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate.

Mischungen von hoch- bzw. niederviskosen Polyestern können ebenfalls eingesetzt werden.

Während der Weiterverarbeitung können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Pigmente, Stabilisatoren und Flammschutzadditive zugesetzt werden.

Thermoplastische Formmassen auf Basis von hochviskosen Polyestern mit geringen Carboxylendgruppen-Gehalten finden aufgrund ihres Eigenschaftsprofils in den verschiedenen Bereich Verwendung, beispielsweise als Lichtwellenleiterumhüllungen, Kabelummantelungen, im Automobilbereich, in der Elektrotechnik und im Freizeit- und Sportbereich.

Beispiele

Herstellung des Masterbatches

Eine Mischung aus 20 Gew.-% 1,3-PBO und 80 Gew.-% niedrigviskosem Polybutylenterephthalat (PBT) mit einer relativen Lösungsviskosität η_{rel} von 1,66 werden bei Raumtemperatur vermischt und anschließend bei einer Massetemperatur von ca. 180 - 220°C mit einem Extruder des Typs ZSK 31/1 compoundiert.

Herstellung des Dryblends

Die jeweilige Menge an o.g. Masterbatch wird mit der entsprechenden Menge hochviskosem PBT mit einer relativen Lösungsviskosität η_{rel} von 1,85 bei Raumtemperautur vermischt. Die Mengenangaben sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Abschließende Verarbeitung des Dryblends

Das Dryblend wird in diesem Beispiel im Spritzgußverfahren auf einer Spritzgußmaschine des Typs Arburg 320-210-500 bei einer Massetemperatur von 240 - 280°C und Werkzeugtemperatur von 80°C zu Schulterstäben (3mm Dicke gemäß ISO 527) verarbeitet. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind Tabelle 1 zu entnehmen. Alle in Tabelle 1 aufgeführten Untersuchungen werden an o.g. Schulterstäben durchgeführt.

Bei 1,3-PBO handelt es sich um 2,2-m-Phenylen-bis(2-oxazolin) [IUPAC: 2,2'-(1,3-Phenylen)bis(4,5-dihydrooxazol)] der Firma Palmarole (Basel, Schweiz).

Die Bestimmung der relativen Lösungsviskosität η_{rel} erfolgt an einer Lösung von 5g Polymer gelöst in 1 Liter Phenol/Dichlorbenzol (50 Gew.-% / 50 Gew.-%) bei 25°C. Die Bestimmung der COOH-Endgruppen erfolgt durch Auflösen von Probenmaterial in Kresol/Chloroform und anschließender photometrischer Titration. Die Reißdehnung wird am o.g. Schulterstab im Zugversuch nach DIN 53455 gemessen. Die

Hydrolyseversuche erfolgen durch Lagerung der o.g. Prüfkörper in einem Varioklav Dampfsterilisator (Typ 300/400/500 EP-Z) bei 100°C in einer gesättigten Wasserdampfatmosphäre.

Wie aus Tabelle 1 zu erkennen ist, führt das erfindungsgemäße Verfahren nach dem abschließenden Verarbeitungsschritt zu Material (A-F), das im Vergleich zu Standard-PBT (Vergleich 1) unter Erhalt der sonstigen Eigenschaften einen niedrigeren COOH-Endgruppengehalt, eine leicht erhöhte Viskosität und eine verbesserte Hydrolysestabilität (angezeigt durch hohe Reißdehnungswerte) aufweist. Vergleich 2 in Tabelle 1 macht deutlich, daß die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzielten Vorteile nicht durch Zumischen von reinem 1,3-PBO vor dem abschließendem Verarbeitungschritt erreicht werden können.

Tabelle 1

		Vergleich 1 *	Vergleich 2 **	A	B	C	D	E
Hochviskoses PBT (η_{rel} = 1,85)	[%]	100	98,2	99	98	97	96	95
Masterbatch aus 20% 1,3-PBO und 80% niedrigvisk. PBT (η_{rel} = 1,66)	[%]	0	-	1	2	3	4	5
1,3-PBO absolut (errechnet)	[%]	0	0,8	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
η_{rel}		1,76	1,72	1,79	1,80	1,81	1,80	1,80
COOH-Endgruppen	[mmol kg^{-1}]	29	n.g.	23	18	13	11	8
Reißdehnung vor Hydrolyse	[%]	309	300	308	265	303	311	304
Reißdehnung nach Hydrolyse (3 Tage)	[%]	100	70	165	232	254	225	180
Reißdehnung nach Hydrolyse (7 Tage)	[%]	30	20	70	109	92	80	82
Reißdehnung nach Hydrolyse (10 Tage)	[%]	5	10	23	49	44	49	53

* Alle Untersuchungen wie bei Vergleich 2 und A – E an Schulterstäben, hergestellt durch Spritzguß

** Herstellung der Schulterstäbe durch Spritzguß von einer Mischung aus 0,8% reinem 1,3-PBO (anstelle des Masterbatches) und 98,2% PBT

n.g. nicht gemessen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochviskosen Polyestern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Masterbatch aus niederviskosem Polyester und einer Oxazolin-Verbindung mit einem höherviskosen Polyester in fester Form zu einem Dryblend vermischt und anschließend das Dryblend weiterverarbeitet wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Differenz der relativen Lösungsviskositäten des höher- und niederviskosen Polyester mindestens 0,05 beträgt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Differenz mindestens 0,1 beträgt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Differenz mindestens 0,15 beträgt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der niederviskose Polyester eine relative Lösungsviskosität kleiner gleich 1,90 und der höherviskose Polyester eine relative Lösungsviskosität von größer gleich 1,50 hat.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der niederviskose Polyester eine relative Lösungsviskosität kleiner gleich 1,75 und der höherviskose Polyester eine relative Lösungsviskosität größer gleich 1,75 hat.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Oxazolin in der Gesamtmischung des hochviskosen Polyester und Masterbatch 0,02 bis 10 Gew.-% beträgt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Oxazolin 0,05 bis 5 Gew.-% beträgt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Oxazolin 0,1 bis 2 Gew.-% beträgt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Masterbatch durch Vermischen von niederviskosem Polyester und Oxazolin und anschließender Compoundierung hergestellt wird.

11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Masterbatch 5 bis 60 Gew.-% Oxazolin-Verbindung enthält.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei bei der Weiterverarbeitung Additive ausgewählt aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Pigmente, Stabilisatoren und Flammschutzmittel zugesetzt werden.

13. Hochviskose Polyester, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1.

14. Verwendung der Polyester gemäß Anspruch 13 zur Herstellung von Granulat, Halbzeugen oder Formteilen aller Art.

15. Halbzeuge und Formteile, erhältlich aus Polyestern gemäß Anspruch 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No
PCT/EP 99/06575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J3/22 C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 075 (C-1163), 8 February 1994 (1994-02-08) & JP 05 287067 A (TORAY IND INC), 2 November 1993 (1993-11-02) abstract	1-15
A	WO 96 40821 A (AMOCO CORP) 19 December 1996 (1996-12-19)	1,11
A	EP 0 438 128 A (UNITIKA LTD) 24 July 1991 (1991-07-24) claims 1,7,8	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 December 1999	13/01/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Decocker, L

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No
PCT/EP 99/06575

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 05287067 A	02-11-1993	NONE	
WO 9640821 A	19-12-1996	US 5536793 A	16-07-1996
		AU 5884796 A	30-12-1996
		CA 2222333 A	19-12-1996
		EP 0830415 A	25-03-1998
		US 5556926 A	17-09-1996
EP 0438128 A	24-07-1991	JP 2862303 B	03-03-1999
		JP 3215548 A	20-09-1991
		DE 69119794 D	04-07-1996
		DE 69119794 T	07-11-1996
		US 5324795 A	28-06-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna ales Aktenzeichen
PCT/EP 99/06575

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J3/22 C08L67/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr Anspruch Nr
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 075 (C-1163), 8. Februar 1994 (1994-02-08) & JP 05 287067 A (TORAY IND INC), 2. November 1993 (1993-11-02) Zusammenfassung ---	1-15
A	WO 96 40821 A (AMOCO CORP) 19. Dezember 1996 (1996-12-19) ---	1,11
A	EP 0 438 128 A (UNITIKA LTD) 24. Juli 1991 (1991-07-24) Ansprüche 1,7,8 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. Dezember 1999	13/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P B 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Decocker, L

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna les Aktenzeichen
PCT/EP 99/06575

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 05287067 A	02-11-1993	KEINE	
WO 9640821 A	19-12-1996	US 5536793 A	16-07-1996
		AU 5884796 A	30-12-1996
		CA 2222333 A	19-12-1996
		EP 0830415 A	25-03-1998
		US 5556926 A	17-09-1996
EP 0438128 A	24-07-1991	JP 2862303 B	03-03-1999
		JP 3215548 A	20-09-1991
		DE 69119794 D	04-07-1996
		DE 69119794 T	07-11-1996
		US 5324795 A	28-06-1994