



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 12 782 T2 2005.05.12**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 088 027 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 12 782.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/02510**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 917 981.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/055772**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.04.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **04.11.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.04.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.05.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08K 5/5333**

**C08K 5/5317, C08L 67/02, C08G 63/692,
C08G 63/91**

(30) Unionspriorität:

93998 24.04.1998 CH

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**REGEL, Karin, D-41836 Hueckelhoven, DE;
ANDERNACH, Roland, D-68623 Lampertheim, DE;
SCHWARZ, Peter, D-52066 Aachen, DE; HERBST,
Heinz, D-79541 Lörrach, DE; HOFFMANN, Kurt,
D-79585 Weitenau-Steinen, DE; PFAENDNER,
Rudolf, D-64668 Rimbach, DE; SIMON, Dirk,
D-67112 Mutterstadt, DE**

(54) Bezeichnung: **MOLEKULARGEWICHTSERHÖHUNG VON POLYESTERN**

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

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Molekulargewichtserhöhung von Polyestern sowie die nach dem Verfahren erhältlichen Polyester.

[0002] Polyester sind wichtige Ingenieurkunststoffe mit vielfältigen Einsatzmöglichkeiten, beispielsweise in Form von Folien, Platten, Flaschen, Fasern und Spritzgussteilen. Sie werden durch Polykondensationsreaktionen hergestellt. Bei der Synthese sind aus technischen, thermodynamischen oder kinetischen Gründen hohe Molekulargewichte, welche für manche Anwendungen notwendig sind, öfters nicht zugänglich.

[0003] Die thermische und photochemische Schädigung durch die Verarbeitung und den Gebrauch führt infolge Kettenspaltungen vorwiegend zu Polymerbruchstücken mit funktionellen Endgruppen. Weil die mechanischen und physikalischen Eigenschaften entscheidend vom Molekulargewicht des Polymeren abhängen, ist eine hochwertige Wiederverwertung von gebrauchten Polyestern von Produktionsabfällen, z. B. aus der Faserproduktion und dem Spritzgiessbereich, aufgrund eines reduzierten Molekulargewichts ohne eine Nachbehandlung oft nur eingeschränkt möglich.

[0004] Eine Verbesserung der Materialeigenschaften von gebrauchten beziehungsweise thermisch oder hydrolytisch vorgeschädigten Polykondensaten ist grundsätzlich bekannt. Beispielsweise sind sie einer Nachkondensation im festen Zustand zugänglich [S. Fakirov, Kunststoffe 74, 218 (1984) und R. E. Grützner et al., Kunststoffe 82, 284 (1992)]. Diese bekannte Methode ist jedoch langwierig und reagiert darüber hinaus empfindlich auf Verunreinigungen, wie sie in Altmaterial zugegen sein können.

[0005] EP-A-0090915 beschreibt ein Verfahren zum Kondensieren von Poly(alkylenterephthalat) in fester Phase, wobei in Gegenwart von beispielsweise Triphenylphosphit, bei einer Temperatur von 25 bis 65°C unterhalb des Schmelzpunktes des Poly(alkylenterephthalats) unter Durchleiten eines Inertgasstromes gearbeitet wird.

[0006] Aus der WO 94/24188 und der WO 95/23176 ist bekannt, dass man das Molekulargewicht von Polyestern dadurch erhöhen kann, dass man einen Hydroxyphenylalkylphosphonsäureester oder Halbesther und ein Diepoxid oder Tetracarbonsäureanhydrid zusammen mit dem Polyester über den Schmelzpunkt erhitzt. Dem Polymeren müssen also mindestens zwei Komponenten zugefügt werden, um den gewünschten Effekt zu erreichen.

[0007] Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich eine Molekulargewichtserhöhung von Polyestern in verhältnismässig kurzer Zeit, ohne Vortrocknung, direkt im Verarbeitungsgerät in der Schmelze allein durch Zusatz spezifischer Phosphonate erreichen lässt, wenn bestimmte Verarbeitungs/Extrusionsbedingungen angewandt werden. Es werden auf einfache Weise Polyester mit höherem Molekulargewicht erhalten.

[0008] Diese Molekulargewichtserhöhung bewirkt eine Eigenschaftsverbesserung der Polyester, die z. B. im Spritzgiessbereich, Extrusionsbereich und insbesondere bei Recyclaten deutlich wird. Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens kann man insbesondere bei Polyester-Recyclaten aus der Sammlung gebrauchter technischer Teile wie z. B. aus Automobil- und Elektroanwendungen sowie aus der Sammlung gebrauchter Flaschen eine Molekulargewichtserhöhung erreichen. Damit können Recyclate einer hochwertigen Wiederverwendung zugeführt werden, z. B. als Hochleistungsfaser, Spritzgiessteile, Extrusionsanwendungen oder Schäume. Solche Recyclate stammen beispielsweise auch aus Wertstoffsammlungen der Industrie oder des Haushalts, aus Produktionsabfällen, wie z. B. aus der Faserherstellung und aus Randabschnitten oder aus Rücknahmeverpflichtungen, wie z. B. Flaschensammlungen von PET-Getränkeflaschen.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Molekulargewichtserhöhung von Polyestern Copolyestern oder Polyester-Blends durch Zusatz eines oder mehrerer Phosphonate im Verarbeitungsgerät und Aufschmelzen des Gemisches über den Schmelzpunkt, dadurch gekennzeichnet, dass das Verarbeitungsgerät ein Einschneckenextruder, Doppelschneckenextruder, Planetenwalzenextruder, Ringextruder oder Kokneter mit mindestens einer Entgasungszone ist, an welche ein Unterdruck angelegt ist.

[0010] Im Falle von Copolyestern kann das Verfahren unabhängig von der Statistik der Comonomerenzusammensetzung durchgeführt werden.

[0011] Die Polyester, Copolyester oder deren Recyclate können ohne jede Vortrocknung verarbeitet werden.

[0012] Bevorzugt ist ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Unterdruck von weniger als 250 mbar, besonders bevorzugt von weniger als 100 mbar und ganz besonders bevorzugt von weniger als 50 mbar an die Entgasungszone angelegt wird.

[0013] Ebenfalls bevorzugt ist ein Verfahren welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Verarbeitungsgerät ein dichtkämmender ineinandergreifender Doppelschneckenextruder oder Ringextruder mit gleichsinnig drehenden Schnecken und mit einer Einzugszone, einer Aufschmelzzone, mindestens einer Entgasungszone und einer Austragszone ist, wobei die Entgasungszone von der Aufschmelzzone oder von einer weiteren Entgasungszone durch einen Schmelzpfropf getrennt ist.

[0014] Diese Trennung durch einen Schmelzpfropf kann beispielsweise durch eine Kombination von einem Knet- und einem rückfördernden Schneckenelement bewirkt werden.

[0015] Bevorzugt weist das Verarbeitungsgerät 1–4 Entgasungszonen auf, besonders bevorzugt 1–3.

[0016] Die Verfahrenslänge beträgt bevorzugt 1 bis 60 Schneckendurchmesser, besonders bevorzugt 35 bis 48 Schneckendurchmesser.

[0017] Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecken beträgt bevorzugt 25 bis 1200, besonders bevorzugt 50 bis 250 Umdrehungen pro Minute.

[0018] Der maximale Durchsatz ergibt sich aus Schneckendurchmesser, Drehzahl und Leistung des Antriebs. Durch Variation dieser Parameter und oder durch Einsatz von Dosiereinheiten kann das erfindungsgemäße Verfahren auch bei niedrigerem Durchsatz als dem Maximalen durchgeführt werden.

[0019] Geeignete Extruder und Knetter sind beispielsweise im Handbuch der Kunststoffextrusion Band I, Herausgeber F. Hensen, W. Knappe und H. Potente, 1989, Seiten 3–7 beschrieben.

[0020] Die maximale Massentemperatur der Schmelze beträgt bevorzugt von 180° bis 320°C, besonders bevorzugt von 220 bis 300°C. Sie ist abhängig vom verwendeten Polyester, Copolyester oder Polyester-Blend. Sie beträgt beispielsweise für Polyethylenterephthalat (PET) 250 bis 300°C, für Polybutylenterephthalat (PBT) 220 bis 270°C für Polyethylenaphthylat (PEN) 260 bis 300°C und für Polytrimethylenterephthalat (PTT) 220 bis 270°C.

[0021] Bevorzugt sind Polyester-, Copolyester- oder Polyester-Blend-Recyclate.

[0022] Bei dem Polyester, d. h. sowohl Neu-Polyester wie Polyesterrecyclat, kann es sich um Homo- oder Mischpolyester handeln, die aus aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren und Diolen oder Hydroxycarbonsäuren aufgebaut sind.

[0023] Die Polyester können sowohl durch Direktveresterung (PTA-Prozess) als auch durch Umesterung (DMT-Prozess) hergestellt werden. Bei der Herstellung können beliebige bekannte Katalysatorsysteme eingesetzt werden.

[0024] Die aliphatischen Dicarbonsäuren können 2 bis 40 C-Atome, die cycloaliphatischen Dicarbonsäuren 6 bis 10 C-Atome, die aromatischen Dicarbonsäuren 8 bis 14 C-Atome, die aliphatischen Hydroxycarbonsäuren 2 bis 12 C-Atome und die aromatischen wie cycloaliphatischen Hydroxycarbonsäuren 7 bis 14 C-Atome enthalten.

[0025] Die aliphatischen Dirole können 2 bis 12 C-Atome, die cycloaliphatischen Dirole 5 bis 8 C-Atome und die aromatischen Dirole 6 bis 16 C-Atome enthalten.

[0026] Es kann sich auch um Polyoxyalkylenglykole mit Molekulargewichten zwischen 150 und 40000 handeln.

[0027] Als aromatische Dirole werden jene bezeichnet, bei denen zwei Hydroxygruppen an einen oder verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffreste gebunden sind.

[0028] Ferner ist es möglich, dass die Polyester mit geringen Mengen, z. B. 0,1 bis 3 Mol%, bezogen auf die vorhandenen Dicarbonsäuren, durch mehr als difunktionelle Monomeren (z. B. Pentaerythrit, Trimellitsäure,

1,3,5-Tri(hydroxyphenyl)benzol, 2,4-Dihydroxybenzoesäure oder 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)propan) verzweigt sind.

[0029] Geeignete Dicarbonsäuren sind lineare und verzweigte gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren, aromatische Dicarbonsäuren und cycloaliphatische Dicarbonsäuren.

[0030] Als aliphatische Dicarbonsäuren kommen jene mit 2 bis 40 C-Atome in Frage, z. B. Oxalsäure, Malonsäure, Dimethylmalonsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Trimethyladipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure und Dimersäuren (Dimerisationsprodukte von ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren wie Oelsäure), alkylierte Malon- und Bernsteinsäuren wie Octadecylbernsteinsäure.

[0031] Als cycloaliphatische Dicarbonsäuren kommen in Frage: 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3- und 1,4-(Dicarboxylmethyl)-cyclohexan, 4,4'-Dicyclohexyldicarbonsäure.

[0032] Als geeignete aromatische Dicarbonsäuren kommen in Frage: Insbesondere Terephthalsäure, Isophthalsäure, o-Phthalsäure, sowie 1,3-, 1,4-, 2,6- oder 2,7-Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'-Diphenylsulfondicarbonsäure, 4,4'-Benzophenondicarbonsäure, 1,1,3-Trimethyl-5-carboxyl-3-(p-carboxylphenyl)-indan, 4,4'-Diphenyletherdicarbonsäure, Bis-p-(carboxylphenyl)-methan oder Bis-p-(carboxylphenyl)-ethan.

[0033] Bevorzugt sind die aromatischen Dicarbonsäuren, unter ihnen besonders Terephthalsäure, Isophthalsäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure.

[0034] Weitere geeignete Dicarbonsäuren sind jene, die -CO-NH-Gruppen enthalten; sie sind in der DE-A 24 14 349 beschrieben. Auch Dicarbonsäuren, die N-heterocyclische Ringe enthalten, sind geeignet, z. B. solche, die sich von carboxylalkylierten, carboxylphenylierten oder carboxybenzylierten Monoamin-s-triazindicarbonsäuren (vgl. DE-A 21 21 184 und 25 33 675), Mono- oder Bishydantoinen, gegebenenfalls halogenierten Benzimidazolen oder Parabansäure ableiten. Die Carboxyalkylgruppen kann hierbei 3 bis 20 C-Atome enthalten.

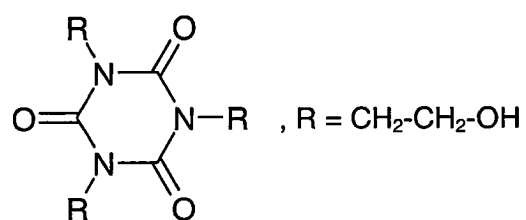
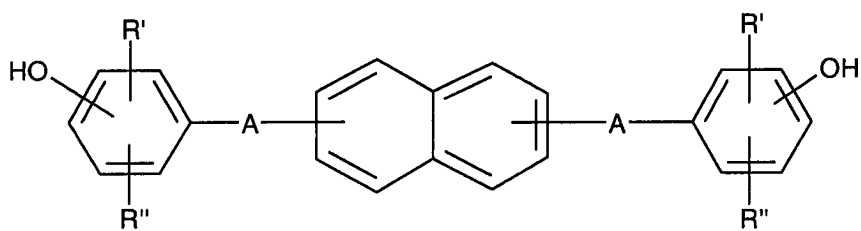
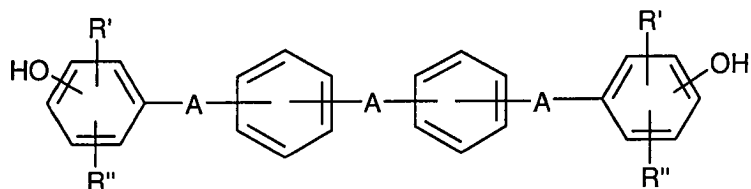
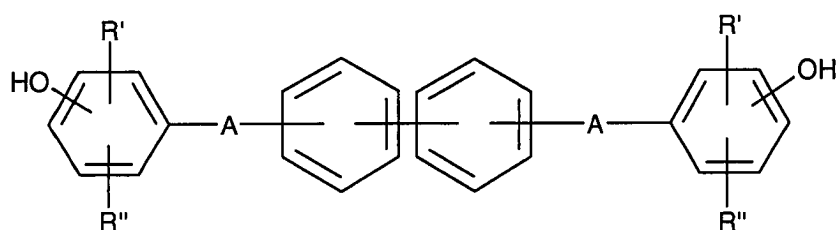
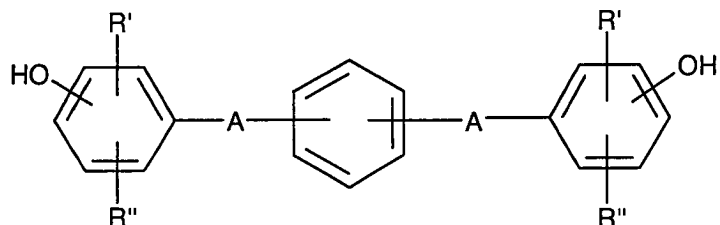
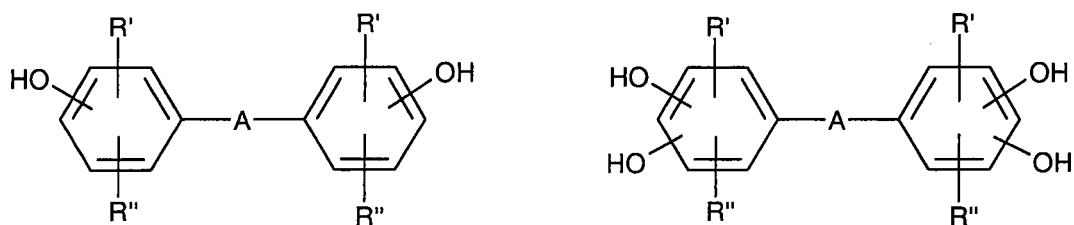
[0035] Geeignete aliphatische Dirole sind die linearen und verzweigten aliphatischen Glykole, besonders die mit 2 bis 12, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül, z. B.: Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 1,3-, 2,3- oder 1,4-Butandiol, Pentylglykol, Neopentylglykol, 1,6-Nexandiol, 1,12-Dodecandiol. Ein geeignetes cycloaliphatisches Diol ist z. B. 1,4-Dihydroxycyclohexan. Weitere geeignete aliphatische Dirole sind z. B. 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, aromatisch-aliphatische Dirole wie p-Xylylenglykol oder 2,5-Dichlor-p-xylylenglykol, 2,2-(β -Hydroxyethoxyphenyl)-propan sowie Polyoxyalkylenglykole wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Die Alkylendirole sind bevorzugt linear und enthalten insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatome.

[0036] Bevorzugte Dirole sind die Alkylendirole, 1,4-Dihydroxycyclohexan und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan. Insbesondere bevorzugt sind Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, sowie 1,2- und 1,3-Propylenglykol.

[0037] Weitere geeignete aliphatische Dirole sind die β -hydroxyalkylierten, besonders β -hydroxyethylierten Bisphenole wie 2,2-Bis[4'-(β -hydroxyethoxy)-phenyl]-propan. Weitere Bisphenole sind später genannt.

[0038] Eine weitere Gruppe von geeigneten aliphatischen Diolen sind die in den deutschen Offenlegungsschriften 1812003, 2342432, 2342372 und 2453326 beschriebenen heterocyclischen Dirole. Beispiele sind: N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-5,5-dimethyl-hydantoin, N,N'-Bis-(β -hydroxypropyl)-5,5-dimethyl-hydantoin, Methylen-bis-[N-(β -hydroxyethyl)-5-methyl-5-ethylhydantoin], Methylen-bis-[N-(β -hydroxyethyl)-5,5-dimethylhydantoin], N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-benzimidazol, N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-(tetrachlor)-benzimidazol oder N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-(tetrabrom)-benzimidazol.

[0039] Als aromatische Dirole kommen einkernige Diphenole in Betracht und besonders zweikernige, die an jedem aromatischen Kern eine Hydroxylgruppe tragen. Unter aromatisch werden bevorzugt kohlenwasserstoffaromatische Reste wie z. B. Phenylen oder Naphthylen verstanden. Neben z. B. Hydrochinon, Resorcin oder 1,5-, 2,6- und 2,7-Dihydroxynaphthalin sind besonders die Bisphenole zu nennen, die durch die folgenden Formeln dargestellt werden können:



, R = CH₂-CH₂-OH

[0040] Die Hydroxylgruppen können sich in m-Stellung, besonders aber in p-Stellung befinden, R' und R'' können in diesen Formeln Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Halogen wie Chlor oder Brom und insbesondere Wasserstoffatome bedeuten. A kann für eine direkte Bindung stehen, oder -O-, -S-, -(O)S(O)-, -C(O)-, -P(O)(C₁-C₂₀-Al-

kyl)-, gegebenenfalls substituiertes Alkyliden, Cycloalkyliden oder Alkylen bedeuten.

[0041] Beispiele für gegebenenfalls substituiertes Alkyliden sind: Ethyliden, 1,1- oder 2,2-Propyliden, 2,2-Butyliden, 1,1-Isobutyliden, Pentyliden, Hexyliden, Heptyliden, Octyliden, Dichlorethyliden, Trichlorethyliden.

[0042] Beispiele für gegebenenfalls substituiertes Alkylen sind Methylen, Ethylen, Phenylmethylen, Diphenylmethylen, Methylphenylmethylen. Beispiele für Cycloalkyliden sind Cyclopentyliden, Cyclohexyliden, Cycloheptyliden und Cyclooctyliden.

[0043] Beispiele für Bisphenole sind: Bis(p-hydroxyphenyl)-ether oder -thioether, Bis(p-hydroxyphenyl)-sulfon, Bis(p-hydroxyphenyl)-methan, Bis(4-hydroxyphenyl)-2,2'-biphenyl, Phenylhydrochinon, 1,2-Bis(p-hydroxyphenyl)-ethan, 1-Phenyl-bis(p-hydroxyphenyl)-methan, Diphenyl-bis(p-hydroxyphenyl)-methan, Diphenyl-bis(p-hydroxyphenyl)-ethan, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzol, 2,2-Bis(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)-propan, 1,1- oder 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)-hexafluorpropan, 1,1-Dichlor- oder 1,1,1-Trichlor-2,2-bis(p-hydroxyphenyl)-ethan, 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)-cyclopentan und besonders 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A) und 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)-cyclohexan (Bisphenol-C).

[0044] Geeignete Polyester von Hydroxycarbonsäuren sind z. B. Polycaprolacton, Polypivalolacton oder die Polyester von 4-Hydroxycyclohexancarbonsäure, 2-Hydroxy-6 naphthalincarbonsäure oder 4-Hydroxybenzoesäure.

[0045] Weiterhin sind auch Polymere, die überwiegend Esterbindungen, aber auch andere Bindungen enthalten können, geeignet, wie z. B. Polyesteramide oder Polyesterimide.

[0046] Polyester mit aromatischen Dicarbonsäuren haben die grösste Bedeutung erlangt, insbesondere die Polyalkylenterephthalate. Bevorzugt sind daher erfindungsgemässe Formmassen, in denen der Polyester aus mindestens 30 Mol%, bevorzugt mindestens 40 Mol%, aromatische Dicarbonsäuren und zu mindestens 30 Mol%, vorzugsweise mindestens 40 Mol%, aus Alkylendiolen mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen aufgebaut ist, bezogen auf den Polyester.

[0047] Insbesondere ist in diesem Fall das Alkylendiol linear und enthält 2 bis 6 C-Atome, wie z. B. Ethylen-, Tri-, Tetra- oder Hexamethylenglykol und die aromatische Dicarbonsäure Terephthal- und/oder Isophthalsäure.

[0048] Besonders geeignete Polyester sind PET, PBT, PEN, PTT und entsprechende Copolymere, wobei PET und seine Copolymeren speziell bevorzugt sind. Besondere Bedeutung erlangt das Verfahren ausserdem bei PET-Recyclaten, die beispielsweise aus Flaschensammlungen wie z. B. aus Sammlungen der Getränkeindustrie gewonnen werden. Diese Materialien bestehen vorzugsweise aus Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und/oder Isophthalsäure in Kombination mit Ethylenglykol und/oder 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan.

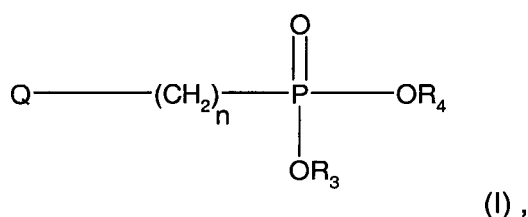
[0049] Als Polyester-Blends sind besonders solche mit Polycarbonat zu nennen.

[0050] Unter Polycarbonat (PC) ist sowohl Neu-Polycarbonat wie auch Polycarbonat-Recyclat zu verstehen. PC wird beispielsweise aus Bisphenol A und Phosgen bzw. einem Phosgen-Analogen wie Trichloromethylchloroformat, Triphosgen oder Diphenylcarbonat durch Kondensation im letzten Falle in der Regel unter Zugabe eines geeigneten Umesterungskatalysators wie z. B. eines Borhydrids, eines Amins wie 2-Methylimidazol oder eines quaternären Ammoniumsalzes erhalten; neben Bisphenol A können zusätzlich auch noch andere Bisphenol-Komponenten verwendet werden, auch können im Benzolkern halogenierte Monomere eingesetzt werden. Als besonders geeignete Bisphenol-Komponenten sind zu erwähnen: 2,2-Bis(4'-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,4'-Dihydroxydiphenylmethan, Bis(2-hydroxyphenyl)-methan, Bis(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis(4-hydroxy-5-propylphenyl)-methan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)-ethan, Bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexylmethan, 2,2-Bis(4'-hydroxyphenyl)-1-phenylpropan, 2,2-Bis(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(3',5'-dibromo-4'-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(3',5'-dichloro-4'-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)-cyclododecan, 1,1-Bis(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)-cyclododecan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)-3,3,5-tetramethylcyclohexan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclopentan sowie die weiter oben angegebenen Bisphenole. Weiterhin können die Polycarbonate auch durch geeignete Mengen von mehr als difunktionellen Monomeren verzweigt vorliegen (Beispiele wie weiter oben für die Polyester angegeben).

[0051] Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Polyester-Copolymere oder Blends werden in üblicher Art und Weise aus den Ausgangspolymeren hergestellt. Bevorzugt sind als Polyester-Komponente PET, PBT und als PC-Komponente ein PC auf Bisphenol-A-Basis. Das Verhältnis Polyester zu PC ist bevorzugt 95 : 5 bis 5 : 95, wobei ein Verhältnis, bei dem eine Komponente mindestens 75% ausmacht, besonders bevorzugt ist.

[0052] Besondere Bedeutung erlangt die Erfindung bei Polyester-Recyclaten, wie sie bei Produktionsabfällen, Wertstoffsammlungen oder durch sogenannte Rücknahmeverpflichtungen z. B. bei der Automobilindustrie oder im Elektrobereich gewonnen werden. Die Polykondensat-Recyclate sind dabei in vielfältiger Weise thermisch und/oder hydrolytisch geschädigt. Ausserdem können diese Recyclate auch in untergeordneten Mengen Beimischungen von Kunststoffen anderer Struktur wie beispielsweise Polyolefine, Polyurethane, ABS oder PVC enthalten. Ausserdem können diese Recyclate auch Beimischungen durch übliche Verunreinigungen wie z. B. Reste von Farbstoffen, Klebstoffen, Kontaktmedien oder Lacken, Metallspuren, Wasserspuren, Spuren von Betriebsmitteln oder anorganische Salze aufweisen.

[0053] Bevorzugt sind Phosphonate der Formel I



worin

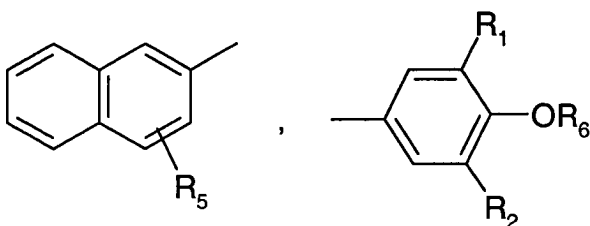
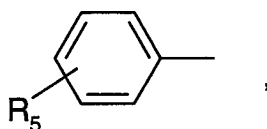
R_3 H, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet, R_4 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; oder M^{+}/r darstellt,

M^{+} ein r-wertiges Metallkation oder das Ammoniumion ist,

n 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet, und

r 1, 2, 3 oder 4 darstellt;

Q Wasserstoff, $-X-C(O)-OR_7$, oder einen Rest



bedeutet,

R_1 iso-Propyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl bedeutet,

R_2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl darstellt,

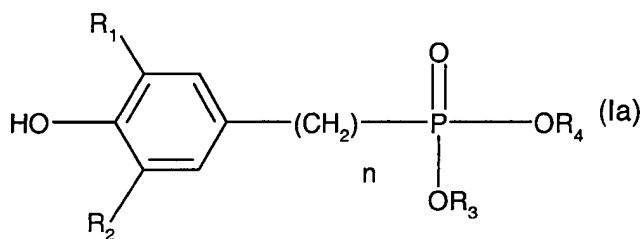
R_5 , H, C_1 - C_{18} -Alkyl, OH, Halogen oder C_3 - C_7 -Cycloalkyl ist;

R_6 H, Methyl, Trimethylsilyl, Benzyl, Phenyl, Sulfonyl oder C_1 - C_{18} -Alkyl ist;

R_7 H, C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_3 - C_7 -Cycloalkyl ist; und

X Phenylen, mit C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Phenylen oder Cyclohexylen bedeutet.

[0054] Weitere geeignete Phosphonate sind nachstehend aufgeführt.



worin

R_1 H, iso-Propyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder mit 1–3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl bedeutet,

R_2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclohexyl oder mit 1–3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes

R_3 C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet,

R_4 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; oder M^{r+} darstellt,

M^{r+} ein r-wertiges Metallkation ist,

n 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet, und

r 1, 2, 3 oder 4 darstellt.

[0057] Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

[0058] Bedeuten Substituenten Alkyl mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, so kommen hierfür die Reste wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Octyl, Stearyl sowie entsprechende verzweigte Isomere in Frage, bevorzugt sind C_2 - C_4 -Alkyl.

[0059] Durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen enthält, bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Methyl-6-ethylphenyl, 4-tert-butylphenyl, 2-Ethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 1-Methylnaphthyl, 2-Methylnaphthyl, 4-Methylnaphthyl, 1,6-Dimethylnaphthyl oder 4-tert-Butylnaphthyl.

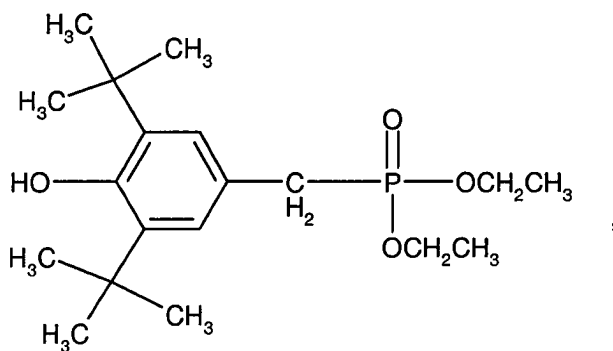
[0060] Durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen-Reste enthält, bedeutet beispielsweise Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl oder tert-Butylcyclohexyl.

[0061] Ein ein-, zwei-, drei- oder vier-wertiges Metallkation ist vorzugsweise ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Schwermetall- oder Aluminium-Kation, beispielsweise Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} , Zn^{++} , Al^{+++} , oder Ti^{++++} . Speziell bevorzugt ist Ca^{++} .

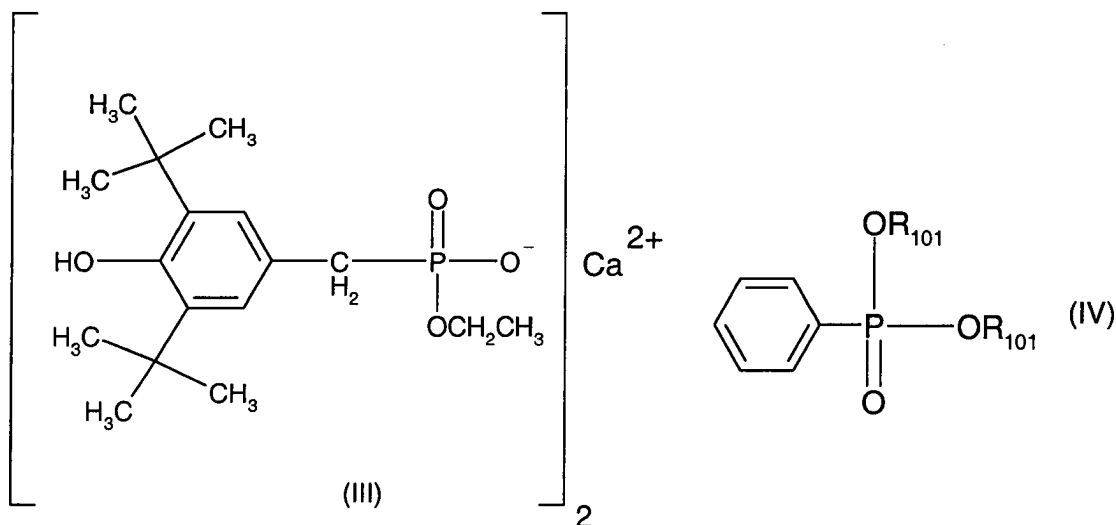
[0062] Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen, welche mindestens eine tert-Butylgruppe als Rest R_1 oder R_2 aufweisen. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen worin R_1 und R_2 gleichzeitig tert-Butyl bedeutet.

[0063] Bevorzugt bedeutet n 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt 1.

[0064] Ganz besonders bevorzugte sterisch gehinderte Aryl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester sind die Verbindungen der Formel II, III, IV, V und VI

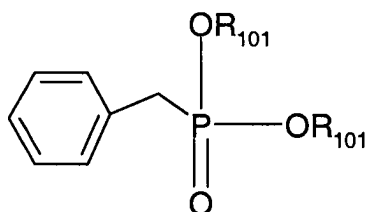


(II)

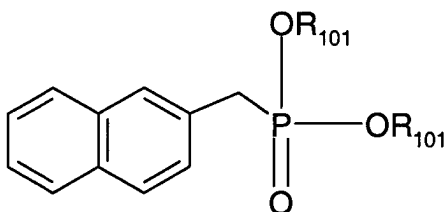


(III)

(IV)



(V),



(VI),

worin die R_{101} unabhängig voneinander Wasserstoff, Ethyl, Phenyl oder M^{r+} bedeuten. Bedeutungen für M^{r+} sind bereits vorstehend angegeben

[0065] Die Verbindungen II, III, IV, V und VI sind teilweise im Handel erhältlich oder nach Standardverfahren herstellbar.

[0066] Bezogen auf 100 Teile Polykondensat werden bevorzugt 0,01 bis 5 Teile, besonders bevorzugt 0,02 bis 2 Teile, insbesondere 0,05 bis 1 Teil Phosphonat eingesetzt.

[0067] Zusätzlich zu den erfindungsgemässen Phosphonaten können weitere Stabilisatoren dem Polyester zugegeben werden. Diese weiteren Stabilisatoren sind dem Fachmann allgemein bekannt und werden je nach spezifischer Anforderung an das Endprodukt gewählt. Insbesondere können optische Aufheller, Lichtschutzmittel oder auch Antioxidantien zugesetzt werden ("Plastics Additives Handbook", Ed. R. Gächter and H. Müller, Hanser Verlag, 3. Aufl., 1990; insbesondere S. 88/89, 92/94, 251/252 und 258/259). Ebenso möglich ist die Zugabe von weiteren Zusatzstoffen, wie beispielsweise Gleitmittel, Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Füllstoffe oder Verstärkungsstoffe wie z. B. Glasfasern, Flammschutzmittel, Antistatica sowie insbesondere bei PET/PC, PBT/PC-Recyclaten Zusatzstoffe, die die Umesterung während der Verarbeitung verhindern.

[0068] Als besonders geeignet sind dabei zu erwähnen:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol,

2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie z. B. 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphe-nyl-stearat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Tocopherole, z. B. α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Mischungen davon (Vitamin E).

1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

1.6. Alkyliden-Bisphenole, z. B. 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphe-nyl)-butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphe-nyl)-4-n-dodecylmercapto-butan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.

1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-mercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithio-terephthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.

1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, z. B. Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

1.9. Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.

1.10. Triazinverbindungen, z. B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

1.11. Acylaminophenole, z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.12. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.13. Ester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pen-

taerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.14. Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.15. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.16. Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazid, N,N'-Bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]-propionyloxy)ethyl]oxamid (Naugard®XL-1 der Firma Uniroyal).

1.17. Ascorbinsäure (Vitamin C).

1.18. Aminische Antioxidantien, wie z. B. N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z. B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di-(4-methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyl-phenothiazinen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-hexamethylendiamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isoctyloxy-carbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300;

[R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]₂ mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl; 2-[2'-Hydroxy-3'-(α,α -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-benzotriazol; 2-[2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α -dimethylbenzyl)-phenyl]-benzotriazol.

- 2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.
- 2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoensäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoensäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoensäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoensäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoensäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.
- 2.4. Acrylate, wie z. B. α -Cyan- β , β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.
- 2.5. Nickelverbindungen, wie z. B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1 : 1- oder der 1 : 2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.
- 2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, lineare oder cyclische Kondensationsprodukte aus N,N'-Bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, lineare oder cyclische Kondensationsprodukte aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan und 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decan, Umsetzungsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decan und Epichlorhydrin, 1,1-Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)oxycarbonyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethen, N,N'-Bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin, Diester der 4-Methoxy-methylen-malonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxy-piperidin, Poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]-siloxan, Reaktionsprodukt aus Maleinsäureanhydrid- α -olefin-copolymer und 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin.
- 2.7. Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.
- 2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphe-

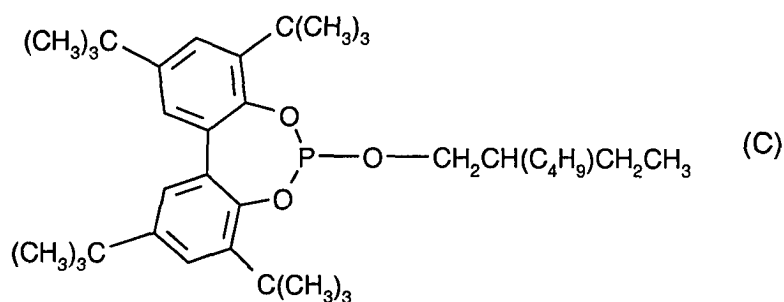
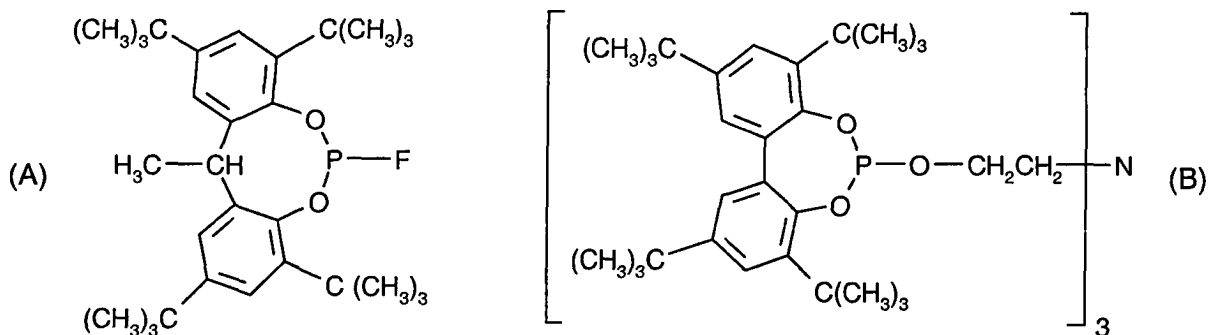
nyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]phenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

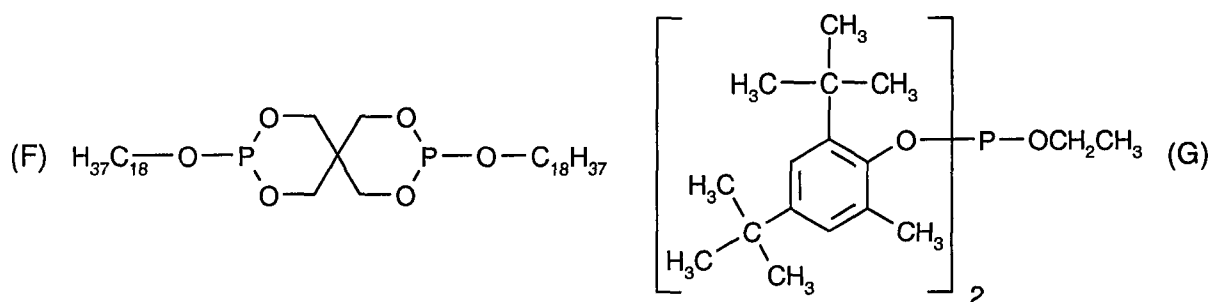
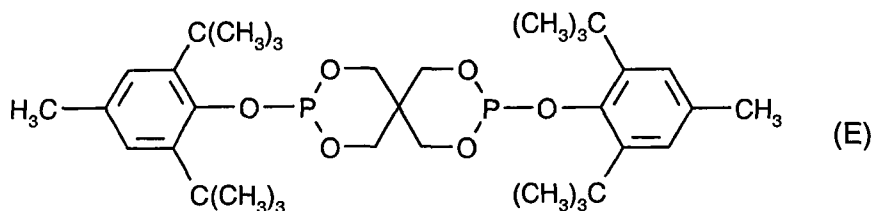
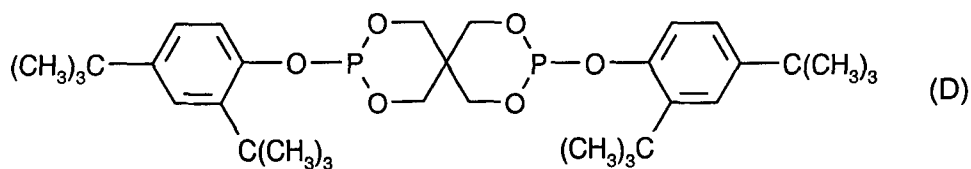
3. Metalldesaktivatoren, wie z. B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamin-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.

4. Phosphite, Phosphocine und Phosphonite, wie z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyl-dialkylphosphite, Tris(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecylloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearylsorbit-triphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 2,2',2''-Nitrilo-[triethyl-tris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)-phosphit], 2-Ethylhexyl-(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)-phosphit, 5-Butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenoxy)-1,3,2-dioxaphosphiran.

Besonders bevorzugt werden die folgenden Phosphite verwendet:

Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit (Irgafos®168, Ciba-Geigy), Tris(nonylphenyl)-phosphit,





5. Hydroxylamine wie z. B. N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin aus hydrierten Talgfettaminen.

6. Nitron wie z. B. N-Benzyl-alpha-phenyl-nitron, N-Ethyl-alpha-methyl-nitron, N-Octyl-alpha-heptyl-nitron, N-Lauryl-alpha-undecyl-nitron, N-Tetradecyl-alpha-tridecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Heptadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-hexadecyl-nitron, Nitron abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylaminen hergestellt aus hydrierten Talgfettaminen.

7. Thiosynergisten wie z. B. Thiodipropionsäure-di-laurylester oder Thiodipropionsäure-di-stearylester.

8. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z. B. Ester der β -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis(β -dodecylmercapto)-propionat.

9. Basische Co-Stabilisatoren, wie z. B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinkbrenzcatechinat.

10. Nukleierungsmittel, wie z. B. anorganische Stoffe wie z. B. Talk, Metalloxide wie Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate von vorzugsweise Erdalkalimetallen; organische Verbindungen wie Mono- oder Polycarbonsäuren sowie ihre Salze wie z. B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; polymere Verbindungen wie z. B. ionische Copolymerisate ("Ionomere"). Besonders bevorzugt sind 1,3:2,4-Bis(3',4'-dimethylbenzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-Di(paramethylidibenzyliden)sorbitol, und 1,3:2,4-Di(benzyliden)sorbitol.

11. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z. B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Glaskugeln, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Russ, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern anderer Naturprodukte, synthetische Fasern.

12. Sonstige Zusätze, wie z. B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Verlaufshilfsmittel, Optische Aufheller, Flammschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

13. Benzofuranone bzw. Indolinone, wie z. B. in U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312, U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-43 16 611; DE-A-43 16 622; DE-A-43 16 876; EP-A-0589839 oder EP-A-0591102 beschrieben, oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hy-

droxyethoxy]phenyl)-benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on.

14. Optische Aufheller, wie sie zum Beispiel in "Plastics Additives Handbook", Ed. R. Gächter and H. Müller, Hanser Verlag, 3. Aufl., 1990, Seiten 775–789 aufgeführt sind.

[0069] Bevorzugt sind dabei Lichtschutzmittel aus den Klassen 2.1, 2.5 und 2.7 wie beispielsweise Lichtschutzmittel vom Typ Chimassorb 944, Chimassorb 119, Tinuvin 234, Tinuvin 312, Tinuvin 622 oder Tinuvin 770. Weiterhin bevorzugt sind aromatische Phosphite oder Phosphonite.

[0070] Die Phosphonate können für die Zugabe als Flüssigkeit, Pulver, Granulat oder in kompakter Form oder auch auf einem Trägermaterial, wie Kieselgel oder zusammen mit einem Polymerpulver oder Wachs, wie einem Polyethylenwachs, vorliegen.

[0071] Zu je 100 Teilen Polyester gibt man vorzugsweise 0,01 bis 5 Teile Phosphonat. Die Menge richtet sich dabei nach dem Ausgangsmolekulargewicht des Polymeren und nach dem gewünschten Endmolekulargewicht. So wird man bei einem stark geschädigten Polykondensat, d. h. mit einem niedrigen Molekulargewicht, bevorzugt grössere Mengen einsetzen. Ist dagegen nur eine geringe Molekulargewichtserhöhung gewünscht, so wird das Phosphonat in niedriger Konzentration eingesetzt.

[0072] Weiterhin ist es möglich, das Endmolekulargewicht über die Verfahrensbedingungen wie zum Beispiel die Reaktionszeit, die Temperatur und insbesondere die Entgasung zu steuern.

[0073] Handelt es sich bei dem Polyester um ein Recyclat, so kann es auch mit Neumaterial zusammen eingesetzt werden. Eine Stabilisierung/Molekulargewichtsaufbau kann dabei unabhängig voneinander erfolgen.

[0074] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Polykondensate erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0075] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher. Teile und Prozents beziehen sich, wie auch in der übrigen Beschreibung, auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Beispiele 1–5: Eine Entgasungszone

[0076] Die in Tabelle 1 angegebenen Polyethylenterephthalate werden ohne Vortrocknung mit Phosphonat 1 bzw. Phosphonat 2 versetzt und unter Schmelzentgasung verarbeitet. Verarbeitungsbedingungen: Doppelschneckenextruder ZSK 30 der Fa. Werner & Pfleiderer, dichtkämmernd und gleichlaufend. Scheckendurchmesser 30 mm, Verfahrenslänge 37D. Einteilung der Schnecke in eine Einzugszone von 3D, eine Aufschmelzzone von 12D, eine Entgasungszone von 18D und eine Austragszone von 4D Länge. Durchsatz 5 kg/Std bei einer Schneckendrehzahl von 150 U/Min und konstanter Temperatur von 270°C. Der Entgasungsdruck beträgt 40 mbar.

[0077] Die Ergebnisse sind in der Tabelle dargestellt. Die Molekulargewichte wurden über Gelpermeationschromatographie relativ zu einem Polystyrol-Standard bestimmt.

Tabelle 1

Nr.	Material	M _w vor der Extrusion	Zusatz (%)	M _w nach der Extrusion	% Erhöhung
1	PET T86 (Hoechst)	58 000	0,2 Phosphonat 1	62 000	7
2	PET T86 (Hoechst)	58 000	0,5 Phosphonat 1	64 000	10
3	Recycling Mahlgut (REKO)	50 000	0,2 Phosphonat 2	58 000	16
4	Recycling Mahlgut (REKO)	50 000	0,5 Phosphonat 1	71 000	42
5	PET T78 (Hoechst)	54 000	0,2 Phosphonat 1	60 000	11
Vergl. 1*	PET T86 (Hoechst)	58 000	0,2 Phosphonat 1	36 000	-

*Der Vergleichsversuch wird ohne Entgasung unter sonst identischen Bedingungen durchgeführt.

Phosphonat 1 Diethyl(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonat

Phosphonat 2 Calcium bis(monoethyl(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonat

Beispiele 6–17: Eine Entgasungszone

[0078] Die Polyester und Additive (Tabelle 2) werden separat gravimetrisch in den Extruder eindosiert. Die Polyestermuster werden ohne Vortrocknung eingesetzt.

[0079] Die Versuche werden wie in den Beispielen 1–5 mit einem dichtkämmdenden, gleichlaufenden Doppelschneckenextruder ZSK30 (Werner & Pfleiderer) durchgeführt.

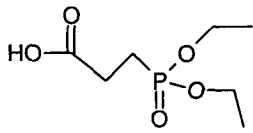
Verarbeitungsbedingungen

Verarbeitungstemperatur:	270°C
Schneckendurchmesser:	30 mm
Verfahrenslänge:	41D
Einzugszone:	8D
Aufschmelzzone:	7D
Rückförderung:	1D
Entgasungszone:	21D
Austragszone:	4D
Durchsatz:	5 kg/h
Drehzahl:	150 U/m
Entgasungsdruck:	siehe Tabelle 2

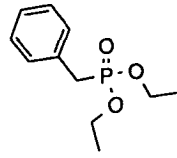
[0080] Der Einfluß auf das Molekulargewicht wird durch die Bestimmung des MFR (melt flow rate) Wertes nach ISO 1133 an vorgetrocknetem Granulat (> 12 h bei 80°C unter Vakuum) bestimmt. Ein niedrigerer MFR Wert entspricht einem höheren Molekulargewicht.

[0081] Die Einzelwerte sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

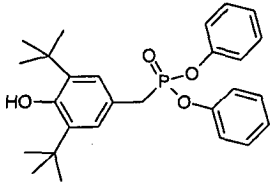
[0082] Es werden die Phosphonate 1, 3, 4 und 5 eingesetzt.



Phosphonat 3



Phosphonat 4



Phosphonat 5

Tabelle 2

	Polyester	Zusatz	Vakuum [mbar]	MFR (260/1.2)
Vergleich 2	PET T86 (Hoechst)	ohne	1013	46,9
Vergleich 3	PET T86 (Hoechst)	ohne	< 5	25,2
Beispiel 6	PET T86 (Hoechst)	0.20 % Phosphonat 1	150	21,6
Vergleich 4	PET 5011 Eastman	ohne	< 5	33,7
Beispiel 7	PET 5011 Eastman	0.20 % Phosphonat 1	< 5	29,1
Vergleich 5	PET DN004 Eastman DMT Prozeß	ohne	220	18,7
Beispiel 8	PET DN004 Eastman DMT Prozeß	0.20 % Phosphonat 1	240	11,8
Vergleich 6	PET RT48 (Hoechst) PTA Prozeß	ohne	< 5	37,9
Beispiel 9	PET RT48 (Hoechst) PTA Prozeß	0.05 % Phosphonat 1	< 5	33,4
Beispiel 10	PET RT48 (Hoechst) PTA Prozeß	0.20 % Phosphonat 3	< 5	36,5
Beispiel 11	PET RT48 (Hoechst) PTA Prozeß	0.20 % Phosphonat 4	< 5	27,7
Beispiel 12	PET RT48 (Hoechst) PTA Prozeß	0.20 % Phosphonat 5	< 5	26,8

Patentansprüche

1. Verfahren zur Molekulargewichtserhöhung von Polyestern Copolyestern oder Polyester-Blends durch Zusatz eines oder mehrerer Phosphonate im Verarbeitungsgerät und Aufschmelzen des Gemisches über den Schmelzpunkt, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verarbeitungsgerät ein Einschneckenextruder, Doppelschneckenextruder, Planetenwalzenextruder, Ringextruder oder Kokneiter mit mindestens einer Entgasungszone ist, an welche ein Unterdruck angelegt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Unterdruck an die Entgasungszone von weniger als 250 mbar angelegt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verarbeitungsgerät ein dichtkämmernder ineinandergreifender Doppelschneckenextruder mit gleichsinnig drehenden Schnecken und mit einer Einzugszone, einer Aufschmelzzone, mindestens einer Entgasungszone und einer Austragszone ist, wobei die Entgasungszone von der Aufschmelzzone oder von einer weiteren Entgasungszone durch einen Schmelzpfropf getrennt ist.

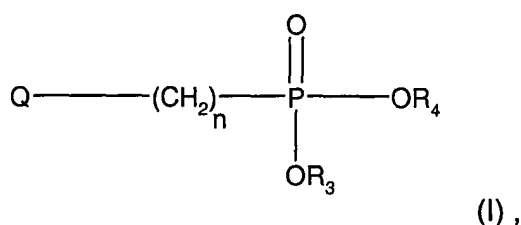
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 1–4 Entgasungszonen vorhanden sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrenslänge 1 bis 60 Schnecken-durchmesser beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecken von 25 bis 1200 Umdrehungen pro Minute ausgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die maximale Massentemperatur der Schmelze 180° bis 320°C beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Phosphonate der Formel I



worin

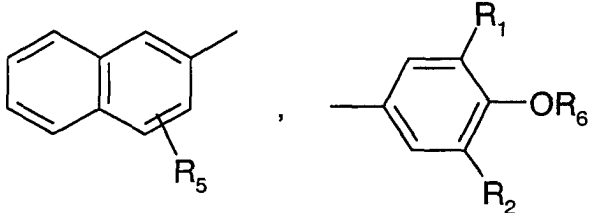
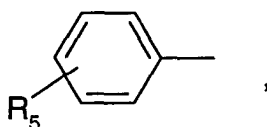
R_3 H, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet, R_4 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; oder M^{r+} darstellt,

M^{r+} ein r-wertiges Metallkation oder das Ammoniumion ist,

n 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet, und

r 1, 2, 3 oder 4 darstellt;

Q Wasserstoff, $-X-C(O)-OR_7$, oder einen Rest



bedeutet,

R_1 iso-Propyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder mit 1–3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl bedeutet,

R_2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclohexyl oder mit 1–3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl darstellt,

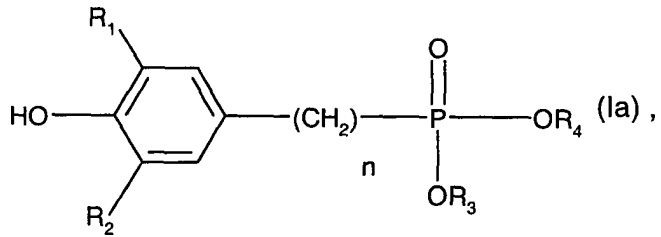
R_5 , H, C_1 - C_{18} -Alkyl, OH, Halogen oder C_3 - C_7 -Cycloalkyl ist;

R_6 H, Methyl, Trimethylsilyl, Benzyl, Phenyl, Sulfonyl oder C_1 - C_{18} -Alkyl ist;

R_7 H, C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_3 - C_7 -Cycloalkyl ist; und

X Phenylen, mit C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Phenylen oder Cyclohexylen bedeutet; verwendet werden.

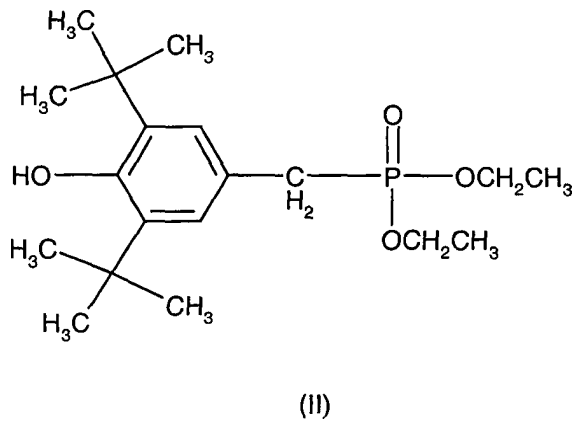
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel Ia

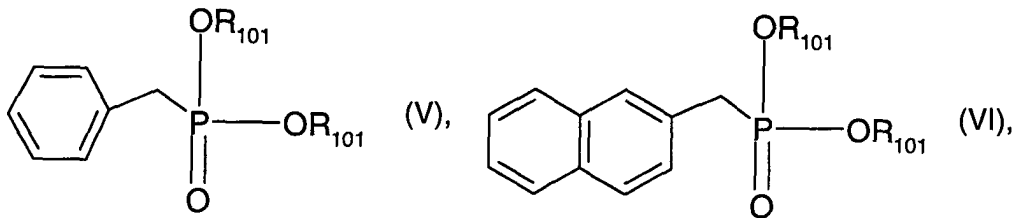
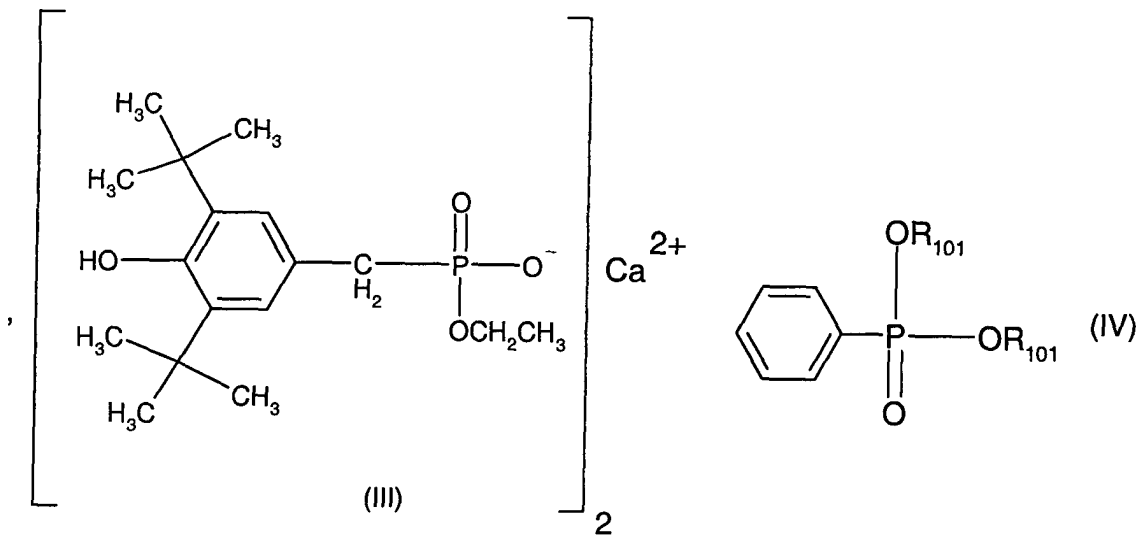


worin

R_1 H, iso-Propyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder mit 1–3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl bedeutet,
 R_2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclohexyl oder mit 1–3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiertes
 R_3 C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet,
 R_4 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; oder M^{r+} darstellt,
 M^{r+} ein r-wertiges Metallkation ist,
 n 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet, und
 r 1, 2, 3 oder 4 darstellt;
 verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel II, III, IV, V oder VI verwendet werden





worin R_{101} unabhängig voneinander Wasserstoff oder M^{+}/r bedeutet.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass pro 100 Teile Polykondensat 0,01 bis 5 Teile Phosphonat eingesetzt werden.

12. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester ein PET, PBT, PEN, PTT oder ein entsprechender Copolyester oder ein Recyclat dieser Polymeren/Copolymeren ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen