



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 17 238 T2** 2008.08.07

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 583 798 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 17 238.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/40442**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 799 991.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/069931**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.12.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **19.08.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.10.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **31.10.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.08.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08L 67/02** (2006.01)

**C08L 69/00** (2006.01)

**B29C 49/04** (2006.01)

**B29C 49/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**439681 P**      **13.01.2003**      **US**

**737513**      **16.12.2003**      **US**

(73) Patentinhaber:

**Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US**

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und  
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR**

(72) Erfinder:

**PECORINI, Thomas Joseph, Kingsport, TN 37663,  
US; DOBBS, Harold Eugene, Kingsport, TN 37660,  
US; GILLIAM, Spencer Allen, Kingsport, TN 37660,  
US; HALE, Wesley Raymond, Kingsport, TN 37663,  
US**

(54) Bezeichnung: **MISCHUNGEN VON POLYESTER UND POLYCARBONAT FÜR EXTRUSIONSBLASVERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Diese Erfindung betrifft allgemein Gemische (Elends) von Polycarbonat und Copolyestern, die extrusionsblasgeformt werden können. Die Erfindung betrifft auch Behälter und Formkörper, die aus den Gemischen hergestellt sind, sowie ein Verfahren zum Herstellen der Gegenstände.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Verschiedene Arten von Behältern, die gegenwärtig aus Glas hergestellt werden, werden nun aufgrund des Gewichts, der Sperrigkeit und Bruchempfindlichkeit, die Glasbehältern innewohnen, durch Kunststoffbehälter ersetzt. In vielen Fällen können diese Behälter ausgehend von bestehenden Polymeren, wie den Polyestern, die in dem U.S.-Patent Nr. 4,983,711 beschrieben werden, hergestellt werden. Polyvinylchlorid (PVC) und Polycarbonat (PC) sind andere Materialien, die oftmals für extrusionsblasgeformte Behälter verwendet werden. Unter bestimmten Umständen erfüllen diese Polymere jedoch nicht die Gebrauchsfähigkeitskriterien, wenn sie in ihrer reinen Form verwendet werden. Wenn die Behälter beispielsweise Flüssigkeiten, die heißer als 75°C sind, aufnehmen müssen, sind die in dem '711-Patent beschriebenen Polyester und PVC aufgrund von niedrigen Erweichungspunkten ungeeignet. In ähnlicher Weise ist Polycarbonat oftmals in den gleichen Anwendungen aufgrund von schlechter chemischer Beständigkeit gegenüber den Inhalten oder Reinigungsmitteln, die während der Verarbeitung der Flaschen verwendet werden, inakzeptabel. Zusätzlich erfordert Polycarbonat oftmals komplizierte Temperprozeduren, um restliche Spannungen, die während der Verarbeitung gebildet worden sind, zu beseitigen.

**[0003]** Um einen Vorteil aus ausgewählten Eigenschaften von unterschiedlichen Polymeren, beispielsweise Hochtemperaturbeständigkeit und gute chemische Beständigkeit, zu ziehen, werden sie oftmals miteinander gemischt. Jedoch sind nicht alle Gemische transparent; dementsprechend wird die Auswahl von Materialien, die miteinander gemischt werden können, weiter durch die Notwendigkeit, transparente Behälter zu erzeugen, beschränkt.

**[0004]** Gemische von Polycarbonat und bestimmten Polyestern werden in Spritzgieß- und Folienextrusionsanwendungen verwendet. Diese Gemische sind klar durchsichtig und können eine gute Balance zwischen chemischer Beständigkeit und Wärmebeständigkeit bereitstellen. Jedoch können bestehende kommerzielle transparente Gemische von Polycarbonat und Polyestern aufgrund von fehlender Festigkeit der Schmelze nicht durch Extrusionsblasformung verarbeitet werden.

**[0005]** Für die kosteneffiziente Herstellung von verschiedenen Arten und Größen von Behältern mit hohen Raten sind Herstellungsgerätschaften und -verfahren entwickelt und in Verwendung genommen worden. Eines von diesen Herstellungsverfahren ist die Extrusionsblasformung, bei welcher eine Polymerschmelze aus einer Düse nach unten in Gestalt eines hohlen Zylinders oder Schlauchs extrudiert wird. Flaschen und andere Formkörper werden hergestellt, indem eine Form um den geschmolzenen, hohlen Zylinder herum geklammert wird und ein Gas, z. B. Luft, in den in einer Form eingeschlossenen Zylinder injiziert wird, um das geschmolzene Polymer in die Form zu drücken. Damit ein Polymer in Extrusionsblasformungsverfahren nützlich ist, sollte das Polymer eine ausreichende Festigkeit der Schmelze aufweisen. Um für die Herstellung von steifen (selbsttragenden) Behältern, insbesondere relativ großen Behältern, z. B. Behältern, die für das Verpacken von Volumen von 3 Litern oder mehr gedacht sind, und Behältern, die eine unregelmäßige Gestalt aufweisen, nützlich zu sein, sollte das Polymer auch adäquate physikalische, Zug- und thermische Eigenschaften aufweisen.

**[0006]** Viele polymere Materialien weisen keine ausreichende Festigkeit der Schmelze auf, um diese für eine Extrusionsblasformung geeignet zu machen, und wenn sie aus einer Düse nach unten extrudiert werden, tropft die Polymerschmelze schnell und bildet einen dünnen Faden und/oder bricht. Polymere, die für eine Extrusionsblasformung geeignet sind, weisen eine Festigkeit der Schmelze auf, die ausreichend ist, um das Gewicht des Polymers zu tragen.

**[0007]** Für die Herstellung von Behältern, die eine gleichförmige Wanddicke aufweisen, durch Extrusionsblasformung wird eine gute Festigkeit der Schmelze gewünscht.

**[0008]** Da Festigkeit der Schmelze in Beziehung zu einem langsamen Fließen, das primär durch Schwerkraft induziert wird, steht, kann die Festigkeit der Schmelze zu der Viskosität eines Polymers, die bei einer niedrigen Scherrate, wie 1 Radian/Sekunde, gemessen wird, in Beziehung gesetzt werden. Viskosität kann durch typi-

sche Viskosimeter, wie ein Parallelplatten-Viskosimeter, gemessen werden. Typischerweise wird die Viskosität bei der typischen Verarbeitungstemperatur für das Polymer gemessen und wird bei einer Reihe von Scherraten, oftmals zwischen 1 Radian/Sekunde und 400 Radian/Sekunde, gemessen. Bei einer Extrusionsblasformung muss die Viskosität bei 1 Radian/Sekunde bei Verarbeitungstemperaturen typischerweise über 30.000 Poise liegen, um eine Flasche zu blasen. Größere schlauchförmige Vorformlinge erfordern höhere Viskositäten.

**[0009]** Die Festigkeit der Schmelze definiert jedoch nur eines der Polymerverarbeitungsmerkmale, die bei der Extrusionsblasformung gewünscht werden. Ein anderes gewünschtes Merkmal ist die Leichtigkeit des Fließens bei hohen Scherraten. Das Polymer wird „in der Schmelze verarbeitet“ („melt processed“) bei Scherraten, die irgendwo im Bereich zwischen etwa  $10 \text{ s}^{-1}$  und  $1000 \text{ s}^{-1}$  in der Düse/dem Extruder liegen. Eine typische Scherrate, die man im Zylinder oder in der Düse während einer Extrusionsblasformung oder Profilextrusion antrifft, ist 400 Radian/Sekunde. Diese hohen Scherraten trifft man an, wenn das Polymer die Extruderschnecke hinunter fließt oder wenn sie durch die Düse hindurchtritt. Diese hohen Scherraten sind erwünscht, um vernünftig schnelle Produktionsraten aufrechtzuerhalten. Unglücklicherweise kann hohe Schmelzviskosität bei hohen Scherraten zu einer viskosen Dissipation von Wärme in einem Prozess, der als Schererwärmung („shear heating“) bezeichnet wird, führen. Die Schererwärmung erhöht die Temperatur des Polymers und das Ausmaß des Temperaturanstiegs ist direkt proportional zu der Viskosität bei jener Scherrate. Da die Viskosität mit steigender Temperatur abnimmt, verringert die Schererwärmung die Viskosität des Polymers bei niedriger Scherrate und dementsprechend nimmt dessen Festigkeit der Schmelze ab.

**[0010]** Darüber hinaus kann eine hohe Viskosität bei hohen Scherraten (beispielsweise wie sie in der Düse gefunden werden) einen Zustand erzeugen, der als Schmelzbruch oder „Haifischhaut“ („sharkskin“) auf der Oberfläche des extrudierten Teils oder Gegenstands bekannt ist. Der Schmelzbruch ist ein Flussinstabilitätsphänomen, das während einer Extrusion von thermoplastischen Polymeren an der Grenzfläche zwischen Herstellungsoberfläche und Polymerschmelze auftritt. Das Auftreten von Schmelzbruch erzeugt schwerwiegende Unregelmäßigkeiten der Oberfläche in dem Extrudat, wenn es aus der Öffnung austritt. Das bloße Auge detektiert diese Oberflächenrauigkeit in der Probe, bei welcher ein Schmelzbruch aufgetreten ist, als ein wie mit Reif bedecktes erscheinendes Aussehen oder eine matte Oberflächenbeschaffenheit im Gegensatz zu einem Extrudat ohne Schmelzbruch, das klar erscheint. Ein Schmelzbruch kann immer dann auftreten, wenn die Scherbeanspruchung an den Wänden in der Düse einen bestimmten Wert, typischerweise 0,1 bis 0,2 MPa, übersteigt. Die Scherbeanspruchung an den Wänden steht in direkter Beziehung zu dem Volumendurchsatz oder der Leitungsgeschwindigkeit (welche(r) die Scherrate diktiert) und der Viskosität der Polymerschmelze. Indem entweder die Leitungsgeschwindigkeit oder die Viskosität bei hohen Scherraten verringert wird, wird die Scherbeanspruchung an den Wänden verringert, was die Möglichkeit verringert, dass ein Schmelzbruch auftritt. Obwohl die genaue Scherrate an der Düsenwand von dem Extruderausstoß und der Geometrie und der Oberflächenbeschaffenheit des Verarbeitungswerkzeugs abhängig ist, ist eine typische Scherrate, die mit dem Beginn von Schmelzbruch verbunden ist, 400 Radian/Sekunde. In gleicher Weise muss die Viskosität bei dieser Scherrate typischerweise unter 10.000 Poise liegen.

**[0011]** Um alle diese gewünschten Eigenschaften miteinander zu verknüpfen, wird das ideale Extrusionsblasformungspolymer vom Standpunkt der Verarbeitbarkeit aus gesehen eine hohe Viskosität bei niedrigen Scherraten in Verbindung mit einer geringen Viskosität bei hohen Scherraten aufweisen. Glücklicherweise zeigen die meisten Polymere von Natur aus zumindest ein gewisses Ausmaß an Viskositätsverringerung zwischen niedrigen und hohen Scherraten, welche als „Scherentzähung“ bekannt ist, welche zu deren Verarbeitbarkeit beiträgt. Basierend auf der vorangegangenen Diskussion wäre eine Definition der Scherentzähung, die für die Extrusionsblasformung relevant ist, das Verhältnis der bei 1 Radian/Sekunde gemessenen Viskosität zu der bei 400 Radian/Sekunde gemessenen Viskosität, wenn beide Viskositäten bei der gleichen Temperatur gemessen werden. Die ausgewählte Messtemperatur sollte für die tatsächlichen Verarbeitungsbedingungen typisch sein und eine, welche eine Viskosität von 10000 Poise oder weniger bei 400 rad/s ergibt. Diese Definition wird verwendet werden, um Scherentzähung für die Zwecke dieser Erfindung zu beschreiben. Basierend auf der vorangegangenen Diskussion würde ein gutes Extrusionsblasformungsmaterial ein Scherentzähungsverhältnis von 3,0 oder mehr bei einer Messung bei einer Temperatur, die eine Viskosität bei 400 rad/s von 10.000 Poise oder weniger ergibt, aufweisen.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0012]** Unter einem Aspekt betrifft die Erfindung ein Gemisch gemäß den Ansprüchen 1–20 und 28–39.

**[0013]** Unter einem anderen Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines klaren Gegen-

stands. Das Verfahren umfasst die Schritte:

- (a) Mischen eines Polycarbonats, eines ersten Copolyesters und gegebenenfalls eines zweiten Copolyesters;
- (b) Schmelzen des Polycarbonats, des ersten Copolyesters und gegebenenfalls des zweiten Copolyesters vor, während oder nach Schritt (a), um eine Schmelzmischung zu bilden; und
- (c) Abkühlen der Schmelzmischung, um einen klaren Gegenstand zu bilden.

**[0014]** Unter einem anderen Aspekt betrifft die Erfindung Formkörper, die aus den Gemischen gemäß dieser Erfindung extrusionsblasgeformt worden sind.

**[0015]** Unter noch einem anderen Aspekt betrifft die Erfindung Behälter, die aus den Gemischen gemäß dieser Erfindung extrusionsblasgeformt worden sind.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0016]** Es ist überraschenderweise festgestellt worden, dass bestimmte Copolyester mit Polycarbonat gemischt werden können, um ausreichende Festigkeit der Schmelze für eine Extrusionsblasformung bereitzustellen. Die resultierenden Gemische sind klar und erzeugen keine Probleme mit einer Kristallisation während des Extrusionsblasformungsverfahrens. Die Gemische weisen vorzugsweise ein Scherentzähungsverhältnis von mindestens etwa 3 auf und umfassen (A) etwa 1 bis 99 Gewichtsprozent (mehr bevorzugt 10 bis 55 Gewichtsprozent) eines linearen oder verzweigten Polycarbonats und (B) etwa 1 bis 99 Gewichtsprozent (mehr bevorzugt 45 bis 90 Gewichtsprozent) einer Mischung von 40 bis 100 Gewichtsprozent eines ersten Copolyesters und 0 bis 60 Gewichtsprozent eines zweiten Copolyesters. Die durchschnittliche Menge von 1,4-Cyclohexandimethanol-Resten in der Mischung des ersten Copolyesters und des zweiten Copolyesters reicht vorzugsweise von 52 bis 75 Molprozent.

**[0017]** Die ersten Copolyester, die durch unsere Erfindung bereitgestellt werden, weisen vorzugsweise eine innere Viskosität von etwa 0,5 bis 1,1 und ein Scherentzähungsverhältnis von mindestens etwa 5 auf und umfassen:

- A. Disäure-Reste, die Terephthalsäure-Reste umfassen;
- B. Diol-Reste, die etwa 45 bis 75 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Reste und etwa 25 bis 55 Molprozent Ethylenglycol-Reste umfassen; und
- C. etwa 0,05 bis 1,0 Molprozent des Restes eines trifunktionellen Monomers.

**[0018]** Eine besonders bevorzugte Gruppe der ersten Copolyester weist eine innere Viskosität von etwa 0,6 bis 0,9 und ein Scherentzähungsverhältnis von mindestens etwa 5 auf und umfasst:

- A. Disäurereste, die im Wesentlichen aus Terephthalsäure-Resten bestehen;
- B. Diol-Reste, die im Wesentlichen aus etwa 52 bis 75 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Resten und etwa 25 bis 48 Molprozent Ethylenglycol-Resten bestehen; und
- C. etwa 0,1 bis 0,25 Molprozent Trimellithsäure- oder -anhydrid-Reste.

**[0019]** Ein optionaler zweiter Copolyester, der durch unsere Erfindung bereitgestellt wird, weist vorzugsweise eine innere Viskosität von etwa 0,5 bis 1,1 und ein Scherentzähungsverhältnis von mindestens etwa 2 auf und umfasst:

- A. Disäure-Reste, die Terephthalsäure-Reste umfassen;
- B. Diol-Reste, die etwa 52 bis 90 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Reste und etwa 10 bis 48 Molprozent Ethylenglycol-Reste umfassen.

**[0020]** Es ist festgestellt worden, dass diese Copolyester zur Herstellung von Gemischen mit Polycarbonat, die extrusionsblasgeformt werden können, um transparente, nicht-kristalline Gegenstände, wie Behälter, herzustellen, nützlich sind. Diese Behälter zeigen gute Verformungsbeständigkeit, wenn sie mit Flüssigkeiten, die bis auf 85°C erwärmt sind, gefüllt sind, und einige Zusammensetzungen zeigen gute Verformungsbeständigkeit, wenn sie mit Flüssigkeiten, die bis zu 100°C (Siedepunkt des Wassers) erwärmt sind, gefüllt sind. Es ist überraschenderweise festgestellt worden, dass das Vorhandensein der trifunktionellen Reste in dem ersten Copolyester den Gemischen ausreichende Festigkeit der Schmelze verleihen kann, um extrusionsblasgeformt werden zu können, sogar wenn nicht-verzweigtes Polycarbonat in den Gemischen verwendet wird.

**[0021]** Vorzugsweise enthalten Disäure-Reste A mindestens 40 Molprozent und mehr bevorzugt 100 Molprozent Terephthalsäurereste. Der Rest der Disäure-Komponente A kann aus einem mehreren alicyclischen und/oder aromatischen Dicarbonsäure-Resten, die in Polyester üblicherweise vorhanden sind, bestehen. Bei-

spiele von solchen Dicarbonsäuren umfassen 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure-, 2,6- und 2,7-Naphthalindicarbonsäure-, Isophthalsäure-Reste und dergleichen. Disäure-Reste A können abgeleitet werden von den Dicarbonsäuren oder von Ester bildenden Derivaten davon, wie Dialkylestern oder Säurechloriden.

**[0022]** Die trifunktionellen Reste C können von Tricarbonsäuren oder Ester bildenden Derivaten davon, wie Trimellith(1,2,4-Benzoltricarbon)-säure und -anhydrid, Hemimellith(1,2,3-Benzoltricarbon)-säure und -anhydrid, Trimesin(1,3,5-Benzoltricarbon)-säure und Tricarballyl(1,2,3-Propantricarbon)-säure, abgeleitet werden. Allgemein kann ein jeglicher Tricarboxylrest, welcher etwa 6 bis 9 Kohlenstoffatome enthält, als Komponente C verwendet werden. Der trifunktionelle Rest kann auch von einem aliphatischen Triol, welches etwa 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthält, wie Glycerin, Trimethylolethan und Trimethylolpropan, abgeleitet sein. Die Menge des trifunktionellen Monomer-Rests, der in dem ersten Copolyester vorhanden ist, liegt vorzugsweise in dem Bereich von etwa 0,10 bis 0,25 Molprozent. Die bevorzugten trifunktionellen Monomer-Reste sind Reste von Benzoltricarbonsäuren (einschließlich Anhydriden), insbesondere Trimellithsäure oder -anhydrid.

**[0023]** Die Molprozentsätze, auf die hier verwiesen wird, basieren auf 100 Molprozent (oder der gesamten Anzahl von Molen) der jeweiligen fraglichen Komponente. Beispielsweise bedeutet der Ausdruck „Säure-Reste, welche mindestens 40 Molprozent Terephthalsäure-Reste umfassen“, dass mindestens 40 Molprozent der Mole von Disäure-Resten in dem Copolyester Terephthalsäure-Reste sind. Der Rest der Disäure-Reste kann aus irgendeiner anderen Spezies bestehen. Der Molprozentsatz der trifunktionellen Komponente C in dem ersten Copolyester basiert auf (1) den Molen von Disäure-Komponente A, wenn die Komponente C ein Trisäure-Rest ist, oder (2) den Molen von Diol-Komponente B, wenn Komponente C ein Triol-Rest ist.

**[0024]** Wenn das Gemisch eine Mischung von Copolyestern umfasst, weist eine besonders bevorzugte Gruppe unserer ersten Copolyester eine innere Viskosität von etwa 0,6 bis 0,9 und ein Scherentzähungsverhältnis von mindestens etwa 5 auf und umfasst:

- A. Disäure-Reste, die im Wesentlichen aus Terephthalsäure-Resten bestehen;
- B. Diol-Reste, die im Wesentlichen aus etwa 48 bis 65 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Resten und etwa 35 bis 52 Molprozent Ethylenglycol-Resten bestehen; und
- C. etwa 0,1 bis 0,25 Molprozent Trimellithsäure- oder -anhydrid-Reste.

**[0025]** Die Copolyester unserer Erfindung können hergestellt werden unter Verwendung von Vorgehensweisen, die in diesem Fachgebiet für die Herstellung von Polyestern mit hohem Molekulargewicht wohlbekannt sind. Beispielsweise können die Copolyester durch direkte Kondensation unter Verwendung einer Dicarbonsäure oder durch Umesterung unter Verwendung eines Dialkyldicarboxylats hergestellt werden. So wird ein Dialkylterephthalat, wie Dimethylterephthalat, mit den Diolen bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart eines Katalysators umgeestert. Eine Polykondensation wird ausgeführt bei steigenden Temperaturen und bei verringerten Drücken, bis ein Copolyester mit der gewünschten inneren Viskosität erhalten wird. Die inneren Viskositäten (I.V., dl/g), die hier angegeben werden, wurden bei 25°C unter Verwendung von 0,5 g Polymer pro 100 ml eines Lösungsmittels bestehend aus 60 Gewichtsteilen Phenol und 40 Gewichtsteilen Tetrachlorethan gemessen. Die Molprozentsätze der Diol-Reste der Polyester wurden durch kernmagnetische Resonanz bestimmt.

**[0026]** Beispiele der Katalysatormaterialien, die bei der Synthese der Polyester, die im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden, verwendet werden können, umfassen Titan, Mangan, Zink, Cobalt, Antimon, Gallium, Lithium, Calcium, Silicium und Germanium. Solche Katalysatorsysteme werden in den U.S.-Patenten Nr. 3,907,754; 3,962,189; 4,010,145; 4,356,299; 5,017,680; 5,668,243 und 5,681,918, deren Inhalte in diese Unterlagen durch Bezugnahme in ihrer Gänze aufgenommen werden, beschrieben. Bevorzugte Katalysatormaterialien umfassen Titan und Mangan und am meisten bevorzugt ist Titan. Die Menge von katalytischem Metall, die verwendet wird, kann von etwa 5 bis 100 ppm reichen, aber die Verwendung von Katalysatorkonzentrationen von etwa 5 bis 35 ppm Titan ist bevorzugt, um Polyester mit guter Farbe, thermischer Stabilität und elektrischen Eigenschaften bereitzustellen. Phosphor-Verbindungen werden häufig in Kombination mit den Katalysator-Metallen verwendet, und es kann eine jegliche der Phosphor-Verbindungen, die normalerweise bei der Herstellung von Polyestern verwendet werden, verwendet werden. Typischerweise können bis zu etwa 100 ppm Phosphor verwendet werden.

**[0027]** Der Polycarbonat-Anteil des Gemisches weist vorzugsweise eine Diol-Komponente, welche etwa 90 bis 100 Molprozent Bisphenol A-Einheiten enthält, auf und 0 bis etwa 10 Molprozent können durch Einheiten von anderen modifizierenden aliphatischen oder aromatischen Diolen neben Bisphenol A, welche 2 bis 16 Kohlenstoffatome aufweisen, ersetzt sein. Das Polycarbonat kann Verzweigungsmittel, wie tetraphenolische Verbindungen, Tri-(4-hydroxyphenyl)ethan, Pentaerythritoltriacrylat und andere, die in den U.S.-Patenten Nr.

6,160,082; 6,022,941; 5,262,51; 5,474,999 und 4,286,083 diskutiert werden, enthalten. Andere geeignete Verzweigungsmittel werden hier nachfolgend erwähnt. Es ist zu bevorzugen, dass mindestens 95 Molprozent der Diol-Einheiten in dem Polycarbonat aus Bisphenol A bestehen. Geeignete Beispiele von modifizierenden aromatischen Diolen umfassen die aromatischen Diole, die in den U.S.-Patenten Nr. 3,030,335 und 3,317,466 offenbart werden.

**[0028]** Die innere Viskosität des Polycarbonat-Anteils der erfindungsgemäßen Gemische beträgt vorzugsweise mindestens etwa 0,3 dl/g, mehr bevorzugt mindestens 0,5 dl/g, bestimmt bei 25°C in 60/40 (Gew./Gew.) Phenol/Tetrachlorethan.

**[0029]** Der Schmelzfluss des Polycarbonat-Anteils der erfindungsgemäßen Gemische liegt vorzugsweise zwischen 1 und 20 und mehr bevorzugt zwischen 2 und 18, wie gemäß ASTM D1238 bei einer Temperatur von 300°C und unter Verwendung eines Gewichts von 1,2 kg gemessen.

**[0030]** Der Polycarbonat-Anteil des Gemisches kann in der Schmelze, in Lösung oder durch Grenzflächenpolymerisationstechniken, die in diesem Fachgebiet wohlbekannt sind, hergestellt werden. Geeignete Verfahren umfassen die Schritte, eine Carbonat-Quelle mit einem Diol bei einer Temperatur von etwa 0°C bis 315°C bei einem Druck von etwa 0,1 bis 760 mm Hg für eine ausreichende Zeitspanne, um ein Polycarbonat zu bilden, umzusetzen. Kommerziell erhältliche Polycarbonate, die im Rahmen der Erfindung verwendet werden können, werden normalerweise hergestellt, indem ein aromatisches Diol mit einer Carbonat-Quelle, wie Phosgen, Dibutylcarbonat oder Diphenylcarbonat, umgesetzt wird, um 100 Molprozent Carbonat-Einheiten zusammen mit 100 Molprozent Diol-Einheiten in das Polycarbonat einzubauen. Für Beispiele von Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten siehe die U.S.-Patente Nr. 5,498,688; 5,494,992 und 5,489,665, die durch Bezugnahme in ihrer Gänze aufgenommen werden.

**[0031]** Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten sind in diesem Fachgebiet bekannt. Das lineare oder verzweigte Polycarbonat, das im Rahmen der hier offenbarten Erfindung verwendet werden kann, ist nicht auf den Polycarbonat-Typ oder dessen Herstellungsverfahren beschränkt oder daran gebunden. Allgemein wird ein zweiwertiges Phenol, wie Bisphenol A, mit Phosgen unter Verwendung von optionalen monofunktionellen Verbindungen als Kettenabbruchmittel und trifunktionellen oder höherfunktionellen Verbindungen als Verzweigungs- oder Vernetzungsmittel umgesetzt. Reaktive Acylhalogenide sind auch unter Kondensation polymerisierbar und sind in Polycarbonaten als Kettenabbruchverbindungen (monofunktionell), Comonomere (difunktionell) oder Verzweigungsmittel (trifunktionell oder höher) verwendet worden.

**[0032]** Ein Verfahren zur Herstellung von verzweigten Polycarbonaten, das beispielsweise in dem U.S.-Patent Nr. 4,001,884 offenbart wird, umfasst das Einbringen einer aromatischen Polycarbonsäure oder eines funktionalen Derivats davon in eine herkömmliche Polycarbonat bildende Reaktionsmischung. Die Beispiele in dem '884-Patent zeigen ein solches Einbringen in eine Reaktion, in welcher Phosgen eine Reaktion mit einem Bisphenol unter alkalischen Bedingungen, welche typischerweise einen pH über 10 umfassen, durchläuft. Die Erfahrung hat gezeigt, dass ein bevorzugtes aromatisches Polycarbonsäure-Derivat Trimellithsäuretrichlorid ist. In dem vorerwähnten Patent wird auch der Einsatz eines einwertigen Phenols als Molekulargewichtsregulator offenbart; es funktioniert als ein Kettenabbruchmittel, indem es mit Chlorformiat-Gruppen an der sich bildenden Polycarbonat-Kette reagiert.

**[0033]** Das U.S.-Patent Nr. 4,367,186 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polycarbonaten, wobei ein vernetzbares Polycarbonat Methacrylsäurechlorid als eine Kettenabbruchverbindung enthält. Es wird eine Mischung von Bisphenol A, wässrigem Natriumhydroxid und Methylenchlorid hergestellt. Dazu wird eine Lösung von Methacrylsäurechlorid in Methylenchlorid hinzugegeben. Dann wird Phosgen hinzugegeben und es wird eine zusätzliche Menge wässriges Natriumhydroxid zugegeben, um den pH zwischen 13 und 14 zu halten. Schließlich wird der Triethylamin-Kopplungskatalysator zugegeben.

**[0034]** EP 273 144 offenbart ein verzweigtes Poly(ester)carbonat, das mittels einer reaktiven Struktur der Formel  $-C(O)-CH=CH-R$ , worin R Wasserstoff oder  $C_{1-3}$ -Alkyl ist, mit einer Endkappe versehen ist. Dieses Polycarbonat wird auf eine herkömmliche Weise unter Verwendung eines Verzweigungsmittels, wie Trimellityltrichlorid, und eines Acryloylchlorids, hergestellt, um die reaktiven Endgruppen bereitzustellen. Gemäß den Beispielen wird das Verfahren ausgeführt, indem Wasser, Methylenchlorid, Triethylamin, Bisphenol A und gegebenenfalls p-tert.-Butylphenol als Kettenabbruchmittel gemischt werden. Der pH wird durch Zugabe von wässrigem Natriumhydroxid bei 9 bis 10 gehalten. Eine Mischung von Terephthaloyldichlorid, Isophthaloyldichlorid, Methylenchlorid und gegebenenfalls Acryloylchlorid und Trimellityltrichlorid wird tropfenweise zugegeben. Dann wird langsam Phosgen in die Reaktionsmischung eingespeist.

**[0035]** Statistisch verzweigte Polycarbonate und Verfahren zum Herstellen von diesen sind aus dem U.S.-Patent Nr. 4,001,184 bekannt. Mindestens 20 Gewichtsprozent einer stöchiometrischen Menge einer Carbonat-Vorstufe, wie eines Acylhalogenids oder eines Halogenformiats, werden mit einer Mischung eines zweiwertigen Phenols und mindestens 0,05 Molprozent einer polyfunktionellen aromatischen Verbindung in einem Medium von Wasser und einem Lösungsmittel für das Polycarbonat umgesetzt. Das Medium enthält mindestens 1,2 Molprozent eines Polymerisationskatalysators. Zu dem Reaktionsmedium wird ausreichend Alkalimetallhydroxid zugegeben, um einen pH-Bereich von 3 bis 6 aufrechtzuhalten, und dann wird ausreichend Alkalimetallhydroxid zugegeben, um den pH auf mindestens 9, aber weniger als 12 zu erhöhen, während die verbleibende Carbonat-Vorstufe umgesetzt wird.

**[0036]** Das U.S.-Patent Nr. 6,225,436 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten, welches der Kondensationsreaktion einen Einbau einer Acylhalogenid-Verbindung in das Polycarbonat in einer Weise, die in chargenweise ausgeführten Verfahren (Batch-Verfahren) und in kontinuierlichen Verfahren geeignet ist, erlaubt. Solche Acylhalogenid-Verbindungen können mono-, di-, tri- oder höher funktionell sein und dienen vorzugsweise für das Verzweigen oder Beenden der Polymer-Moleküle oder zum Bereitstellen von anderen funktionellen Gruppierungen an terminalen oder vorspringenden Positionen in dem Polymermolekül.

**[0037]** Das U.S.-Patent Nr. 5,142,088 offenbart die Herstellung von verzweigten Polycarbonaten und insbesondere neue Zwischenprodukte, die bei der Herstellung nützlich sind, und ein Verfahren zur Umwandlung der Zwischenprodukte über Chlorformiat-Oligomere in die verzweigten Polycarbonate. Ein Verfahren zur Herstellung von verzweigten Polycarbonaten mit hoher Festigkeit der Schmelze ist eine Variation des Schmelz-Polykondensationsverfahrens, wobei das Diphenylcarbonat und Eisphenol A zusammen mit polyfunktionellen Alkoholen oder Phenolen als Verzweigungsmitteln polymerisiert werden.

**[0038]** DE 197 27 709 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von verzweigtem Polycarbonat in dem Schmelz-Polymerisationsverfahren unter Verwendung von aliphatischen Alkoholen. Es ist bekannt, dass Alkalimetallverbindungen und Erdalkalimetallverbindungen, wenn sie als Katalysatoren, die zu dem Monomer-Stadium des in der Schmelze ausgeführten Verfahrens zugegeben werden, verwendet werden, nicht nur die gewünschte Polycarbonat-Verbindung, sondern nach einer Umlagerungsreaktion, die als „Fries“-Umlagerung bekannt ist, auch andere Produkte erzeugen werden. Dies wird in dem U.S.-Patent Nr. 6,323,304 diskutiert. Das Vorhandensein der Fries-Umlagerungsprodukte in einem bestimmten Bereich kann die Festigkeit der Schmelze des Polycarbonatharzes erhöhen, um es für Flaschen- und Folienanwendungen geeignet zu machen. Dieses Verfahren zur Herstellung eines Polycarbonatharzes mit einer hohen Festigkeit der Schmelze weist den Vorteil auf, dass es niedrigere Rohmaterial-Kosten verglichen mit dem Verfahren zur Herstellung eines verzweigten Polycarbonats durch Zugabe von „Verzweigungsmitteln“ hat. Allgemein sind diese Katalysatoren weniger teuer und es werden verglichen mit den Verzweigungsmitteln viel geringere Mengen benötigt.

**[0039]** JP 09059371 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Polycarbonats in Gegenwart eines Polykondensationskatalysators ohne die Verwendung eines Verzweigungsmittels, was zu einem Polycarbonat führt, welches eine verzweigte Struktur in einem bestimmten Verhältnis aufweist. Insbesondere offenbart JP 09059371 die Schmelz-Polykondensationsreaktion einer speziellen Art von aromatischer Dihydroxy-Verbindung und Diestercarbonat in Gegenwart einer Alkalimetallverbindung und/oder Erdalkalimetallverbindung und/oder einer Stickstoff enthaltenden basischen Verbindung, um ein Polycarbonat mit einer inneren Viskosität von mindestens 0,2 herzustellen. Das Polycarbonat wird dann einer weiteren Reaktion in einem speziellen selbstreinigenden biaxialen Reaktor vom horizontalen Typ, welcher einen spezifizierten Bereich des L/D-Verhältnisses von 2 bis 30 aufweist (wobei L die Länge der horizontalen Rotationsachse ist und D der Rotationsdurchmesser der Rührflügeleinheit ist), unterworfen. JP 09059371 lehrt die Zugabe der Katalysatoren direkt zu den aromatischen Dihydroxyverbindungs- und Diestercarbonat-Monomeren.

**[0040]** Das U.S.-Patent Nr. 6,504,002 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer verzweigten Polycarbonat enthaltenden Zusammensetzung mit erhöhter Festigkeit der Schmelze durch späte Zugabe von Verzweigungen induzierenden Katalysatoren zu dem Polycarbonat-Oligomer in einem Schmelz-Polykondensationsverfahren, die resultierende verzweigte Polycarbonat enthaltende Zusammensetzung und verschiedene Anwendungen der verzweigten Polycarbonat enthaltenden Zusammensetzung. Die Verwendung von mehrwertigen Phenolen, welche drei oder mehr Hydroxygruppen pro Molekül aufweisen, beispielsweise 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)ethan (THPE), 1,3,5-Tris-(4-hydroxyphenyl)benzol, 1,4-Bis-{di-(4-hydroxyphenyl)phenylmethyl}benzol und dergleichen, als Verzweigungsmittel für blasformbare Polycarbonat 30-Harze mit hoher Festigkeit der Schmelze, die mittels der Grenzflächen-Technik hergestellt werden, ist in den U.S.-Patenten Nr. Re. 27,682 und 3,799,953 beschrieben worden.

**[0041]** Andere Verfahren, die zur Herstellung von verzweigten Polycarbonaten durch heterogene Grenzflächen-Polymerisationsverfahren bekannt sind, umfassen die Verwendung von Cyanurchlorid als Verzweigungsmittel (U.S.-Patent Nr. 3,541,059), verzweigten zweiwertigen Phenolen als Verzweigungsmitteln (U.S.-Patent Nr. 4,469,861) und 3,3-Bis-(4-hydroxyaryl)oxindolen als Verzweigungsmitteln (U.S.-Patent Nr. 4,185,009). Zusätzlich werden aromatische Polycarbonate, welche mittels verzweigten Alkylacylhalogeniden und/oder -säuren mit Endkappen versehen sind und von welchen behauptet wird, dass sie verbesserte Eigenschaften aufweisen, in dem U.S.-Patent Nr. 4,431,793 beschrieben.

**[0042]** Trimellityltrisäurechlorid ist ebenfalls als ein Verzweigungsmittel bei der Grenzflächen-Herstellung von verzweigtem Polycarbonat verwendet worden. Das U.S.-Patent Nr. 5,191,038 offenbart verzweigtes Polycarbonat enthaltende Zusammensetzungen mit verbesserter Festigkeit der Schmelze und ein Verfahren zur Herstellung von diesen ausgehend von aromatischen cyclischen Polycarbonat-Oligomeren in einem in der Schmelze erfolgenden Äquilibrierungsverfahren.

**[0043]** Die neuen Polymer-Gemische der Erfindung enthalten eine Phosphor-Katalysatorquencher-Komponente, typischerweise eine oder mehrere Phosphorverbindungen, wie eine Phosphor enthaltende Säure, z. B. Phosphorsäure und/oder Phosphor(III)-säure, oder einen Ester einer Phosphor enthaltenden Säure, wie einen Phosphat- oder Phosphitester. Weitere Beispiele von Phosphor-Katalysatorquenchern werden in den U.S.-Patenten Nr. 5,907,026 und 6,448,334 beschrieben. Die Menge von Phosphor-Katalysatorquencher, die vorhanden ist, stellt typischerweise einen Gehalt an elementarem Phosphor von etwa 0 bis 0,5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 0,25 Gewichtsprozent basierend auf dem Gesamtgewicht des Gemisches bereit.

**[0044]** Die Gemische können auch andere Zusätze, wie Wärmestabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Formentrennmittel, Biozide, Weichmacher oder Füllstoffe, wie Ton, Glimmer, Talk, Keramikugeln, Glaskugeln, Glasflocken und dergleichen, enthalten. Zusätze wie diese werden typischerweise in relativ geringen Mengen verwendet. Diese Zusätze können in die Gemische der Erfindung mittels Konzentrationen eingebracht werden. Diese Konzentrationen können Polyester verwenden, die nicht die oben beschriebene Zusammensetzung aufweisen. Wenn ja, werden diese anderen Polyester vorzugsweise nicht in Mengen, welche 5 Gewichtsprozent übersteigen, zugesetzt.

**[0045]** Die Gemische können hergestellt werden unter Verwendung von Vorgehensweisen, die in diesem Fachgebiet wohlbekannt sind, einschließlich, aber nicht beschränkt auf Vermischen in einem Einzelschneckenextruder, Vermischen in einem Doppelschneckenextruder oder einfach Vermischen der Bestandteile in Pellet-Form miteinander vor der Extrusionsblasformung.

**[0046]** Ein typisches Verfahren zum Herstellen der Gemische umfasst 1) Zugeben von Pellets des Polycarbonats, des ersten Copolyesters und gegebenenfalls des zweiten Copolyesters zu einem Extruder unter Verwendung von Zuführeinrichtungen für Zusatzstoffe, Zuführeinrichtungen für Schmelzen oder durch Vormischen der Pellets; 2) Schmelzen des Polycarbonats, des ersten Copolyesters und gegebenenfalls des zweiten Copolyesters in dem Extruder; 3) Vermischen des Polycarbonats, des ersten Copolyesters und gegebenenfalls des zweiten Copolyesters durch Schwerkraft der Extruderschnecke, um eine Schmelzmischung zu bilden; und 4) Abkühlen der Schmelzmischung, um klare Pellets zu bilden. Die Temperatureinstellungen des Extruders sollten auf höher als 230°C, vorzugsweise höher als 250°C eingestellt werden. Das Mischverfahren kann entweder einen Einzelschneckenextruder oder Doppelschneckenextruder einsetzen. Alternativ können die Pellets des Polycarbonats, der erste Copolyester und gegebenenfalls der zweite Copolyester direkt in den Extruder, der für die Extrusionsblasformung der fertigen Gegenstände verwendet wird, ohne einen vorherigen Mischschritt gegeben werden.

**[0047]** Es können bekannte Extrusionsblasformungstechniken verwendet werden, um aus den Polymer-Gemischen der Erfindung Formkörper oder Behälter herzustellen. Ein typisches Herstellungsverfahren durch Extrusionsblasformung umfasst: 1) Schmelzen des Harzes in einem Extruder; 2) Extrudieren des geschmolzenen Harzes durch eine Düse, um einen Schlauch von geschmolzenem Polymer (d. h. einen schlauchförmigen Vorformling), welcher eine gleichförmige Seitenwanddicke aufweist, zu bilden; 3) Klammern einer Form mit der gewünschten Endgestalt um den schlauchförmigen Vorformling herum; 4) Blasen von Luft in den schlauchförmigen Vorformling, was bewirkt, dass sich das Extrudat unter Ausfüllen der Form dehnt und ausdehnt; 5) Abkühlen des geschmolzenen Gegenstands; und 6) Auswerfen des Gegenstands aus der Form.

**[0048]** Die Polymer-Gemische der Erfindung sind gekennzeichnet durch eine neue Kombination von Eigenschaften einschließlich geringer Trübheit. Die Trübheit kann durch zwei Methoden bestimmt werden. Die erste Methode ist eine visuelle Beobachtung des Gemisch-Extrudats, wobei etwa 300 g des in der Schmelze ge-

mischten Materials in einem Haufen gesammelt und beiseitegestellt werden und man sie langsam auf Raumtemperatur abkühlen lässt. Der Haufen aus abgekühltem Gemisch wird dann visuell auf Trübung untersucht. Die zweite Methode misst die Trübheit gemäß ASTM D1003 an extrusionsgeformten Seitenwänden von Flaschen unter Verwendung eines HunterLab UltraScan Sphere 8000. % Trübung =  $100 \times$  diffuse Durchlassung/gesamte Durchlassung. Die diffuse Durchlassung wird erhalten, indem eine Lichtschleuse auf der anderen Seite der integrierenden Kugel bezogen auf die Stelle, wo die Probenöffnung ist, platziert wird, wodurch der geradläufige Lichtweg eliminiert wird. Es wird nur Licht, das um mehr als 2,5 Grad gestreut ist, gemessen. Die gesamte Durchlassung umfasst die Messung von Licht, welches geradläufig durch die Probe hindurch tritt, und auch des Lichts außerhalb der Achse, das durch die Probe zu dem Fühler gestreut wird. Die Probe wird an der Austrittsöffnung der Kugel platziert, so dass Licht außerhalb der Achse aus dem gesamten Kugelinneeren für die Streuung zur Verfügung steht. (Reguläre Durchlassung ist der Name, der der Messung nur der geradläufigen Strahlen gegeben wurde – die Probe wird unmittelbar vor dem Fühler, der ungefähr 20 cm von der Austrittsöffnung der Kugel entfernt ist, platziert – dies hindert Licht außerhalb der Achse daran, auf die Probe aufzutreffen).

**[0049]** Die Schmelzviskosität der hier verwendeten Materialien wird bei 240°C gemessen und wird mit einem Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS 800) mit parallelen Platten (25 mm) bestimmt. Proben werden vor dem Testen über Nacht oder länger bei 70°C vakuumgetrocknet. Die Einheiten werden in Poise (P) angegeben.

**[0050]** Die Glasübergangstemperaturen (T<sub>g</sub>s) der Gemische wurden unter Verwendung eines TA Instruments 2950-Differentialscanningkalorimeters (DSC) mit einer Abtastrate von 20°C/min bestimmt. Die nachfolgend angegebenen Werte stammen aus der zweiten DSC-Abtastung.

#### BEISPIELE

**[0051]** Die durch die Erfindung bereitgestellten Polymer-Gemische und die Herstellung von diesen, einschließlich der Herstellung von repräsentativen Polyestern, werden durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht.

#### Vergleichsbeispiele 1–3 und Beispiele 1–5

**[0052]** Gemische wurden hergestellt, indem Polyester mit Polycarbonat und einem Phosphor-Zusatz zusammengegeben wurde. Eine Zusammenfassung von verwendeten Materialien ist in Tabelle 1 gezeigt.

**[0053]** Die in den Gemischen verwendeten Copolyester und Polycarbonate sind nachfolgend aufgelistet und wurden hergestellt durch Verfahren, die in diesem Fachgebiet für die Herstellung von Polyestern mit hohem Molekulargewicht wohlbekannt sind.

**[0054]** Copolyester A ist ein verzweigter Copolyester, umfassend eine Disäure-Komponente, enthaltend 100 Molprozent Terephthalsäure-Reste, und eine Diol-Komponente, enthaltend 59–63 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol(CHDM)-Reste und 37–41 Molprozent Ethylenglycol-Reste, und auch enthaltend 0,18 Molprozent Trimellithsäureanhydrid(TMA)-Reste.

**[0055]** Copolyester B ist ein verzweigter Copolyester, umfassend eine Disäure-Komponente, enthaltend 100 Molprozent Terephthalsäure-Reste, und eine Diol-Komponente, enthaltend 56 Molprozent CHDM-Reste und 44 Molprozent Ethylenglycol-Reste, und auch enthaltend 0,18 Molprozent TMA-Reste.

**[0056]** Copolyester C ist ein verzweigter Copolyester, umfassend eine Disäure-Komponente, enthaltend 100 Molprozent Terephthalsäure-Reste, und eine Diol-Komponente, enthaltend 48–52 Molprozent CHDM-Reste und 52–48 Molprozent Ethylenglycol-Reste, und auch enthaltend 0,18 Molprozent TMA-Reste.

**[0057]** Copolyester D ist ein linearer Copolyester, umfassend eine Disäure-Komponente, enthaltend 100 Molprozent Terephthalsäure-Reste, und eine Diol-Komponente, enthaltend 62 Molprozent CHDM-Reste und 38 Molprozent Ethylenglycol-Reste, und auch enthaltend 0,18 Molprozent TMA-Reste.

**[0058]** Copolyester E ist ein linearer Copolyester, umfassend eine Disäure-Komponente, enthaltend 100 Molprozent Terephthalsäure-Reste, und eine Diol-Komponente, enthaltend 81 Molprozent CHDM-Reste und 19 Molprozent Ethylenglycol.

**[0059]** Polycarbonat X ist ein lineares Polycarbonat, das von Dow Chemical Company unter dem Handelsnamen Calibre 300-10 hergestellt wird. Es hat eine Schmelzflussrate (MFR) von 10, gemessen gemäß ASTM D1238 bei 300°C unter Verwendung einer Masse von 1,2 kg.

**[0060]** Polycarbonat Y ist ein verzweigtes Polycarbonat, das von Dow Chemical Company unter dem Handelsnamen Calibre 603-3 hergestellt wird. Es hat eine Schmelzflussrate (MFR) von 3, gemessen gemäß ASTM D1238 bei 300°C unter Verwendung einer Masse von 1,2 kg.

**[0061]** Das Phosphor-Konzentrat (in Tabelle 1 als „Konz“ bezeichnet) wurde hergestellt, indem zuerst Weston 619, ein von GE Specialty Plastics erhältliches Distearylpentaerythritoldiphosphit, mittels eines Einzelschneckenextruders bei 270°C in Copolyester D eingemischt wurde. Diese Zusammensetzung wird dann mit 5 Gewichtsprozent Wasser bei 80°C 8 h in der Trommel gemischt, um das Weston 619 zu hydrolysieren. Der endgültige Phosphorgehalt der Pellets beträgt 5 Gewichtsprozent elementaren Phosphor bezogen auf das gesamte Pelletgewicht.

**[0062]** Alle Gemische wurden in einem 1,25 Zoll-Einzelschneckenextruder von Sterling bei 260°C Schmelztemperatur und 90 Upm hergestellt. Die Copolyester wurden bei 70°C getrocknet und das Bisphenol A-Polycarbonat wurde bei 120°C über Nacht getrocknet. In jeder Gemisch-Probe wurden 57 Gewichtsteile der Copolyester mit 40 Gewichtsteilen Bisphenol A-Polycarbonat und 3 Gewichtsteilen des Phosphor-Zusatzes zusammengebracht mit Ausnahme von Vergleichsbeispiel 2, wo 47 Gewichtsteile des Copolyesters mit 50 Gewichtsteilen Bisphenol A-Polycarbonat und 3 Gewichtsteilen des Phosphor-Zusatzes zusammengebracht wurden.

**[0063]** Vergleichsbeispiel 1 ist ein Beispiel von reinem Copolyester C. Dieses Material weist ein gutes Scherentzähungsverhältnis auf, weist aber keine ausreichend hohe Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) für Anwendungen bei hohen Temperaturen auf.

**[0064]** Vergleichsbeispiel 2 ist ein Beispiel eines Gemisches, das keinerlei verzweigten Copolyester enthält. Dieses Gemisch weist eine ausreichend hohe Glasübergangstemperatur für Anwendungen bei hohen Temperaturen auf, weist aber kein ausreichend hohes Scherentzähungsverhältnis, um zu Flaschen geblasen werden zu können, auf.

**[0065]** Vergleichsbeispiel 3 ist ein Beispiel eines Gemisches von Polycarbonat mit einem Copolyester, das eine zu geringe Konzentration von CHDM aufweist. Dieses Gemisch ist trüb.

**[0066]** Die Beispiele 1–5 sind Beispiele der Erfindung, die hohe Glasübergangstemperaturen aufweisen, gute Scherentzähungsverhältnisse aufweisen und frei von Trübheit sind.

Tabelle 1

Bsp.	CPE A	CPE B	CPE C	CPE D	CPE E	Durch- schn. Mol- prozent CHDM	PC X	PC Y	Konz	Tg (°C)	Trübung (visuell)	Viskosität der Schmelze bei 240°C		
												1 Rad/s	400 Rad/s	Scher- entzähungs- verhältnis
CE-1			100			50			3	83	klar	17100	8700	1,97
CE-2					47	81	50		3	113	klar	31200	9000	3,47
CE-3			57			50	40		3		trüb			
E-1		57				56	40		3		klar			
E-2	57					62	40		3		klar	39300	10000	3,93
E-3	57					59		40	3	105	klar	46300	9800	5,55
E-4			32		25	64		40	3	106	klar	36300	9700	3,75
E-5			32	25		56		40	3	104	klar	38300	9800	3,91

## Vergleichsbeispiel 4

**[0067]** Flaschen wurden aus den in Vergleichsbeispiel 3 hergestellten Gemischen, unter Verwendung einer kontinuierlichen 80 mm-Extrusionsblasformungsmaschine vom Typ Bekum H-121, die mit einer Barrierschnecke ausgestattet war, hergestellt. Die Materialien wurden vor der Extrusion bei 65°C (150°F) 12 h getrocknet. Der Extruder wurde mit 12 Umdrehungen pro Minute (UPM) unter Verwendung einer Zylindertemperatur von 215°C (420°F) und einer Kopftemperatur von 199°C (390°F) betrieben. Die Temperatur der Schmelze betrug 232°C (449°F), welche gemessen wurde, indem ein Schmelz-Meßfühler direkt in den schlauchförmigen Vorformling 5 mm außerhalb der Düse eingeführt wurde. Die Materialien wurden zu Wasserflaschen mit einem Volumen von 3,785 Litern (1 U.S.-Gallone) unter Verwendung einer 100 mm-Düse extrudiert. Die Flaschen wogen 175 g. Die Trübung in der Seitenwand der Flaschen wurde zu 3,94% gemessen.

## Beispiel 6

**[0068]** Aus dem in Beispiel 1 hergestellten Gemisch wurden Flaschen unter Verwendung einer kontinuierlichen 80 mm-Extrusionsblasformungsmaschine vom Typ Bekum H-121, die mit einer Barrierschnecke ausgestattet war, hergestellt. Die Materialien wurden vor der Extrusion bei 65°C (150°F) 12 h getrocknet. Der Extruder wurde mit 27 Umdrehungen pro Minute (UPM) unter Verwendung einer Zylindertemperatur von 199°C (390°F) und einer Kopftemperatur von 199°C (390°F) betrieben. Die Temperatur der Schmelze betrug 239°C (452°F), welche gemessen wurde, indem ein Schmelz-Meßfühler direkt in den schlauchförmigen Vorformling 5 mm außerhalb der Düse eingeführt wurde. Die Materialien wurden zu Wasserflaschen mit einem Volumen von 3,785 Litern (1 U.S.-Gallone) unter Verwendung einer 100 mm-Düse extrudiert. Die Flaschen wogen 150 g. Die Trübung in der Seitenwand der Flaschen wurde zu 0,38% gemessen.

## Beispiel 7

**[0069]** Aus dem in Beispiel 2 hergestellten Gemisch wurden Flaschen unter Verwendung einer kontinuierlichen 80 mm-Extrusionsblasformungsmaschine vom Typ Bekum H-121, die mit einer Barrierschnecke ausgestattet war, hergestellt. Die Materialien wurden vor der Extrusion bei 65°C (150°F) 8 h getrocknet. Der Extruder wurde mit 21 Umdrehungen pro Minute (UPM) unter Verwendung einer Zylindertemperatur von 200°C (392°F) und einer Kopftemperatur von 190°C (375°F) betrieben. Die Temperatur der Schmelze betrug 218°C (425°F), welche gemessen wurde, indem ein Schmelz-Meßfühler direkt in den schlauchförmigen Vorformling 5 mm außerhalb der Düse eingeführt wurde. Die Materialien wurden zu Wasserflaschen mit einem Volumen von 3,785 Litern (1 U.S.-Gallone) unter Verwendung einer 100 mm-Düse extrudiert. Die Flaschen wogen 150 g. Die Trübung in der Seitenwand der Flaschen wurde zu 0,71% gemessen.

## Beispiel 8

**[0070]** Aus dem in Beispiel 3 hergestellten Gemisch wurden Flaschen unter Verwendung einer kontinuierlichen 80 mm-Extrusionsblasformungsmaschine vom Typ Bekum H-121, ausgestattet mit einer Barrierschnecke, enthaltend eine Maddock-Mischstrecke, hergestellt. Die Materialien wurden vor der Extrusion bei 65°C (150°F) 8 h getrocknet. Der Extruder wurde mit 10 Umdrehungen pro Minute (UPM) unter Verwendung einer Zylindertemperatur von 232°C (450°F) und einer Kopftemperatur von 232°C (450°F) betrieben. Die Temperatur der Schmelze betrug 249°C (481°F), welche gemessen wurde, indem ein Schmelz-Meßfühler direkt in den schlauchförmigen Vorformling 5 mm außerhalb der Düse eingeführt wurde. Die Materialien wurden zu einen Handgriff aufweisenden Flaschen mit einem Volumen von 1,89 Litern (64 Unzen) unter Verwendung einer 70 mm-Düse extrudiert. Die Flaschen wogen 120 g. Die Trübung in der Seitenwand der Flaschen wurde zu 0,59% gemessen.

## Beispiel 9

**[0071]** Aus dem in Beispiel 4 hergestellten Gemisch wurden Flaschen unter Verwendung einer kontinuierlichen 80 mm-Extrusionsblasformungsmaschine vom Typ Bekum H-121, ausgestattet mit einer Barrierschnecke, enthaltend eine Maddock-Mischstrecke, hergestellt. Die Materialien wurden vor der Extrusion bei 65°C (150°F) 8 h getrocknet. Der Extruder wurde mit 10 Umdrehungen pro Minute (UPM) unter Verwendung einer Zylindertemperatur von 232°C (450°F) und einer Kopftemperatur von 232°C (450°F) betrieben. Die Temperatur der Schmelze betrug 250°C (483°F), welche gemessen wurde, indem ein Schmelz-Meßfühler direkt in den schlauchförmigen Vorformling 5 mm außerhalb der Düse eingeführt wurde. Die Materialien wurden zu einen Handgriff aufweisenden Saftflaschen mit einem Volumen von 1,89 Litern (64 Unzen) unter Verwendung einer 70 mm-Düse extrudiert. Die Flaschen wogen 90 g. Die Trübung in der Seitenwand der Flaschen wurde zu

0,67% gemessen.

### Patentansprüche

1. Gemisch, das zu klaren Gegenständen extrusionsblasgeformt werden kann, wobei das Gemisch ein Polycarbonat, einen Copolyester und einen Phosphor-Katalysatorquencher umfasst, wobei der Copolyester eine innere Viskosität von 0,5 bis 1,1 und ein Entzündungsverhältnis von mindestens 5 aufweist und umfasst:

A. Disäure-Reste, die Terephthalsäure-Reste umfassen;

B. Diol-Reste, die 52 bis 75 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Reste und 25 bis 48 Molprozent Ethylenglycol-Reste umfassen; und

C. 0,05 bis 1,0 Molprozent des Restes eines trifunktionellen Monomers.

2. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem der Copolyester umfasst:

A. Disäure-Reste, die mindestens 40 Molprozent Terephthalsäure-Reste umfassen;

B. Diol-Reste, die 52 bis 65 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Reste und 35 bis 48 Molprozent Ethylenglycol-Reste umfassen; und

C. 0,05 bis 1,0 Molprozent des Restes einer Benzoltricarbonsäure oder ihres Anhydrids.

3. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem der Copolyester eine innere Viskosität von 0,6 bis 0,9 aufweist und umfasst:

A. Disäure-Reste, die mindestens 40 Molprozent Terephthalsäure-Reste umfassen;

B. Diol-Reste, die 52 bis 75 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Reste und 25 bis 48 Molprozent Ethylenglycol-Reste umfassen; und

C. 0,1 bis 0,25 Molprozent des Restes einer Benzoltricarbonsäure oder ihres Anhydrids.

4. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem der Copolyester eine innere Viskosität von 0,6 bis 0,9 aufweist und umfasst:

A. Disäurereste, die im Wesentlichen aus Terephthalsäure-Resten bestehen;

B. Diol-Reste, die im Wesentlichen aus 52 bis 75 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Resten und 25 bis 48 Molprozent Ethylenglycol-Resten bestehen; und

C. 0,1 bis 0,25 Molprozent Trimellithsäure oder -anhydrid-Reste.

5. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem das trifunktionelle Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tricarbonsäuren oder Estern derselben und aliphatischen Triolen.

6. Gemisch nach Anspruch 5, bei dem das trifunktionelle Monomer eine Benzoltricarbonsäure oder deren Anhydrid ist.

7. Gemisch nach Anspruch 1, das zwischen 45 und 90 Gewichtsprozent des Copolyesters und zwischen 10 und 55 Gewichtsprozent des Polycarbonats umfasst.

8. Gemisch nach Anspruch 1, das ein Entzündungsverhältnis von mindestens 3 aufweist.

9. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem das Polycarbonat eine Schmelzflussrate zwischen 2 und 18 aufweist.

10. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem das Polycarbonat ein Verzweigungsmittel umfasst.

11. Gemisch, das zu klaren Gegenständen extrusionsblasgeformt werden kann, wobei das Gemisch ein Polycarbonat, mindestens einen Copolyester und einen Phosphor-Katalysatorquencher umfasst; wobei das Gemisch 40 bis 100 Gewichtsprozent eines ersten Copolyesters und 0 bis 60 Gewichtsprozent eines zweiten Copolyesters umfasst, wobei der erste Copolyester eine innere Viskosität von 0,5 bis 1,1 und ein Entzündungsverhältnis von mindestens 5 aufweist und umfasst:

A. Disäure-Reste, die Terephthalsäure-Reste umfassen;

B. Diol-Reste, die 45 bis 75 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Reste und 25 bis 55 Molprozent Ethylenglycol-Reste umfassen; und

C. 0,05 bis 1,0 Molprozent des Restes eines trifunktionellen Monomers,

wobei der zweite Copolyester eine innere Viskosität von 0,5 bis 1,1 und ein Entzündungsverhältnis von mindestens 2 aufweist und umfasst:

A. Disäure-Reste, die Terephthalsäure-Reste umfassen; und

B. Diol-Reste, die 52 bis 90 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Reste und 10 bis 48 Molprozent Ethylenglycol-Reste umfassen, und wobei die durchschnittliche Menge an 1,4-Cyclohexandimethanol-Resten in dem ersten und zweiten Copolyester zwischen 52 bis 75 Molprozent liegt.

12. Gemisch nach Anspruch 11, bei dem der erste Copolyester umfasst:

- A. Disäure-Reste, die mindestens 40 Molprozent Terephthalsäure-Reste umfassen;
- B. Diol-Reste, die 45 bis 65 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Reste und 35 bis 55 Molprozent Ethylenglycol-Reste umfassen; und
- C. 0,05 bis 1,0 Molprozent des Restes einer Benzoltricarbonsäure oder ihres Anhydrids.

13. Gemisch nach Anspruch 11, bei dem der erste Copolyester eine innere Viskosität von 0,6 bis 0,9 aufweist und umfasst:

- A. Disäure-Reste, die mindestens 40 Molprozent Terephthalsäure-Reste umfassen;
- B. Diol-Reste, die 45 bis 75 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Reste und 25 bis 55 Molprozent Ethylenglycol-Reste umfassen; und
- C. 0,1 bis 0,25 Molprozent des Restes einer Benzoltricarbonsäure oder ihres Anhydrids, und bei dem der zweite Copolyester eine innere Viskosität von 0,6 bis 0,9 aufweist und umfasst:
  - A. Disäure-Reste, die Terephthalsäure-Reste umfassen; und
  - B. Diol-Reste, die 52 bis 90 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Reste und 10 bis 48 Molprozent Ethylenglycol-Reste umfassen.

14. Gemisch nach Anspruch 11, bei dem der erste Copolyester eine innere Viskosität von 0,6 bis 0,9 aufweist und umfasst:

- A. Disäure-Reste, die im Wesentlichen aus Terephthalsäure-Resten bestehen;
- B. Diol-Reste, die im Wesentlichen aus 48 bis 65 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Resten und 35 bis 52 Molprozent Ethylenglycol-Resten bestehen; und
- C. 0,1 bis 0,25 Molprozent Trimellithsäure- oder -anhydrid-Reste.

15. Gemisch nach Anspruch 11, das 45 bis 90 Gewichtsprozent Copolyester und 10 bis 55 Gewichtsprozent Polycarbonat umfasst.

16. Gemisch nach Anspruch 11, das ein Entzündungsverhältnis von mindestens 3 aufweist.

17. Gemisch nach Anspruch 11, bei dem das Polycarbonat eine Schmelzflussrate zwischen 2 und 18 aufweist.

18. Gemisch nach Anspruch 11, bei dem das Polycarbonat ein Verzweigungsmittel umfasst.

19. Gemisch, das zu klaren Gegenständen extrusionsblasgeformt werden kann, wobei das Gemisch umfasst:

I. 1 bis 99 Gewichtsprozent eines Polycarbonats, das eine Diol-Komponente umfasst, welche 90 bis 100 Molprozent 4,4'-Isopropylidendiphenol-Einheiten und 0 bis 10 Molprozent modifizierende Diol-Einheiten mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen umfasst; und

II. 1 bis 99 Gewichtsprozent einer Mischung, die umfasst:

A. 40 bis 100 Gewichtsprozent eines ersten Copolyesters, der umfasst:

- (1) Disäure-Reste, die Terephthalsäure-Reste umfassen;
- (2) Diol-Reste, die 45 bis 75 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Reste und 25 bis 55 Molprozent Ethylenglycol-Reste umfassen; und
- (3) 0,05 bis 1,0 Molprozent des Restes eines trifunktionellen Monomers;

B. 0 bis 60 Gewichtsprozent eines zweiten Copolyesters, der umfasst:

- (1) Disäure-Reste, die Terephthalsäure-Reste umfassen; und
- (2) Diol-Reste, die 52 bis 90 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol-Reste und 10 bis 48 Molprozent Ethylenglycol-Reste umfassen;

wobei die durchschnittliche Menge an 1,4-Cyclohexandimethanol-Resten in dem ersten und zweiten Copolyester zwischen 52 bis 75 Molprozent beträgt; und

III. einen Phosphor-Katalysatorquencher.

20. Gemisch nach Anspruch 19, das zwischen 45 und 90 Gewichtsprozent der Mischung und zwischen 10 und 55 Gewichtsprozent des Polycarbonats umfasst.

21. Verfahren zur Herstellung eines klaren Gegenstands aus dem Gemisch nach Anspruch 19, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- (a) Mischen des Polycarbonats, des ersten Copolyesters und gegebenenfalls des zweiten Copolyesters;
- (b) Schmelzen des Polycarbonats, des ersten Copolyesters und gegebenenfalls des zweiten Copolyesters vor, während oder nach Schritt (a), um eine Schmelzmischung zu bilden; und
- (c) Abkühlen der Schmelzmischung, um einen klaren Gegenstand zu bilden.

22. Klarer Formkörper, der aus dem Gemisch von Anspruch 1 extrusionsblasgeformt ist.

23. Klarer Formkörper, der aus dem Gemisch von Anspruch 11 extrusionsblasgeformt ist.

24. Klarer Formkörper, der aus dem Gemisch von Anspruch 19 extrusionsblasgeformt ist.

25. Klarer Behälter, der aus dem Gemisch von Anspruch 4 extrusionsblasgeformt ist.

26. Klarer Behälter, der aus dem Gemisch von Anspruch 14 extrusionsblasgeformt ist.

27. Klarer Behälter, der aus dem Gemisch von Anspruch 19 extrusionsblasgeformt ist.

28. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem das trifunktionelle Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tricarbonsäuren oder deren Estern und aliphatischen Triolen.

29. Gemisch nach Anspruch 18, bei dem das trifunktionelle Monomer eine Benzoltricarbonsäure oder deren Anhydrid ist.

30. Gemisch nach Anspruch 29, bei dem das trifunktionelle Monomer Trimellithsäure oder -anhydrid ist.

31. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem der Phosphor-Katalysatorquencher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, Phosphor(III)-säure, Phosphatester und Phosphitester.

32. Gemisch nach Anspruch 11, bei dem das trifunktionelle Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tricarbonsäuren oder deren Estern und aliphatischen Triolen.

33. Gemisch nach Anspruch 32, bei dem das trifunktionelle Monomer eine Benzoltricarbonsäure oder deren Anhydrid ist.

34. Gemisch nach Anspruch 33, bei dem das trifunktionelle Monomer Trimellithsäure oder -anhydrid ist.

35. Gemisch nach Anspruch 11, bei dem der Phosphor-Katalysatorquencher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, Phosphor(III)-säure, Phosphatester und Phosphitester.

36. Gemisch nach Anspruch 19, bei dem das trifunktionelle Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tricarbonsäuren oder deren Estern und aliphatischen Triolen.

37. Gemisch nach Anspruch 36, bei dem das trifunktionelle Monomer eine Benzoltricarbonsäure oder deren Anhydrid ist.

38. Gemisch nach Anspruch 37, bei dem das trifunktionelle Monomer Trimellithsäure oder -anhydrid ist.

39. Gemisch nach Anspruch 19, bei dem der Phosphor-Katalysatorquencher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, Phosphor(III)-säure, Phosphatester und Phosphitester.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen