



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 20 584 T2 2009.06.04

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 572 796 B1

(51) Int Cl.⁸: **C08K 5/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 20 584.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/39314**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 814 704.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/060990**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.12.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **22.07.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.09.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.04.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.06.2009**

(30) Unionspriorität:

435584 P	20.12.2002	US
706669	12.11.2003	US

(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

(73) Patentinhaber:

Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(72) Erfinder:

STRAND, Marc Alan, Kingsport, TN 37664, US; PINER, Rodney Layne, Kingsport, TN 37664, US

(74) Vertreter:

WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und Rechtsanwälte, 81541 München

(54) Bezeichnung: **FLAMMWIDRIGE POLYESTERZUSAMMENSETZUNGEN FÜR DAS KALANDRIEREN**

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 eingelebt, 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**QUERVERWEISE AUF VERWANDTE ANWENDUNGEN**

[0001] Diese Anmeldung beansprucht den Nutzen der vorläufigen US-Anmeldungs-Serien-Nr. 60/435 584, eingereicht am 20. Dezember 2002.

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

[0002] Diese Erfindung betrifft Polyesterzusammensetzungen zum Kalandrieren und insbesondere flammenwidrige Polyesterzusammensetzungen zum Kalandrieren. Die Erfindung betrifft weiter Kalandrierungsverfahren für flammenwidrige Polyesterzusammensetzungen zur Herstellung einer Flammenhemmstofffolie oder -tafel, sowie die flammenwidrige Polyesterfolie oder -tafel, die durch solche Kalandrierungsverfahren hergestellt wird.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0003] Das Kalandrieren ist ein wirtschaftliches und hoch effizientes Mittel zur Herstellung einer Folie und Tafel aus Kunststoffen, wie weich gemachtem und starrem Poly(vinylchlorid), abgekürzt hierin als "PVC", und von Polypropylenzusammensetzungen. Die Folie und Tafel haben in der Regel eine Dicke im Bereich von 2 mil (0,05 mm) bis 80 mil (2,0 mm). Kalandrierte PVC-Folie oder -Tafel werden leicht zu verschiedenen Formen warmgeformt und können in einem weiten Anwendungsbereich, einschließlich Verpackung, Pool-Auskleidungen bzw. -Verkleidungen, Polygraphie, Transaktions- bzw. Bewegungskarten, Sicherheitskarten, Furniere, Wandbeläge, Buchbindungen, Aktendeckel, Fußbodenfliesen und Produkten, die in einem Sekundärbetrieb bedruckt, dekoriert oder laminiert werden, verwendet werden. Eine weitere Erläuterung zu Polypropylenharzzusammensetzungen, die in Kalandrierverfahren verwendet werden, ist in der japanischen Anmeldung Nr. Hei 7-197 213 und der europäischen Patentanmeldung Nr. 0 744 439 A1 zu finden.

[0004] Demgegenüber beinhaltet die herkömmliche Verarbeitung von Polyester zu einer Folie oder Tafel das Extrudieren einer Polyesterschmelze durch einen Verteiler bzw. Manifold einer Flachdüse. Eine manuelle oder automatische Düsenlippeneinstellung wird zur Regulierung der Dicke über eine Materialbahn angewandt. Wassergekühlte Kühlwalzen werden zum Löschen der geschmolzenen Bahn eingesetzt und verleihen ein glattes Oberflächenfinish. Obwohl Extrusionsverfahren eine Folie und Tafel von exzellenter Qualität produzieren, besitzen Extrusionsverfahren nicht den Durchsatz und die wirtschaftlichen Vorteile von Kalandrierverfahren.

[0005] PVC-Zusammensetzungen sind bei weitem das größte Segment des Geschäfts mit kalandrierter Folie und Tafel. Kleine Mengen von anderen thermoplastischen Polymeren, wie zum Beispiel thermoplastische Kautschuke, bestimmte Polyurethane, mit Talk gefülltes Polypropylen, Acrylnitril/Butadien/Styrol-Terpolymere (ABS-Harze) und chloriertes Polyethylen, werden manchmal durch Kalandrierverfahren verarbeitet. Demgegenüber sind Polyesterpolymere, wie zum Beispiel Poly(ethylenterephthalat), abgekürzt hierin als "PET", oder Poly(1,4-butylenterephthalat), abgekürzt als "PBT", nur schwer erfolgreich zu kalandrieren. Zum Beispiel besitzen PET-Polymeren mit logarithmischen Viskositätszahlenwerten von 0,6 dL/g eine unzureichende Schmelzfestigkeit, um gut auf Kalandrierwalzen zu arbeiten. Ferner, wenn der Polyester den Walzen bei typischen Verarbeitungstemperaturen von 160°C bis 180°C zugeführt wird, kristallisiert das PET-Polymer und erzeugt dabei eine nicht-homogene Masse, die große Kräfte auf die Kalanderlagerelemente erzeugt, und ist für die weitere Verarbeitung unbrauchbar. Ein weiteres Problem ist die Tendenz von Polyesterpolymeren, während der Verarbeitung im geschmolzenen oder halb geschmolzenen Zustand auf an atmosphärische Feuchtigkeit ausgesetzten Walzen zu hydrolysierten. Typische PET-Polymeren haben auch die Tendenz, an den Kalandrierwalzen bei typischen Verarbeitungstemperaturen anzuhafte. Die Vermeidung dieser Schwierigkeiten erfordert häufig eine sorgfältige Auswahl der Polymereigenschaften, Additive und Verarbeitungsbedingungen. Das Kalandrieren verschiedener Polyesterzusammensetzungen ist zum Beispiel in den US-Patenten Nr. 5 998 005; 6 068 910; 6 551 688; der US-Patentanmeldungs-Serien-Nr. 10/086 905; den japanischen Patentanmeldungen-Nrn. 8-283 547; 2001-274 010; 7-278 418; 2000-243 055; 10-363-908; 2000-310 710; 2001-331 315; 11-158 358; und der Weltpatentanmeldung Nr. 02/28967 beschrieben worden.

[0006] Zahlreiche aktuelle Anmeldungen für kalandrierte Folien haben strenge Entzündbarkeitsanforderungen. Die aus Polyester hergestellten kalandrierten Folien zeigen typischerweise kein ausreichendes Flammverzögerungsvermögen, um in zahlreichen kommerziellen Anwendungen nützlich zu sein. Außerdem sind die oft mit verschiedenen Polymerzusammensetzungen verwendeten Flammenschutzmittel häufig nicht mit geschmolzenen Polyester kompatibel, sind mit dem Polyester oder den verschiedenen Additiven davon reaktiv

oder verleihen nicht den gewünschten Grad des Flammverzögerungsvermögens in geeigneten Konzentrationen.

[0007] Um eine Folie oder Tafel mit den gewünschten Flexibilitätsgraden zu erhalten, müssen polymere Materialien, wie PVC und Celluloseester, vor dem Kalandrieren weich gemacht werden. Die meisten anderen thermoplastischen Harze jedoch, wie Polyester, Polyamide und Polyolefine, enthalten typischerweise nicht einen Weichmacher, wenn sie im geschmolzenen Zustand verarbeitet werden zur Bildung von starren geformten oder extrudierten Gegenständen. Weichmacher erhöhen die Flexibilität und Weichheit von kalandrierten Polyesterfolien, verbessern die Verarbeitung des Polyesters und tragen zur Verhinderung des Anhaftens des Polyesters an den Kalandrierwalzen bei. Die Zugabe von Weichmachern jedoch erhöht allgemein den verfügbaren Kraftstoff und führt zu einer erhöhten Entflammbarkeit. Die erhöhte Entflammbarkeit von weich gemachten Polyestern schuf einen Bedarf an flammenwidrigen, weich gemachten Polyesterzusammensetzungen, die für die Herstellung einer Folie und Tafel durch Kalandrieren als einer wirtschaftlicheren Alternative zu Extrusionsverfahren geeignet sind.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Wir haben herausgefunden, dass flammenwidrige Polyesterzusammensetzungen, die zum Kalandrieren geeignet sind, aus Polyestern mit Kristallisierungs-Halbwertszeiten von mindestens 5 Minuten, einem Weichmacher, einem Flammenschutzmittel, das mit dem weich gemachten Polyester mischbar ist, und einem Abköse-Additiv hergestellt werden können. Somit stellt die vorliegende Erfindung eine flammenwidrige Polyesterzusammensetzung zum Kalandrieren bereit, umfassend:

- (a) einen Polyester mit einer Kristallisierungs-Halbwertszeit von einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer ist;
- (b) einen Weichmacher;
- (c) ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel, das mit dem Polyester, der mit dem Weichmacher weich gemacht wurde, mischbar ist; und
- (d) ein Additiv, welches wirksam ist, um ein Anhaften des Polyesters an Kalandrierwalzen zu verhindern.

[0009] Die Polyesterzusammensetzung enthält einen Polyester, welcher ein statistisches Copolymer ist, ein Additiv zur Verhinderung des Anhaftens des Polyesters an den Kalandrierwalzen und einen Weichmacher, welcher die Flexibilitäts-, Weichheits- und Verarbeitungscharakteristika vorsieht, die für die Herstellung von Polyesterfolien und -tafeln durch Kalandrieren besonders geeignet sind. Die Polyesterzusammensetzung ist auch flammenwidrig, was die daraus hergestellte Folie und Tafel für kommerzielle Anwendungen besonders erwünscht macht.

[0010] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist eine flammenwidrige Polyesterzusammensetzung zum Kalandrieren, welche Folgendes umfasst:

- (a) 50 bis 95 Gewichtsprozent eines Polyesters mit einer Schmelztemperatur von weniger als 220°C und welcher mehr als 1 Prozent Kristallinität nach dem Anlassen während 2000 Minuten bei einer Temperatur zeigt, bei welcher der Polyester eine maximale Kristallisierungsrate besitzt, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer ist;
- (b) 5 bis 50 Gew.-% eines Weichmachers, der mit dem Polyester mischbar ist, basierend auf dem Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung; und
- (c) ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel, das mit dem Polyester, der mit dem Weichmacher weich gemacht wurde, mischbar ist.

[0011] Für die letztgenannte Zusammensetzung ist das Vorhandensein von Additiv zur Verhinderung eines Anhaftens des Polyesters an den Kalandrierwalzen optional. Ferner stellt die vorliegende Erfindung Verfahren für flammenwidrige Folien oder Tafeln durch Kalandrieren der oben genannten Zusammensetzungen und für die daraus hergestellten flammenwidrigen Folien oder Tafeln bereit. Diese Folien und Tafeln besitzen ein exzellentes Aussehen, Flexibilität und Flammverzögerungsvermögen und können in vielerlei Dekorations- und Verpackungsanwendungen zum Einsatz kommen. Die Folien und Tafeln lassen sich leicht zu verschiedenen Formen für spezifische Verpackungsanwendungen sowohl für Lebensmittel- als auch Nicht-Lebensmittelprodukte warmformen. Sie können mit einer großen Vielzahl an Farben bedruckt werden und können entweder in-line oder off-line mit Geweben bzw. Stoffen oder anderen Kunststofffolien oder -tafeln laminiert werden. Einige spezifische Einsatzzwecke schließen Polygraphie, Transaktions- bzw. Bewegungskarten, Sicherheitskarten, Furniere, Wandbeläge, Buchbindungen, Aktendeckel und dergleichen ein.

AUSFÜHLICHE BESCHREIBUNG

[0012] Flammenwidrige Polyesterzusammensetzungen können mit Hilfe herkömmlicher Kalandrierverfahren zur Herstellung von flammenwidrigen Folien und Tafeln kalandriert werden. Somit stellt die vorliegende Erfindung in einer allgemeinen Ausführungsform eine flammenwidrige Polyesterzusammensetzung zum Kalandrieren bereit, welche einen Polyester mit einer Kristallisations-Halbwertszeit von einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten bereit, in welchem ein Polyester ein statistisches Copolymer ist; einen Weichmacher; ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel, das mit dem Polyester, der mit dem Weichmacher weich gemacht wurde, mischbar ist; und ein Additiv, welches wirksam ist, um ein Anhaften des Polyesters an Kalandrierwalzen zu verhindern, umfasst. Die Erfindung stellt weiter Verfahren für flammenwidrige Folien oder Tafeln und die daraus hergestellten Folien oder Tafeln bereit. Die kalandrierten Folien und Tafeln haben typischerweise eine Dicke im Bereich von 2 mil (0,05 mm) bis 80 mil (2 mm).

[0013] Wenn nichts Gegenteiliges angegeben ist, sollten die in der folgenden Patentbeschreibung und den anhängigen Ansprüchen angeführten Zahlenparameter zumindest vor dem Hintergrund der Zahl der ausgewiesenen bedeutsamen Stellen und durch Anwendung üblicher Rundungstechniken ausgelegt werden. Weiterhin sollen die in dieser Offenbarung und den Ansprüchen angegebenen Bereiche den Gesamtbereich spezifisch und nicht bloß den/die Endpunkt(e) einschließen. Zum Beispiel soll ein mit 0 bis 10 angegebener Bereich alle ganzen Zahlen zwischen 0 und 10, wie zum Beispiel 1, 2, 3, 4, etc., alle Bruchzahlen zwischen 0 und 10, zum Beispiel 1,5, 2,3, 4,57, 6,1113 etc., und die Endpunkte 0 und 10 offenbaren. Ebenfalls soll ein mit chemischen Substituentengruppen assoziierter Bereich, wie zum Beispiel "C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffe", spezifisch C₁- und C₅-Kohlenwasserstoffe sowie C₂-, C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe einschließen und offenbaren.

[0014] Trotz der Tatsache, dass die Zahlenbereiche und -parameter, die den breiten Umfang der Erfindung darstellen, Annäherungen sind, sind die in den spezifischen Beispielen angeführten Zahlenwerte so präzise wie möglich angegeben. Jeder Zahlenwert enthält aber von sich aus bestimmte Fehler, die notwendigerweise aus der Standardabweichung resultieren, die jeweils in deren Testmessungen zu finden sind.

[0015] Der Ausdruck "Polyester", wie hierin verwendet, soll "Copolyester" einschließen und soll ein synthetisches Polymer bedeuten, das durch die Polykondensation von einer oder mehreren difunktionellen Carbonsäuren mit einer oder mehreren difunktionellen Hydroxylverbindungen hergestellt wird. Typischerweise ist die difunktionelle Carbonsäure eine Dicarbonsäure und die difunktionelle Hydroxylverbindung ist ein zweiseitiger Alkohol, wie zum Beispiel Glycole und Diole. Alternativ kann die difunktionelle Carbonsäure eine Hydroxycarbonsäure sein, wie zum Beispiel p-Hydroxybenzoësäure, und die difunktionelle Hydroxylverbindung kann ein aromatischer Kern sein, der 2 Hydroxysubstituenten trägt, wie zum Beispiel Hydrochinon. Der Ausdruck "Rest", wie hierin verwendet, bedeutet jedwede organische Struktur, die in ein Polymer oder einen Weichmacher durch eine Polykondensationsreaktion eingebracht wird, welche das entsprechende Monomer beinhaltet. Somit kann der Dicarbonsäurerest von einem Dicarbonsäuremonomer oder den assoziierten Säurehalogeniden, Estern, Salzen, Anhydriden oder Mischungen davon abgeleitet sein. Wie hierin verwendet, soll der Ausdruck Dicarbonsäure daher Dicarbonsäuren und jegliches Derivat einer Dicarbonsäure, darin eingeschlossen die assoziierten Säurehalogenide, Ester, Halbester, Salze, Halbsalze, Anhydride, gemischten Anhydride oder Mischungen davon einschließen, die in einem Polykondensationsverfahren mit einem Diol zur Erzeugung eines Polyesters mit hohem Molekulargewicht nützlich sind.

[0016] Die flammenwidrigen Polyesterzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung werden aus Polyestern hergestellt, die Dicarbonsäurereste, Diolreste und wiederkehrende Einheiten umfassen. Eine "wiederkehrende Einheit", wie hierin verwendet, bedeutet eine organische Struktur mit einer Dicarbonsäure und einem Diolrest, die durch eine Carbonyloxygruppe verbunden ist. Die Polyester der vorliegenden Erfindung enthalten im Wesentlichen äquimolare Anteile von Säureresten (100 Mol-%) und Diolresten (100 Mol-%), die im Wesentlichen in gleichen Anteilen reagieren, sodass die Gesamtzahl an wiederkehrenden Einheiten 100 Mol-% entsprechen. Die in der vorliegenden Offenbarung angegebenen Molprozente können daher auf den Gesamtmoleten von Säureresten, den Gesamtmoleten von Diolresten oder den Gesamtmoleten von wiederkehrenden Einheiten basieren. Zum Beispiel bedeutet ein Polyester, welcher 30 Mol-% Isophthalsäure enthält auf Basis der Gesamtäurerreste, dass der Polyester 30 Mol-% Isophthalsäure aus einer Gesamtheit von 100 Mol-% Säureresten enthält. Somit liegen 30 Mole an Isophthalsäure jeweils unter 100 Molen an Säureresten vor. In einem anderen Beispiel bedeutet ein Polyester, welcher 30 Mol-% Ethylenglycol enthält, bezogen auf die gesamten Diolreste, dass der Polyester 30 Mol-% Ethylenglycol aus insgesamt 100 Mol-% Diolresten enthält. Somit liegen 30 Mole Ethylenglycol jeweils unter 100 Molen Diolresten vor. In einem dritten Beispiel bedeutet ein Polyester, welcher 30 Mol-% eines Monomers enthält, welches eine Dicarbonsäure, ein Diol oder Hydroxycarbonsäure sein kann, bezogen auf die gesamten wiederkehrenden Einheiten, dass der Polyester 30 Mol-% Monomer von

insgesamt 100 Mol-% wiederkehrenden Einheiten enthält. Damit liegen 30 Mole an Monomerresten unter jeweils 100 Molen an wiederkehrenden Einheiten vor.

[0017] Die Polyester dieser Erfindung besitzen eine Kristallisations-Halbwertszeit von einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten. Die Kristallisations-Halbwertszeit kann zum Beispiel höher als 7 Minuten, höher als 10 Minuten, höher als 12 Minuten, höher als 20 Minuten, höher als 100 Minuten und höher als 300 Minuten sein. Typischerweise sind Polyester, die eine Kristallisations-Halbwertszeit von mindestens 5 Minuten zeigen, Copolyester oder statistische Copolymer. Der Ausdruck "statistisches Copolymer", wie hierin verwendet, bedeutet, dass der Polyester mehr als ein Diol und/oder Disäurereste umfasst, wobei die verschiedenen Diol- oder Disäurereste statistisch entlang der Polymerkette verteilt sind. Somit sind die Polyester der vorliegenden Erfindung nicht "Homopolymere" oder "Blockcopolymere". Vorzugsweise weisen die Polyester eine im Wesentlichen amorphe Morphologie auf, was bedeutet, dass die Polyester im Wesentlichen ungeordnete Regionen von Polymer aufweisen. Amorphe oder halbkristalline Polymere zeigen typischerweise entweder nur eine Glasübergangstemperatur (abgekürzt hierin als "Tg") allein oder eine Glasübergangstemperatur zusätzlich zu einem Schmelzpunkt (abgekürzt hierin als "Tm"), wie durch allgemein bekannte Techniken, wie zum Beispiel Differentialscanningkalorimetrie ("DSC") gemessen. Die gewünschte Kristallisationskinetik von der Schmelze kann auch durch die Zugabe von polymeren Additiven, wie zum Beispiel Weichmachern, oder durch Verändern der Molekulargewichtscharakteristika des Polymers erreicht werden. Die Polyester der Erfindung können auch eine mischbare Mischung eines im Wesentlichen amorphen Polyesters mit einem kristallinen Polyester sein, kombiniert in den Anteilen, die für die Erzielung einer Kristallisations-Halbwertszeit von mindestens 5 Minuten notwendig sind. In einer bevorzugten Ausführungsform dagegen sind die Polyester unserer Erfindung keine Mischungen.

[0018] Die Kristallisations-Halbwertszeit des Polyesters, wie hierin verwendet, kann mit Hilfe von bei Fachleuten auf dem Gebiet wohlbekannten Verfahren bestimmt werden. Zum Beispiel kann die Kristallisations-Halbwertszeit mit Hilfe eines Differentialscanningkalorimeters vom Perkin-Elmer-Modell DSC-2 bestimmt werden. Die Kristallisations-Halbwertszeit wird aus dem geschmolzenen Zustand mit Hilfe der Verfahrensweise bestimmt: eine 15,0-mg-Probe des Polyesters wird in einer Aluminiumpfanne versiegelt und auf 290°C mit einer Rate von etwa 320°C/min während 2 Minuten erhitzt. Die Probe wird dann unverzüglich auf die vorbestimmte isotherme Kristallisationstemperatur in einer Rate von etwa 320°C/min in Gegenwart von Helium gekühlt. Die isotherme Kristallisationstemperatur ist die Temperatur zwischen der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur, welche die höchste Kristallisationsrate ergibt. Die isotherme Kristallisationstemperatur wird zum Beispiel in Elias, H. *Macromolecules*, Plenum Press: NY, 1977, S. 391, beschrieben. Die Kristallisations-Halbwertszeit ist als die Zeitspanne ab Erreichen der isothermen Kristallisationstemperatur bis zum Punkt des Kristallisationspeak auf der DSC-Kurve festgelegt.

[0019] Der Polyester kann (i) mindestens 80 Molprozent (Mol-%) Disäurereste umfassen, die eines oder mehrere der Folgenden umfassen: Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, oder Isophthalsäure; und (ii) Diolreste, die 10 bis etwa 100 Mol-% 1,4-Cyclohexandimethanol und 0 bis 90 Mol-% von einem oder mehreren Diolen, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, umfassen, wobei die Disäurereste auf 100 Mol-% basieren und die Diolreste auf 100 Mol-% basieren. Es können jegliche der verschiedenen Isomere von Naphthalindicarbonsäure oder Mischungen von Isomeren verwendet werden, doch sind die 1,4-, 1,5-, 2,6- und 2,7-Isomere bevorzugt. Ferner können cycloaliphatische Dicarbonsäuren, wie zum Beispiel 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, bei dem reinen cis- oder trans-Isomer oder als eine Mischung von cis- und trans-Isomeren vorliegen. In einer Ausführungsform kann der Polyester zum Beispiel 80 bis 100 Mol-% Disäurereste von Terephthalsäure und 0 bis 20 Mol-% Disäurereste von Isophthalsäure umfassen.

[0020] Der Polyester kann auch weiter 0 bis 20 Molprozent von einer oder mehreren modifizierenden Disäuren, die 4 bis 40 Kohlenstoffatome enthalten, umfassen. Beispiele für modifizierende Dicarbonsäuren, die verwendet werden können, schließen aliphatische Dicarbonsäuren, alicyclische Dicarbonsäuren, aromatische Dicarbonsäuren oder Mischungen von zwei oder mehreren dieser Säuren ein. Spezifische Beispiele von modifizierenden Dicarbonsäuren schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, eine oder mehrere aus Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Dimersäure oder Sulfoisophthalsäure. Weitere Beispiele von modifizierenden Dicarbonsäuren sind Fumarsäure; Maleinsäure; Itaconsäure; 1,3-Cyclohexandicarbonsäure; Diglycolsäure; 2,5-Norbornandicarbonsäure; Phthalsäure; Diphensäure; 4,4'-Oxydibenzoesäure; und 4,4'-Sulfonyldibenzoesäure.

[0021] Die Diolreste können 10 bis 100 Mol-% 1,4-Cyclohexandimethanol und 0 bis 90 Mol-% von einem oder mehreren Diolen, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, umfassen. Wie hierin verwendet, ist der Ausdruck "Diol" synonym mit dem Ausdruck "Glycol" und bedeutet jedweden zweiwertigen Alkohol. Beispiele für Diole

schließen Ethylenglycol; Diethylenglycol; Triethylenglycol; Polyethylenglycole; 1,2-Propandiol; 1,3-Propandiol; 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol; 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol; 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol; 2-Ethyl-2-isobutyl-1,3-propandiol; 1,3-Butandiol; 1,4-Butandiol; 1,5-Pentandiol; Neopentylglycol; 1,6-Hexandiol; 1,8-Octandiol; 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol; Thiodiethanol; 1,2-Cyclohexandimethanol; 1,3-Cyclohexandimethanol; 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol; p-Xylylendiol; Bisphenol A; Bisphenol S; Polyalkylenglycol; oder Kombinationen von einem oder mehreren dieser Glycole ein. Die cycloaliphatischen Diole, zum Beispiel 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, können als deren reine cis- oder trans-Isomere oder als eine Mischung von cis- und trans-Isomeren vorliegen. In einem anderen Beispiel können die Diolreste 10 bis 100 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol und 0 bis 90 Mol-% Ethylenglycol umfassen. In noch einem weiteren Beispiel können die Diolreste 20 bis 70 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol und 80 bis 30 Molprozent Ethylenglycol umfassen.

[0022] Die Polyesterzusammensetzung der vorliegenden Erfindung weist eine Glasübergangstemperatur, hierin als "Tg" abgekürzt, im Bereich von -45°C bis 40°C auf, wie mit Hilfe von bei Fachleuten auf dem Gebiet allgemein bekannten Standardtechniken, wie zum Beispiel Differentialscanningkalorimetrie ("DSC"), gemessen. Die Tg-Messungen werden typischerweise unter Verwendung eines "Trockenpolymers", d. h. einer Polymerprobe, in welcher zusätzliches Wasser oder absorbiertes Wasser durch Erwärmen des Polymers auf eine Temperatur von 200°C und Zurückkehren lassen der Probe auf Raumtemperatur vertrieben wird, durchgeführt. In der Regel wird die Polyesterzusammensetzung in der DSC-Vorrichtung durch die Durchführung eines ersten thermischen Scans, in welchem die Probe auf eine Temperatur oberhalb der Wasserverdampfungstemperatur erwärmt wird, durch Halten der Probe auf dieser Temperatur, bis die Verdampfung des in dem Polymer absorbierten Wassers abgeschlossen ist (wie durch eine große, breite Endotherme angezeigt), Kühlen der Probe auf Raumtemperatur und anschließende Durchführung eines zweiten thermischen Scans für den Erhalt des Tg-Messergebnisses getrocknet. Typischerweise besitzt die Polyesterzusammensetzung eine Tg von 30°C oder weniger. Weitere Beispiele für Glasübergangstemperaturen, wie von der Polyesterzusammensetzung gezeigt, sind 25°C oder weniger, 20°C oder weniger, 10°C oder weniger und 0°C oder weniger.

[0023] Die logarithmische Viskositätszahl, abgekürzt hierin als "I. V.", der Polyester der Erfindung liegt allgemein im Bereich von 0,4 bis 1,2 dL/g und vorzugsweise 0,5 bis 1,0 dL/g. Der Ausdruck I. V. bezieht sich auf Bestimmungen der logarithmischen Viskositätszahl, die bei 25°C unter Verwendung von 0,25 Gramm Polymer pro 50 mL eines Lösungsmittels, das aus 60 Gewichtsprozent Phenol und 40 Gewichtsprozent Tetrachlorethan zusammengesetzt war, erfolgte.

[0024] Die Polyester der vorliegenden Erfindung lassen sich leicht aus den geeigneten Dicarbonsäuren, Ester, Anhydriden oder Salzen und dem geeigneten Diol oder Diolmischungen unter Anwendung von typischen Polykondensationsreaktionsbedingungen herstellen. Diese können durch kontinuierliche, halbkontinuierliche und chargenweise Betriebsmodi hergestellt werden und dabei kann eine Vielzahl an Reaktortypen verwendet werden. Beispiele für geeignete Reaktortypen schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, Rührtank-, kontinuierliche Rührtank-, Schlammumwälzungs-, Rohr-, Fraktionierbürsten-, Fallfilm oder Extrusionsreaktoren. Der Ausdruck "kontinuierlich", wie hierin verwendet, bedeutet ein Verfahren, in dem Recktanten eingeführt werden und Produkte gleichzeitig in einer ununterbrochenen Weise abgeführt werden. Mit "kontinuierlich" ist gemeint, dass das Verfahren im Wesentlichen oder völlig ein kontinuierlicher Betrieb ist im Gegensatz zu einem "Chargen"-Verfahren. "Kontinuierlich" bedeutet in keiner Weise die Untersagung normaler Unterbrechungen in der Kontinuität des Verfahrens aufgrund beispielsweise von Anfahr-, Reaktorwartungs- oder geplanten Stillstandszeiten. Der Ausdruck "Chargen"-Verfahren, wie hierin verwendet, bedeutet ein Verfahren, in dem alle Recktanten dem Reaktor zugegeben werden und danach nach einem vorbestimmten Reaktionsverlauf verarbeitet werden, während welchem kein Material in den Reaktor eingespeist oder aus diesem entfernt wird. Der Ausdruck "halbkontinuierlich" bedeutet ein Verfahren, in dem einige der Recktanten zu Beginn des Verfahrens geladen werden und die restlichen Recktanten kontinuierlich im Verlauf der Reaktion eingespeist werden. Alternativ kann ein halbkontinuierliches Verfahren auch ein ähnliches Verfahren wie ein Chargenverfahren einschließen, in welchem alle Recktanten zu Beginn des Verfahrens zugegeben werden, außer dass ein oder mehrere Produkte kontinuierlich im Verlauf der Reaktion entfernt werden. Das Verfahren wird vorteilhafter Weise als ein kontinuierliches Verfahren aus wirtschaftlichen Gründen und zur Erzeugung einer überlegenen Färbung des Polymers betrieben, da der Polyester sich im Aussehen verschlechtern kann, wenn er in einem Reaktor bei einer erhöhten Temperatur für eine zu lange Dauer verbleiben darf.

[0025] Die Polyester der vorliegenden Erfindung werden durch bei Fachleuten im Fachbereich bekannte Verfahrensweisen hergestellt. Die Reaktion der Diolkomponente und der Dicarbonsäurekomponente können unter Anwendung von herkömmlichen Polyester-Polymerisationsbedingungen durchgeführt werden. Wenn zum Beispiel der Polyester mittels einer Esteraustauschreaktion hergestellt wird, d. h. aus der Esterform der Dicarbonsäurekomponenten, kann der Reaktionsprozess zwei Schritte umfassen. Im ersten Schritt werden die Di-

olkomponente und die Dicarbonsäurekomponente, wie zum Beispiel Dimethylterephthalat, bei erhöhten Temperaturen, typischerweise bei 150°C bis 250°C während 0,5 bis 8 Stunden bei Drücken im Bereich von 0,0 kPa Überdruck bis 414 kPa Überdruck (60 Pfund pro Inch im Quadrat, "psig") umgesetzt. Vorzugsweise liegt die Temperatur für die Esteraustauschreaktion im Bereich von 180°C bis 230°C während 1 bis 4 Stunden, während der bevorzugte Druck im Bereich von 103 kPa Überdruck (15 psig) bis 276 kPa Überdruck (40 psig) liegt. Im Anschluss wird das Reaktionsprodukt unter höheren Temperaturen und unter vermindertem Druck zur Bildung des Polyesters mit der Eliminierung von Diol erwärmt, das sich leicht unter diesen Bedingungen verflüchtigt und aus dem System entfernt wird. Dieser zweite Schritt oder Polykondensationsschritt wird unter hohem Vakuum und einer Temperatur, die allgemein im Bereich von 230°C bis 350°C, vorzugsweise 250°C bis 310°C, und am meisten bevorzugt von 260°C bis 290°C liegt, 0,1 bis 6 Stunden, oder vorzugsweise für 0,2 bis 2 Stunden fortgesetzt, bis ein Polymer mit dem gewünschten Polymerisationsgrad, wie durch die logarithmische Viskositätszahl bestimmt, erhalten wird. Der Polykondensationsschritt kann unter verringertem Druck durchgeführt werden, der von 53 kPa (400 Torr) bis 0,013 kPa (0,1 Torr) reicht. Ein Umrühren oder angemessene Bedingungen werden in beiden Stufen angewandt, um eine angemessene Wärmeübertragung und Oberflächenreinigerneuerung der Reaktionsmischung zu sichern. Die Reaktionsgeschwindigkeiten beider Stufen werden durch geeignete Katalysatoren erhöht, wie zum Beispiel Alkoxytitanverbindungen, Alkalimetallhydroxide und Alkoholate, Salze von organischen Carbonsäuren, Alkylzinnverbindungen, Metallocide und dergleichen. Ein dreistufiges Herstellungsverfahren, ähnlich dem in dem US-Patent Nr. 5 290 631 beschriebenen, kann ebenfalls angewandt werden, insbesondere wenn eine gemischte Monomerzufuhr von Säuren und Ester zur Anwendung kommt.

[0026] Um sicherzustellen, dass die Reaktion der Diolkomponente und Dicarbonsäurekomponente durch eine Esteraustauschreaktion zum Abschluss gebracht wird, ist es manchmal erwünscht, 1,05 bis 2,5 Mol Diolkomponente auf ein Mol Dicarbonsäurekomponente zu verwenden. Fachleute auf dem Gebiet werden aber verstehen, dass das Verhältnis von Diolkomponente zu Dicarbonsäurekomponente allgemein durch das Design des Reaktors, in welchem der Reaktionsprozess erfolgt, bestimmt wird.

[0027] Bei der Herstellung von Polyester durch direkte Veresterung, d. h. aus der Säureform der Dicarbonsäurekomponente, werden Polyester durch Umsetzen der Dicarbonsäure oder einer Mischung von Dicarbonsäuren mit der Diolkomponente oder einer Mischung von Diolkomponenten hergestellt. Die Reaktion wird bei einem Druck von 7 kPa Überdruck (1 psig) bis 1379 kPa Überdruck (200 psig), vorzugsweise weniger als 689 kPa (100 psig) durchgeführt zur Herstellung eines niedermolekulargewichtigen, linearen oder verzweigten Polyesterprodukts mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 1,4 bis 10. Die während der direkten Veresterungsreaktion angewandten Temperaturen liegen typischerweise im Bereich von 180°C bis 280°C, stärker bevorzugt im Bereich von 220°C bis 270°C. Dieses niedermolekulargewichtige Polymer kann dann durch eine Polykondensationsreaktion polymerisiert werden.

[0028] Die Polyesterzusammensetzung umfasst auch einen Weichmacher. Das Vorhandensein des Weichmachers ist nützlich zur Herstellung flexibler Materialien mit guten mechanischen Eigenschaften. Der Weichmacher unterstützt auch die Senkung der Verarbeitungstemperatur des Polyesters und kann zur Verhinderung des Anhaftens der Polymerzusammensetzung an den Kalandrierwalzen beitragen. Die Weichmacher umfassen typischerweise einen oder mehrere aromatische Ringe. Die bevorzugten Weichmacher sind in dem Polyester löslich, wie durch das Auflösen einer 5 mil (0,127 mm) dicken Folie des Polyesters angezeigt, um eine klare Lösung bei einer Temperatur von 160°C oder weniger herzustellen. In einer weiteren Ausführungsform sind die bevorzugten Weichmacher in dem Polyester löslich, wie durch das Auflösen einer 5 mil (0,127 mm) dicken Folie des Polyesters angezeigt, um eine klare Lösung bei einer Temperatur von 150°C oder weniger herzustellen. Die Löslichkeit des Weichmachers in dem Polyester kann wie folgt bestimmt werden:

1. In ein kleines Vial bzw. Fläschchen wird ein 1/2 Inch großer Abschnitt einer standardmäßigen Referenzfolie von 5 mil (0,127 mm) Dicke und etwa gleicher Breite wie das Vial gegeben.
2. Der Weichmacher wird in das Vial gegeben, bis die Folie völlig bedeckt ist.
3. Das Vial wird mit der Folie und dem Weichmacher auf ein Regal gestellt, um es nach einer Stunde und erneut nach 4 Stunden zu begutachten. Man achte auf das Aussehen der Folie und der Flüssigkeit.
4. Nach der Umgebungsbeobachtung wird das Vial in einen Heizblock gestellt und die Temperatur wird eine Stunde lang konstant auf 75°C belassen, und es wird das Aussehen der Folie und Flüssigkeit begutachtet.
5. Der Schritt 4 wird für jede der nachstehenden Temperaturen (°C) wiederholt: 100, 140, 150 und 160.

[0029] Beispiele von Weichmachern und deren Löslichkeiten, wie durch den oben stehenden Test bestimmt, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Ein Wert von 4 oder mehr über der Temperatur gibt an, dass dieser Weichmacher ein Kandidat für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist.

Tabelle 1 – Löslichkeiten von Weichmachern

TEMPERATUR (°C)	23	75	100	140	150	160
Adipinsäurederivate						
Dicapryladipat	1	1	1	1	2	2
Di-(2-ethylhexyladipat)	1	1	1	1	2	2
Di(n-heptyl, n-nonyl)adipat	1	1	1	1	2	2
Diisobutyladipat	1	3	3	3	3	4
Diisodecyladipat	1	1	1	1	1	1
Dinonyladipat	1	1	1	1	1	2
Di-(tridecyl)adipat	1	1	1	1	1	1
Azelainsäurederivate						
Di-(2-ethylhexylazelat)	1	1	1	1	2	2
Diisodecylazelat	1	1	1	1	1	1
Diisooctylazelat	1	1	1	1	2	2
Dimethylazelat	3	4	4	4	4	6
Di-n-hexylazelat	1	1	2	2	3	3
Benzoesäurederivate						
Diethylenglycoldibenzooat (DE-GDB)	4	4	4	6	6	6
Dipropylenglycoldibenzooat	3	3	4	4	4	6
Propylenglycoldibenzooat	1	3	4	6	6	6
Polyethylenglycol-200-dibenzooat	4	4	4	4	6	6
Neopentylglycoldibenzooat	0	3	3	3	4	6
Zitronensäurederivate						
Acetyl-tri-n-butylcitrat	1	1	1	2	3	3
Acetyltriethylcitrat	1	2	2	2	3	3
Tri-n-butylcitrat	1	2	3	3	3	3
Triethylcitrat	3	3	3	3	3	3
Dimersäurederivate						
Bis-(2-hydroxyethylidimerat)	1	1	1	1	2	3
Epoxvderivate						
Epoxidiertes Leinsamenöl	1	2	2	2	3	3
Epoxidiertes Sojabohnenöl	1	1	1	1	1	2
2-Ethylhexylepoxytallat	1	1	1	1	3	3
Fumarsäurederivate						
Dibutylfumarat	2	2	3	3	3	3
Glycerolderivate						
Glyceroltribenzooat	0	0	6	6	6	6
Glyceroltriacetat	2	3	3	3	3	4
Glyceroldiacetatmonolaurat	1	2	2	2	2	4
Isobutyratderivate						
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Diisobutyrat	1	1	1	1	3	3
Texanoldiisobutyrat	1	2	2	2	2	4
Isophthalsäurederivate						

Dimethylisophthalat	0	5	5	6	6	6
Diphenylisophthalat	0	0	0	0	0	0
Di-n-butylphthalat	2	3	3	3	3	3
Laurinsaurederivate						
Methyllaurat	1	2	3	3	3	3
Linoleinsäurederivate						
Methyllinoleat, 75%	1	1	2	3	3	3
Maleinsäurederivate						
Di-(2-ethylhexyl)maleat	1	1	2	3	3	3
Di-n-butylmaleat	2	3	3	3	3	3
Mellitate						
Tricapryltrimellitat	1	1	1	1	1	1
Triisodecyltrimellitat	1	1	1	1	1	1
Tri-(n-octyl, n-decyl)trimellitat	1	1	1	1	1	1
Triisonyltrimellitat	1	1	1	1	1	1
Myristinsäurederivate						
Isopropylmyristat	1	1	1	2	3	3
Ölsäurederivate						
Butyloleat	1	1	1	2	3	3
Glycerolmonooleat	0	1	1	1	3	3
Glyceroltrioleat	1	1	1	1	2	2
Methyloleat	1	1	2	2	3	3
n-Propyloleat	1	1	1	2	3	3
Tetrahydrofurfuryloleat	1	1	1	2	3	3
Palmitinsäurederivate						
Isopropylpalmitat	1	1	1	1	2	3
Methylpalmitat	0	1	1	2	3	3
Paraffinderivate						
Chlorparaffin, 41% Cl	1	1	2	2	2	3
Chlorparaffin, 50% Cl	1	2	3	3	3	3
Chlorparaffin, 60% Cl	1	5	6	6	6	6
Chlorparaffin, 70% Cl	0	0	0	0	0	0
Phosphorsaurederivate						
2-Ethylhexyldiphenylphosphat	2	3	3	3	4	4
Isodecyldiphenylphosphat	1	2	3	3	3	3
t-Butylphenyldiphenylphosphat	1	3	3	4	6	6
Resorcinol-bis(diphenylphosphat)(RDP)						
100% RDP	1	1	1	3	3	3
Mischungen aus 75% RDP, 25% DEGDB (bez. a. d. Gew.)	1	2	2	4	4	5
Mischungen aus 50% RDP, 50% DEGDB (bez. a. d. Gew.)	1	2	5	6	6	6
Mischungen aus 25% RDP, 75% DEGDB (bez. a. d. Gew.)	1	3	3	6	6	6
Tri-butoxyethylphosphat	1	2	3	4	4	4

Tributylphosphat	2	3	3	3	3	3
Tricresylphosphat	1	3	3	4	6	6
Triphenyiphosphat	0	4	4	6	6	6
Phthalsäurederivate						
Butylbenzylphthalat	2	3	3	6	6	6
Texanolbenzylphthalat	2	2	2	2	2	4
Butyloctylphthalat	1	1	2	2	3	3
Dicaprylphthalat	1	1	1	1	2	2
Dicyclohexylphthalat	0	1	2	2	4	5
Di-(2-ethylhexyl)phthalat	1	1	1	2	3	3
Diethylphthalat	4	4	4	6	6	6
Dihexylphthalat	1	2	3	3	3	3
Diisobutylphthalat	1	3	3	3	3	5
Diisodecylphthalat	1	1	1	1	2	2
Diisoheptylphthalat	1	1	2	3	3	3
Diisonylphthalat	1	1	1	1	2	3
Diisooctylphthalat	1	1	2	2	3	3
Dimethylphthalat	1	5	6	6	6	6
Ditridecylphthalat	1	1	1	1	2	3
Diundecylphthalat	1	1	1	2	2	2
Ricinolsäurederivate						
Butyrlricinoleat	1	1	2	3	3	3
Glycerol-tri(acetyl)ricinoleat	1	1	1	2	1	1
Methylacetylricinoleat	1	1	2	3	3	3
Methylricinoleat	1	2	3	3	3	4
n-Butylacetylricinoleat	1	1	1	2	3	3
Propylenglycolricinoleat	1	1	3	3	4	4
Sebacinsäurederivate						
Dibutylsebacat	1	2	3	3	3	3
Di-(2-ethylhexyl)sebacat	1	1	1	2	2	3
Dimethylsebacat	0	4	4	6	6	6
Stearinsäurederivate						
Ethylen glycolmonostearat	0	1	2	3	3	3
Glycerolmonostearat	0	0	1	2	2	2
Isopropylsostearat	3	3	3	6	6	6
Methylstearat	0	1	2	2	2	3
n-Butylstearat	1	1	2	3	3	3
Propylenglycolmonostearat	0	1	1	2	2	3
Bernsteinsäurederivate						
Diethylsuccinat	3	3	4	5	6	6
Sulfonsäurederivate						
N-Ethyl-o,p-toluolsulfonamid	2	5	6	6	6	6
o,p-Toluolsulfonamid	0	0	0	6	6	6

Schlüssel:

- 0 = Der Weichmacher ist ein Feststoff bei dieser Temperatur.
- 1 = Der Weichmacher ist flüssig, doch mit der Folie passiert noch nichts.
- 2 = Die Folie hat begonnen, sich einzutrüben.
- 3 = Die Folie ist aufgequollen.
- 4 = Die Folie hat sich zu verändern begonnen, während sie zerfällt und/oder die Flüssigkeit trübe wird.
- 5 = Keine Folie mehr, die Flüssigkeit ist trübe.
- 6 = Die Flüssigkeit ist klar.

[0030] Ein ähnlicher Test wie derjenige von oben ist in "The Technology of Plasticizers" (Die Technologie von Weichmachern), von J. Kern Sears und Joseph R. Darby beschrieben, veröffentlicht von der Society of Plastic Engineers/Wiley and Sons, New York, 1982, S. 136–137. In diesem Test wird ein Körnchen des Polymers in einen Tropfen Weichmacher auf einem erwärmt Mikroskopisch gegeben. Falls das Polymer verschwindet, ist es solubilisiert. Die Weichmacher, die beim Solubilisieren des Polyesters der vorliegenden Erfindung am wirksamsten sind, haben eine Löslichkeit von höher als 4 laut Tabelle 1 und können auch entsprechend ihres Löslichkeitsparameters klassifiziert werden. Der Löslichkeitsparameter oder die Quadratwurzel der Bindungsenergiedichte eines Weichmachers kann durch das von Coleman et al., Polymer 31, 1187 (1990), beschriebene Verfahren berechnet werden. Die am meisten bevorzugten Weichmacher weisen einen Löslichkeitsparameter (6) im Bereich von 9,5 bis 13,0 $\text{cal}^{0.5} \text{ cm}^{-1.5}$ auf. Es versteht sich allgemein, dass der Löslichkeitsparameter des Weichmachers innerhalb von 1,5 Einheiten des Löslichkeitsparameters von Polyester liegen sollte. Die Daten von Tabelle 2 zeigen, dass Weichmacher mit einem Löslichkeitsparameter innerhalb dieses Bereichs den Polyester solubilisieren, während jene Weichmacher mit einem Löslichkeitsparameter außerhalb dieses Bereichs weniger wirksam sind.

Tabelle 2

Weichmacher	δ ($\text{cal}^{0.5} \text{ cm}^{-1.5}$)	Löslichkeit bei 160°C aus Tabelle 1
Glyceroldiacetatmonolaurat	8,1	4
Texanoldiisobutyrat	8,4	4
Di-2-ethylhexyladipat	8,5	2
Trioctyltrimelliat	8,8	1
Di-2-ethylhexylphthalat	8,9	2
Texanolbenzylphthalat	9,5	4
Neopentylglycoldibenzoat	9,8	6
Dipropylenglycoldibenzoat	10,0	6
Butylbenzylphthalat	10,1	6
Propylenglycoldibenzoat	10,3	6
Diethylenglycoldibenzoat	10,3	6
Glyceroltribenzoat	10,6	6

[0031] Im Allgemeinen sind Weichmacher mit höherem Molekulargewicht bevorzugt, um ein Rauchen und Verlust an Weichmacher während des Kalandrierprozesses zu verhindern. Der bevorzugte Bereich an Weichmachergehalt hängt von den Eigenschaften des Grundpolyesters und des Weichmachers ab. Insbesondere da die Tg des Polyesters, wie sie durch die allgemein bekannte Fox-Gleichung (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., 1, 123 (1956)) vorhergesagt wird, abnimmt, nimmt ebenfalls die Menge an Weichmacher, die erforderlich ist, um eine Polyesterzusammensetzung zu erhalten, welche in befriedigender Weise kalandriert werden kann, ebenfalls ab. Typischerweise macht der Weichmacher 5 bis 50 Gewichtsprozent (Gew.-%) der Polyesterzusammensetzung aus, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung. Andere Beispiele für Weichmacheranteile liegen bei 10 bis 40 Gew.-%, 15 bis 40 Gew.-% und 15 bis 30 Gew.-% der Polyesterzusammensetzung.

[0032] Beispiele für Weichmacher, welche gemäß der Erfindung verwendet werden können, sind Ester, welche folgendes umfassen: (i) einen Säurerest, umfassend eine oder mehrere von: Phthalsäure, Adipinsäure,

Trimellitsäure, Benzoësäure, Azelainsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Buttersäure, Glutarsäure, Zitronensäure oder Phosphorsäure; und (ii) einen Alkoholrest, umfassend einen oder mehrere aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkohole mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen. Ferner schließen nicht beschränkende Beispiele der Alkoholreste des Weichmachers Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, Stearylalkohol, Laurylalkohol, Phenol, Benzylalkohol, Hydrochinon, Katechol, Resorcinol, Ethylenglycol, Neopentylglycol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Diethylenglycol ein. Der Weichmacher kann ebenfalls ein oder mehrere Benzoate, Phthalate, Phosphate oder Isophthalate umfassen. In einem anderen Beispiel umfasst der Weichmacher Diethylenglycoldibenzoat, welches hierin als "DEGDB" abgekürzt wird.

[0033] Die Polyesterzusammensetzung umfasst ebenfalls ein phosphorhaltiges Flammenhemmmittel. Das phosphorhaltige Flammenhemmmittel ist mit dem weichgemachten Polyester mischbar. Der Ausdruck "mischbar", wie er hierin verwendet wird, soll bedeuten, dass das Flammenhemmmittel und der weichgemachte Polyester sich miteinander vermischen unter Bildung einer stabilen Mischung, welche sich nicht in mehrere Phasen unter den Verarbeitungsbedingungen oder Einsatzbedingungen trennen. Somit soll der Ausdruck "mischbar" sowohl "lösliche" Mischungen, in welchen das Flammenhemmmittel und weichgemachter Polyester eine wahre Lösung bilden, als auch "kompatiblen" Mischungen, was bedeutet, dass die Mischung aus Flammenhemmmittel und weichgemachtem Polyester nicht notwendigerweise eine wahre Lösung bilden, sondern nur eine stabile Mischung, einschließen. Vorzugsweise ist die phosphorhaltige Verbindung eine nicht halogenierte, organische Verbindung, wie zum Beispiel ein Phosphorsäureester, der organische Substituenten enthält. Das Flammenhemmmittel kann einen weiten Bereich von Phosphorverbindungen umfassen, die im Fachbereich allgemein bekannt sind, wie zum Beispiel Phosphine, Phosphite, Phosphinit, Phosphonite, Phosphinate, Phosphonate, Phosphinoxide und Phosphate. Beispiele für phosphorhaltige Flammenhemmmittel schließen Tributylphosphat, Triethylphosphat, Tri-butoxyethylphosphat, t-Butylphenyldiphenylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Ethyldimethylphosphat, Isodecylidiphenylphosphat, Trilaurylphosphat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, Trixylenylphosphat, t-Butylphenyldiphenylphosphat, Resorcinol-bis(diphenylphosphat), Tribenzylphosphat, Phenylethylphosphat, Trimethylthionophosphat, Phenylethylthionophosphat, Dimethylmethyldiphenylphosphonat, Diethylmethyldiphenylphosphonat, Diethylpentylphosphonat, Dilaurylmethylphosphonat, Diphenylmethyldiphenylphosphonat, Dibenzylmethylphosphonat, Diphenylcresylphosphonat, Dimethylcresylphosphonat, Dimethylmethyldiphenylphosphonat, Phenylidiphenylphosphinat, Benzylidiphenylphosphinat, Methyldiphenylphosphinat, Trimethylphosphinoxid, Triphenylphosphinoxid, Tribenzylphosphinoxid, 4-Methyldiphenylphosphinoxid, Triethylphosphit, Tributylphosphit, Trilaurylphosphit, Triphenylphosphit, Tribenzylphosphit, Phenyl-diethylphosphit, Phenylidimethylphosphit, Benzylidimethylphosphit, Dimethylmethyldiphenylphosphonit, Diphenylmethyldiphenylphosphonit, Dibenzylmethylphosphonit, Dimethylcresylphosphonit, Methyldimethylphosphonit, Methyldiethylphosphonit, Phenylidiphenylphosphonit, Methyldiphenylphosphonit, Benzylidiphenylphosphonit, Triphenylphosphonit, Tribenzylphosphonit und Methyldiphenylphosphonit ein.

[0034] Der Ausdruck "phosphorhaltige Säure", wie er bei der Beschreibung der phosphorhaltigen Flammenhemmmittel der Erfindung verwendet wird, schließt die Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Säuren mit direkten Kohlenstoff-zu-Phosphor-Bindungen wie Phosphon- und Phosphinsäuren und teilweise veresterte phosphorhaltige Säuren, welche mindestens eine verbleibende nicht veresterte Säuregruppe enthalten, wie Ester von Phosphorsäure des ersten und zweiten Grades und dergleichen ein. Typische phosphorhaltige Säuren, welche in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung kommen können, schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf: Dibenzylphosphorsäure, Dibutylphosphorsäure, Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure, Diphenylphosphorsäure, Methylphenylphosphorsäure, Phenylbenzylphosphorsäure, Hexylphosphonsäure, Phenylphosphonsäure, Tolylyphosphonsäure, Benzylphosphonsäure, 2-Phenylethylphosphonsäure, Methylhexylphosphinsäure, Diphenylphosphinsäure, Phenylnaphthylphosphinsäure, Dibenzylphosphinsäure, Methylphenylphosphinsäure, Phenylphosphor (I)-Säure, Tolylphosphor (I)-Säure, Benzylphosphor (I)-Säure, Butylphosphorsäure, 2-Ethylhexylphosphorsäure, Phenylphosphorsäure, Cresylphosphorsäure, Benzylphosphorsäure, Phenylphosphorigsäure, Cresylphosphorigsäure, Benzylphosphorigsäure, Diphenylphosphorigsäure, Phenylbenzylphosphorigsäure, Dibenzylphosphorigsäure, Methylphenylphosphorigsäure, Phenylphenylphosphonsäure, Tolylmethylphosphonsäure, Ethylbenzylphosphonsäure, Methylethylphosphonigsäure, Methylphenylphosphonigsäure und Phenylphenylphosphonigsäure. Das Flammenhemmmittel umfasst üblicherweise einen oder mehrere Mono-ester, Diester oder Triester der Phosphorsäure. In einem anderen Beispiel umfasst das Flammenhemmmittel Resorcinol-bis(diphenylphosphat), was hierin als "RDP" abgekürzt wird.

[0035] Das Flammenschutzmittel bzw. Flammenhemmmittel kann der Polyesterzusammensetzung in einer Konzentration von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung, zugegeben werden. Andere Beispiele der Flammenschutzmittelanteile sind 7 Gew.-% bis 35 Gew.-%, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% und 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Die flammenwidrigen Polyesterzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ergeben typischerweise eine V2- oder höhere Bewertung in einem UL94-Brenntest. Au-

Bei dem ergeben unsere flammenwidrigen Polyesterzusammensetzungen typischerweise eine Brennrate von 0 in dem 'Federal Motor Vehicle Safety Standard 302' (staatlicher Kraftfahrzeugssicherheitsstandard 302) (typischerweise als FMVSS 302 bezeichnet).

[0036] Das phosphorhaltige Flammenschutzmittel kann auch als Weichmacher für Polyester fungieren. In dieser Ausführungsform kann das Flammenschutzmittel für einen Teil oder die gesamte Weichmacherkomponente der Polyesterzusammensetzung substituiert werden je nach der Wirksamkeit des Flammenschutzmittels als Weichmacher. Typischerweise, wenn ein weich machendes Flammenschutzmittel verwendet wird, muss die Menge an Flammenschutzmittel, die zur Erreichung der gewünschten Brennrate oder Flammenbeständigkeit der kalandrierten Folie oder Tafel benötigt wird, zuerst bestimmt werden, danach wird die Menge an Weichmacher, die zur Erzeugung der gewünschten Tg der Folie oder Tafel erforderlich ist, eingestellt.

[0037] Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine flammenwidrige Polyesterzusammensetzung zum Kalandrieren, umfassend:

- (a) einen Polyester mit einer Kristallisierungs-Halbwertszeit von einem geschmolzenen Zustand von mindestens 10 Minuten, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer ist, umfassend (i) mindestens 80 Molprozent Disäurereste, die eines oder mehrere der Folgenden umfassen: Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, oder Isophthalsäure; und (ii) Diolreste, die 20 bis etwa 40 Mol-% 1,4-Cyclohexandimethanol und 60 bis 80 Mol-% von einem oder mehreren Diolen, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, umfassen, wobei die Disäurereste auf 100 Molprozent basieren und die Diolreste auf 100 Mol-% basieren;
- (b) 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% an Weichmacher, welcher ein oder mehrere Benzoate, Phthalate, Phosphate oder Isophthalate umfasst;
- (c) 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines phosphorhaltigen Flammenschutzmittels, das mit dem mit dem Weichmacher weich gemachten Polyester mischbar ist; und
- (d) ein Additiv, welches wirksam ist, um ein Anhaften des Polyesters an Kalandrierwalzen zu verhindern, wobei die Gew.-% auf dem Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung basieren. Es können jegliche der verschiedenen Isomere von Naphthalindicarbonsäure oder Mischungen von Isomeren verwendet werden, doch sind die 1,4-, 1,5-, 2,6- und 2,7-Isomere bevorzugt. Ebenfalls kann 1,4-Cyclohexandicarbonsäure bei dem reinen cis- oder trans-Isomer oder als eine Mischung von cis- und trans-Isomeren vorliegen. Die Diole, modifizierenden Disäuren und Flammenschutzmittel sind wie zuvor beschrieben. Der bevorzugte Weichmacher umfasst ein oder mehrere Benzoate, Phthalate, Phosphate oder Isophthalate, wie zum Beispiel in Tabelle 1 aufgeführt. Beispiele für bevorzugte Weichmacher schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, Neopentylglycoldibenzozat, Diethylenglycoldibenzozat, Butylbenzylphthalat; und Texanolbenzylphthalat. Am meisten bevorzugt umfasst der Weichmacher Diethylenglycoldibenzozat und das Flammenschutzmittel umfasst Resorcinol-bis(diphenylphosphat).

[0038] Zusätzlich zu dem Polyester umfassen die oben beschriebenen Polyesterzusammensetzungen ein Additiv, das wirksam ist, um ein Anhaften des Polyesters an den Kalandrierwalzen zu verhindern. Wie hierin verwendet, bedeutet der Ausdruck "wirksam", dass der Polyester sich frei zwischen den Kalandrierwalzen bewegt, ohne sich selbst um die Walzen zu wickeln oder eine überschüssige Schicht aus Polyester auf der Oberfläche der Walzen zu erzeugen. Die Menge des in der Polyesterharzzusammensetzung verwendeten Additivs beträgt typischerweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtgewichtsprozent der Polyesterzusammensetzung. Die optimale Menge an verwendetem Additiv wird durch im Fachbereich allgemein bekannte Faktoren bestimmt und hängt von Abweichungen in punkto Gerätschaft, Material, Verfahrensbedingungen und Foliedicke ab. Beispiele für Additive der vorliegenden Erfindung schließen Fettsäureamide, wie Erucylamid und Stearamid; Metallsalze von organischen Säuren, wie Calciumstearat und Zinkstearat; Fettsäuren, Fettsäuresalze und Fettsäureester, wie Stearinsäure, Oleinsäure und Palmitinsäure; Kohlenwasserstoffwachse, wie Paraffinwachs, Phosphorsäureester, Polyethylenwachs und Polypropylenwachs; chemisch modifizierte Polyolefinwachse; Esterwachse, wie Camaubawachs; Metallsalze, Paraffinwachse (fin waxes); Glycerinester, wie Glycerolmono- und -distearate; Talk; mikrokristallines Silica; und Acrylcopolymere (zum Beispiel PARALOID® K175, verfügbar von Rohm & Haas) ein. Das bevorzugte Additiv umfasst Erucylamid, Stearamid, Calciumstearat, Zinkstearat, Stearinsäure, Oleinsäure, Palmitinsäure, Paraffinwachs, Polyethylenwachs, Polypropylenwachs, Camaubawachs, Glycerolmonostearat und Glyceroldistearat. Stärker bevorzugt beträgt die Menge an Additiv in der Polyesterzusammensetzung 0,1 bis 2 Gew.-%.

[0039] Ein bevorzugtes Additiv umfasst eine Fettsäure oder ein Salz einer Fettsäure, die mehr als 18 Kohlenstoffatome enthält, und (ii) ein Esterwachs, welches einen Fettsäurerest umfasst, der mehr als 18 Kohlenstoffatome enthält, und einen Alkoholrest, der 2 bis 28 Kohlenstoffatome enthält. Das Verhältnis der Fettsäure oder des Salzes einer Fettsäure zu dem Esterwachs kann 1:1 oder höher sein. In dieser Ausführungsform ergibt die

Kombination der Fettsäure oder des Fettsäuresalzes und eines Esterwachs in dem oben genannten Verhältnis den zusätzlichen Vorteil der Bereitstellung einer Folie oder Tafel mit einem Trübungswert von weniger als 5%. Die Additive mit Fettsäurekomponenten, die 18 oder weniger Kohlenstoffatome enthalten, haben ein niedrigeres Molekulargewicht und werden damit mit dem Polyester mischbar. Solche mischbaren Additive weisen geringere Grenzflächenmigration-Oberflächeneigenschaften auf, was zu einer schlechten Trennung bzw. Ablösung oder einer Zunahme der Eintrübung führt. In einem anderen Beispiel ist das Verhältnis der Fettsäure oder des Salzes der Fettsäure zu dem Esterwachs 2:1 oder höher.

[0040] Die Fettsäure kann Montansäure umfassen, in welcher das Salz der Fettsäure eines oder mehrere der Folgenden umfassen kann: das Natriumsalz von Montansäure, das Calciumsalz von Montansäure oder das Lithiumsalz von Montansäure. Der Fettsäurerest des Esterwachs kann Montansäure umfassen. Der Alkoholrest des Esterwachs enthält vorzugsweise 2 bis 28 Kohlenstoffatome. Beispiele für Alkohole schließen Montanylalkohol, Ethylenglycol, Butylenglycol, Glycerol und Pentaerythritol ein. Das Additiv kann auch ein Esterwachs umfassen, das partiell mit einer Base, wie zum Beispiel Calciumhydroxid, verseift wurde.

[0041] Oxidative Stabilisatoren können ebenfalls mit Polyester der vorliegenden Erfindung verwendet werden, um die oxidative Zersetzung während des Verarbeitens des geschmolzenen oder halb geschmolzenen Materials auf den Walzen zu verhindern. Solche Stabilisatoren schließen Ester, wie Distearylthiodipropionat oder Dilaurylthiodipropionat; phenolische Stabilisatoren, wie IRGANOX® 1010, verfügbar von Ciba-Geigt AG, ETHANOX® 330, verfügbar von Ethyl Corporation, und butyliertes Hydroxytoluol; und phosphorhaltige Stabilisatoren, wie IRGA-FOS®, verfügbar von Ciga-Geigt AG, und WESTON®-Stabilisatoren, verfügbar von GE Specialty Chemicals, ein. Diese Stabilisatoren können allein oder in Kombinationen verwendet werden.

[0042] Für den Fall, dass die Schmelzviskosität und die Schmelzfestigkeit des Polyesters für eine geeignete Verarbeitung auf der Kalandriergerätschaft unzureichend sind, kann ein Schmelzfestigkeitsverbesserer verwendet werden. Typischerweise kann die Schmelzfestigkeit durch die Zugabe kleiner Mengen (0,1 bis 2,0 Mol-%) eines Verzweigungsmittels zu den Polyester entweder während ihrer anfänglichen Herstellung oder während der nachfolgenden Misch- oder Zuführungsprozeduren vor dem Erreichen der Kalandriergerätschaft erhöht werden. Geeignete Verzweigungsmittel schließen multifunktionelle Säuren oder Glycole, wie Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Trimethylolpropan, Glycerol, Pentaerythritol, Citronensäure, Weinsäure, 3-Hydroxyglutarsäure und dergleichen ein. Diese Verzweigungsmittel können direkt dem Polyester zugegeben werden oder mit dem Polyester in der Form eines Konzentrats, wie in der US 5 654 347 und US 5 696 176 beschrieben, vermischt werden. Es ist auch möglich, Mittel, wie Sulfoisophthalsäure, zur Erhöhung der Schmelzfestigkeit des Polyesters auf ein erwünschtes Maß zu verwenden. Ferner können die Polyesterzusammensetzungen Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Mattierungsmittel, Antiblockiermittel, Antistatikmittel, Treibmittel, zerhackte Fasern, Glas, schlagzähmachende Zusatzstoffe, Ruß, Talk, TiO₂ und dergleichen auf Wunsch enthalten. Färbemittel, manchmal als Toner bezeichnet, können zugesetzt werden zur Verleihung eines gewünschten neutralen Farbtons und/oder von Helligkeit an den Polyester und das kalandrierte Produkt.

[0043] Die Komponenten der Polyesterzusammensetzung können in chargenweisen, halbkontinuierlichen oder kontinuierlichen Verfahren vermischt werden. Chargen im kleinen Maßstab können leicht in beliebigen mit hoher Intensität mischenden Gerätschaften, wie sie Fachleuten auf dem Gebiet wohlbekannt sind, wie Banbury-Mischern, vor dem Kalandrieren hergestellt werden. Die Komponenten können auch in Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel gemischt werden. Das Schmelzmischverfahren schließt das Mischen des Polyesters, Weichmachers, Flammschutzmittels, Additivs und von jeglichen zusätzlichen Komponenten bei einer Temperatur, die zum Schmelzen des Polyesters ausreichend ist, ein. Die Mischung kann für den weiteren Gebrauch gekühlt und pelletisiert werden, oder die Schmelzmischung kann direkt von dieser geschmolzenen Mischung zu einer Folie oder Tafel kalandriert werden. Der Ausdruck "Schmelze", wie hierin verwendet, schließt ein, ist aber nicht beschränkt auf, das bloße Erweichen des Polyesters. Zu Schmelzmischverfahren, wie sie allgemein im Polymer-Fachbereich bekannt sind, siehe "Mixing and Compounding of Polymers" (Mischen und Kompoudieren von Polymeren) (I. Manas-Zloczower & Z. Tadmor Herausgeber, Carl Hanser Verlag, Verleger, 1994, New York, N. Y.). Wenn gefärbte Tafel oder Folie gewünscht wird, können Pigmente oder Färbemittel in der Polyestertermischung während der Reaktion des Diols und der Dicarbonsäure eingeschlossen werden, oder diese können mit dem vorgebildeten Polyester schmelzvermischt werden. Ein bevorzugtes Verfahren für das Einschließen von Färbemitteln ist die Verwendung eines Färbemittels mit thermisch stabilen organischen, gefärbten Verbindungen mit reaktiven Gruppen, sodass das Färbemittel copolymerisiert wird und in den Polyester zur Verbesserung von dessen Farbton eingebracht wird. Zum Beispiel können Färbemittel, wie Farbstoffe, die reaktive Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen besitzen, darin eingeschlossen, aber nicht beschränkt auf, blaue und rote substituierte Anthrachinone, in die Polymerkette copolymerisiert werden. Wenn Farbstoffe als Färbe-

mittel verwendet werden, können sie dem Polyesterreaktionsverfahren nach einem Esteraustausch oder einer direkten Veresterungsreaktion hinzugefügt werden.

[0044] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren für eine flammenwidrige Folie oder Tafel bereit, welches Folgendes umfasst: Kalandrieren einer Polyesterzusammensetzung, welche (a) einen Polyester mit einer Kristallisations-Halbwertszeit von einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer ist; (b) einen Weichmacher; (c) ein phosphorhaltiges Flammschutzmittel, das mit dem Polyester, der mit dem Weichmacher weich gemacht wurde, mischbar ist; und (d) ein Additiv, welches wirksam ist, um ein Anhaften des Polyesters an Kalandrierwalzen zu verhindern, umfasst. Die Polyester, Weichmacher, Flammschutzmittel und Additive sind wie oben für die anderen Ausführungsformen der Erfindung beschrieben. Der Polyester, welcher ein statistisches Copolymer ist, besitzt eine Kristallisations-Halbwertszeit von mindestens 5 Minuten. Die Kristallisations-Halbwertszeit kann zum Beispiel höher als 7 Minuten, höher als 10 Minuten, höher als 12 Minuten, höher als 20 Minuten, höher als 100 Minuten und höher als 300 Minuten sein. Die Folie oder Tafel der vorliegenden Erfindung besitzt eine Tg im Bereich von -45°C bis 40°C. Typischerweise besitzt die Folie oder Tafel eine Tg von 30°C oder weniger. Weitere Beispiele von Glasübergangstemperaturen, wie sie von der Folie oder Tafel gezeigt werden, sind 25°C oder weniger, 20°C oder weniger, 10°C oder weniger und 0°C oder weniger.

[0045] Der bevorzugte Weichmacher umfasst einen oder mehrere aromatische Ringe und umfasst stärker bevorzugt ein oder mehrere Benzoate, Phthalate, Phosphate oder Isophthalate, wie zum Beispiel in Tabelle 1 aufgeführt. Beispiele für Weichmacher schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, Neopentylglycoldibenzoat, Diethylenglycoldibenzoat, Butylbenzylphthalat; und Texanolbenzylphthalat. Typischerweise umfasst der Weichmacher 5 bis 50 Gewichtsprozent (Gew.-%) der Polyesterzusammensetzung, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung. Andere Beispiele von Weichmacheranteilen sind 10 bis 40 Gew.-%, 15 bis 40 Gew.-% und 15 bis 30 Gew.-% der Polyesterzusammensetzung.

[0046] Das Flammschutzmittel kann der Polyesterzusammensetzung in einer Konzentration von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung, zugegeben werden. Andere Beispiele für die Flammschutzmittelanteile sind 7 Gew.-% bis 35 Gew.-%, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% und 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Vorzugsweise umfasst das Flammschutzmittel einen oder mehrere Monoester, Diester oder Triester von Phosphorsäure. Das phosphorhaltige Flammschutzmittel kann auch als ein Weichmacher für den Polyester fungieren. In einem weiteren Beispiel umfasst der Weichmacher Diethylenglycoldibenzoat und das Flammschutzmittel umfasst Resorcinol-bis(diphenylphosphat). Die flammenwidrige Folie oder Tafel ergibt typischerweise eine V2- oder höhere Bewertung in einem UL94-Brenntest. Außerdem ergeben unsere flammenwidrige Folie oder Tafel typischerweise eine Brennrate von 0 in dem 'Federal Motor Vehicle Safety Standard 302' (staatlicher Kraftfahrzeugsicherheitsstandard 302) (typischerweise als FMVSS 302 bezeichnet).

[0047] Bevorzugte Additive umfassen 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung, von einem oder mehreren Fettsäureamiden, Metallsalzen von organischen Säuren, Fettsäuren, Fettsäureestern, Kohlenwasserstoffwachsen, Phosphorsäureestern, chemisch modifizierten Polyoleinfachsen, Glycerinestern, Talk oder Acrylcopolymeren. Außerdem kann das Additiv (i) eine Fettsäure oder ein Salz einer Fettsäure, die mehr als 18 Kohlenstoffatome enthält, und (ii) ein Esterwachs, welches einen Fettsäurerest umfasst, der mehr als 18 Kohlenstoffatome enthält, und einen Alkoholrest, der 2 bis 28 Kohlenstoffatome enthält, umfassen. Vorzugsweise ist das Verhältnis der Fettsäure oder des Salzes der Fettsäure zu dem Esterwachs 1:1 oder höher. Die bevorzugte Fettsäure umfasst Montansäure und das bevorzugte Salz der Fettsäure umfasst eines oder mehrere der Folgenden: das Natriumsalz von Montansäure, das Calciumsalz von Montansäure oder das Lithiumsalz von Montansäure. Außerdem umfasst der bevorzugte Fettsäurerest des Esterwachs Montansäure.

[0048] Herkömmliche Kalandrierverfahren und Gerätschaft werden zum Kalandrieren der Polyesterzusammensetzung eingesetzt. In dem Verfahren der Erfindung kann die Polyesterzusammensetzung eine geschmolzene, Pellet- oder Pulverform umfassen und wird durch einen Druckspalt zwischen mindestens zwei Kalandrierwalzen bei Temperaturen von 100°C bis 200°C geführt. Typischerweise wird der Polyester mit dem Weichmacher, Flammschutzmitteln, Additiv und anderen Komponenten vermischt. Die gemischten Bestandteile werden in einem Kneter oder Extruder weich gemacht. Durch Wärme, Scherung und Druck werden die Trockenpulver geschmolzen unter Bildung eines homogenen, geschmolzenen Materials. Der Extruder speist das geschmolzene Material in einem kontinuierlichen Verfahren in den oberen Teil des Kalandrierabschnitts der Kalandieranlage zwischen ersten und zweiten erwärmten Kalandrierwalzen ein. Typischerweise werden vier Walzen zur Bildung von drei Spalten oder Zwischenräumen verwendet. Zum Beispiel können die Walzen in einer "L"-Form, einer umgedrehten "L"-Form oder einer "Z"-Konfiguration konfiguriert sein. Die Walzen variieren in

der Größe, um verschiedene Folienbreiten aufzunehmen. Die Walzen haben separate Temperatur- und Geschwindigkeitsregulierungen. Das Material bewegt sich durch die Spalte zwischen den ersten zwei Walzen weiter, der als Zuführspalt bezeichnet wird. Die Walzen rotieren in entgegengesetzten Richtungen, um die Verteilung des Materials über die Breite der Walzen zu unterstützen. Das Material windet sich um die erste und zweite, zweite und dritte, dritte und vierte Walze, etc. Der Zwischenraum zwischen den Walzen nimmt zwischen jeder der Walzen in der Dicke ab, sodass das Material zwischen den Walzenreihen im weiteren Verlauf verdünnt wird. Typische Verarbeitungstemperaturen für die Walzen liegen allgemein im Bereich von 80°C bis 220°C, vorzugsweise 100°C bis 200°C, und stärker bevorzugt 130°C bis 180°C. Für einige hydrolytisch instabile Polyester ist ein Vortrocknen der Polyesterharzzusammensetzung oder Ablassen von überschüssiger Feuchtigkeit während des Verarbeitens erwünscht, um eine Polymerzerersetzung durch Hydrolyse zu verhindern. Nach dem Passieren des Kalandrierabschnitts bewegt sich das Material durch eine weitere Walzenreihe, wo es gestreckt wird und nach und nach unter Bildung einer Folie oder Tafel gekühlt wird. Das Material kann auch vor dem Kühlen geprägt oder angelassen werden. Das gekühlte Material wird dann auf Masterwalzen gewickelt. Allgemeine Beschreibungen von Kalandrierverfahren sind bei Jim Butschli, Packaging World, S. 26–28, Juni 1997, und W. V. Titow, PVC Technology, 4. Ausgabe, S. 803–848 (1984), Elsevier Publishing Co., offenbart.

[0049] Die resultierende Folie oder Tafel, die aus der Polyesterzusammensetzung der vorliegenden Erfindung hergestellt ist, weist eine gleichmäßige Dicke auf, die durch Passierenlassen der Polyesterharzzusammensetzung durch die Druckspalten zwischen den erhitzten Walzen erzeugt wird. Tatsächlich wird die Polyesterharzzusammensetzung zwischen den Spalten, die die Walzen trennen, zusammengepresst. Jeder aufeinanderfolgende Spalt zwischen den Kalandrierwalzen verringert sich bezüglich der Öffnungsgröße, um die Endfolien- oder -tafeldicke zu erhalten.

[0050] Die Erfindung schließt weiter eine flammenwidrige Folie oder Tafel ein, welche eine Polyesterzusammensetzung umfasst, wobei die Polyesterzusammensetzung (a) einen Polyester mit einer Kristallisations-Halbwertszeit von einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer ist; (b) einen Weichmacher; (c) ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel, das mit dem Polyester, der mit dem Weichmacher weich gemacht wurde, mischbar ist; und (d) ein Additiv, welches wirksam ist, um ein Anhaften des Polyesters an Kalandrierwalzen zu verhindern, wobei die Folie oder Tafel durch Kalandrieren der Polyesterzusammensetzung hergestellt wird, umfasst. Die Polyester, Weichmacher, Flammenschutzmittel und Additive sind wie oben für die anderen Ausführungsformen der Erfindung beschrieben. Der Polyester, welcher ein statistisches Copolymer ist, besitzt eine Kristallisations-Halbwertszeit von mindestens 5 Minuten. Die Kristallisations-Halbwertszeit kann zum Beispiel höher als 7 Minuten, höher als 10 Minuten, höher als 12 Minuten, höher als 20 Minuten, höher als 100 Minuten und höher als 300 Minuten sein. Die Folie oder Tafel besitzt vorzugsweise eine Tg von 30°C oder weniger. Weitere Beispiele von Glasübergangstemperaturen, wie sie von der Polyesterzusammensetzung gezeigt werden, sind 25°C oder weniger, 20°C oder weniger, 10°C oder weniger und 0°C oder weniger. Der bevorzugte Weichmacher umfasst einen oder mehrere aromatische Ringe und umfasst stärker bevorzugt ein oder mehrere Benzoate, Phthalate, Phosphate oder Isophthalate, wie zum Beispiel in Tabelle 1 aufgeführt. Beispiele für Weichmacher schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, Neopentylglycoldibenzoat, Diethylenglycoldibenzoat, Butylbenzylphthalat; und Texanolbenzylphthalat. Typischerweise umfasst der Weichmacher 5 bis 50 Gewichtsprozent (Gew.-%) der Polyesterzusammensetzung, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung. Andere Beispiele von Weichmacheranteilen sind 10 bis 40 Gew.-%, 15 bis 40 Gew.-% und 15 bis 30 Gew.-% der Polyesterzusammensetzung.

[0051] Das Flammenschutzmittel kann der Polyesterzusammensetzung in einer Konzentration von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung, zugegeben werden. Andere Beispiele für die Flammenschutzmittelanteile sind 7 Gew.-% bis 35 Gew.-%, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% und 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Vorzugsweise umfasst das Flammenschutzmittel einen oder mehrere Monoester, Diester oder Triester von Phosphorsäure. Das phosphorhaltige Flammenschutzmittel kann auch als ein Weichmacher für den Polyester fungieren. Am meisten bevorzugt umfasst der Weichmacher Diethylenglycoldibenzoat, und das Flammenschutzmittel umfasst Resorcinol-bis(diphenylphosphat). Die flammenwidrige Folie oder Tafel ergibt typischerweise eine V2- oder höhere Bewertung in einem UL94-Brenntest. Außerdem ergeben unsere flammenwidrige Folie oder Tafel typischerweise eine Brennrate von 0 in dem 'Federal Motor Vehicle Safety Standard 302' (staatlicher Kraftfahrzeugssicherheitsstandard 302) (üblicherweise als FMVSS 302 bezeichnet).

[0052] Bevorzugte Additive umfassen 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung, von einem oder mehreren Fettsäureamiden, Metallsalzen von organischen Säuren, Fettsäuren, Fettsäuresalzen, Fettsäureestern, Kohlenwasserstoffwachsen, Phosphorsäureestern, chemisch

modifizierten Polyolefinwachsen, Esterwachsen, Glycerinwachsen, Talk oder Acrylcopolymeren. Außerdem kann das Additiv (i) eine Fettsäure oder ein Salz einer Fettsäure, die mehr als 18 Kohlenstoffatome enthält, und (ii) ein Esterwachs, welches einen Fettsäurerest umfasst, der mehr als 18 Kohlenstoffatome enthält, und einen Alkoholrest, der 2 bis 28 Kohlenstoffatome enthält, umfassen. Vorzugsweise ist das Verhältnis der Fettsäure oder des Salzes der Fettsäure zu dem Esterwachs 1:1 oder höher. Die Fettsäure umfasst vorzugsweise Montansäure, und das Salz der Fettsäure umfasst vorzugsweise eines oder mehrere der Folgenden: das Natriumsalz von Montansäure, das Calciumsalz von Montansäure oder das Lithiumsalz von Montansäure. Der Fettsäurerest des Esterwachs umfasst vorzugsweise Montansäure.

[0053] Zusätzlich zu den oben beschriebenen Ausführungsformen stellt die vorliegende Erfindung auch eine flammenwidrige Polyesterzusammensetzung zum Kalandrieren bereit, welche ein Additiv einschließt, um ein Anhaften der Polyesterzusammensetzung an den Kalandrierwalzen zu verhindern. Somit stellt die Erfindung eine flammenwidrige Polyesterzusammensetzung zum Kalandrieren bereit, umfassend: (a) 50 bis 95 Gewichtsprozent eines Polyesters mit einer Schmelztemperatur von weniger als 220°C und welcher mehr als 1 Prozent Kristallinität nach dem Anlassen während 2 000 Minuten bei einer Temperatur zeigt, bei welcher der Polyester eine maximale Kristallisationsrate besitzt, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer ist; b) 5 bis 50 Gew.-% eines Weichmachers, der mit dem Polyester mischbar ist, basierend auf dem Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung; und c) ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel, das mit dem Polyester, der mit dem Weichmacher weich gemacht wurde, mischbar ist. Die Polyester, Weichmacher und Flammenschutzmittel sind wie oben beschrieben. Der Polyester kann ein statistisches Copolymer mit einer Schmelztemperatur von weniger als 220°C sein und welcher mehr als 1 Prozent Kristallinität nach dem Anlassen während 2 000 Minuten bei einer Temperatur zeigt, bei welcher der Polyester eine maximale Kristallisationsrate aufweist. Die Prozent Kristallinität des Polyesters können durch Vergleichen der Schmelzwärme des Polyesters, wie durch Differentialscanningkalorimetrie bestimmt, mit einem Referenzwert von 100% kristallinem Poly(ethylen)terephthalat von 29 kal/g verglichen werden, die maximale Kristallisationsrate für den Polyester kann experimentell durch DSC mit Hilfe von bei Fachleuten auf dem Gebiet allgemein bekannten Verfahren berechnet oder bestimmt werden. Typischerweise ist die Kristallisations-Halbwertszeit höher als 5 Minuten; andere Beispiele von Kristallisations-Halbwertszeiten, wie sie von dem Polyester gezeigt werden können, sind höher als 7 Minuten, höher als 10 Minuten, höher als 12 Minuten, höher als 20 Minuten, höher als 100 Minuten und höher als 300 Minuten. Die Polyesterzusammensetzung besitzt vorzugsweise eine Tg von 30°C oder weniger. Weitere Beispiele für die Glasübergangstemperaturen, wie von der Polyesterzusammensetzung gezeigt, sind 25°C oder weniger, 20°C oder weniger, 10°C oder weniger und 0°C oder weniger.

[0054] Die Polyesterzusammensetzung kann 5 bis 50 Gew.-% eines Weichmachers umfassen, der mit dem Polyester mischbar ist, 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% oder 15 bis 40 Gew.-%. Der bevorzugte Weichmacher umfasst einen oder mehrere Ringe, und stärker bevorzugt umfasst er ein oder mehrere Benzoate, Phthalate, Phosphate oder Isophthalate, wie zum Beispiel in Tabelle 1 aufgeführt. Beispiele für Weichmacher schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, Neopentylglycoldibenzoat, Diethylenglycoldibenzoat, Butylbenzylphthalat; und Texanolbenzylphthalat.

[0055] Das Flammenschutzmittel kann der Polyesterzusammensetzung in einer Konzentration von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung, zugegeben werden. Andere Beispiele für die Flammenschutzmittelanteile sind 7 Gew.-% bis 35 Gew.-%, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% und 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Vorzugsweise umfasst das Flammenschutzmittel einen oder mehrere Monoester, Diester oder Triester von Phosphorsäure. Das phosphorhaltige Flammenschutzmittel kann auch als ein Weichmacher für den Polyester fungieren. Am meisten bevorzugt umfasst der Weichmacher Diethylenglycoldibenzoat und das Flammenschutzmittel umfasst Resorcinol-bis(diphenylphosphat). Die Polyesterzusammensetzung kann wahlweise ein Additiv einschließen, das wirksam ist, um ein Anhaften des Polyesters an den Kalandrierwalzen zu verhindern. Dieses Additiv ist zuvor als Teil der anderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben worden. Die flammenwidrige Polyesterzusammensetzung ergibt typischerweise eine V2- oder höhere Bewertung in einem UL94-Brenntest. Außerdem ergeben unsere flammenwidrigen Polyesterzusammensetzungen typischerweise eine Brennrate von 0 in dem 'Federal Motor Vehicle Safety Standard 302' (staatlicher Kraftfahrzeugsicherheitsstandard 302)(typischerweise als FMVSS 302 bezeichnet).

[0056] Die Polyesterzusammensetzung kann zu einer Folie oder Tafel geformt werden durch Kalandrieren der Polymerzusammensetzung und Herbeiführen der Kristallisation entweder vor oder nach dem Kalandrierenverfahren. So ist eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Verfahren für eine flammenwidrige Folie oder Tafel, das Folgendes umfasst: (i) Kalandrieren einer Polyesterzusammensetzung, welche (a) 50 bis 95 Gew.-% eines Polyesters mit einer Schmelztemperatur von weniger als 220°C und welcher mehr als 1 Prozent Kristallinität nach dem Anlassen während 2000 Minuten bei einer Temperatur zeigt, bei welcher der Poly-

ester eine maximale Kristallisationsrate besitzt, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer ist; b) 5 bis 50 Gew.-% eines Weichmachers, der mit dem Polyester mischbar ist, basierend auf dem Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung; und c) ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel, das mit dem Polyester, der mit dem Weichmacher weich gemacht wurde, mischbar ist, umfasst, und (ii) das Herbeiführen der Kristallisation während des Schritts (i) oder nach dem Schritt (i). Weiterhin schließt die Erfindung die durch das oben genannte Verfahren hergestellte Folie oder Tafel ein. Somit ist ein weiterer Aspekt der Erfindung eine flammenwidrige Folie oder Tafel, die Folgendes umfasst: (a) 50 bis 95 Gewichtsprozent eines Polyesters mit einer Schmelztemperatur von weniger als 220°C und welcher mehr als 1 Prozent Kristallinität nach dem Anlassen während 2000 Minuten bei einer Temperatur zeigt, bei welcher der Polyester eine maximale Kristallisationsrate besitzt, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer ist; b) 5 bis 50 Gew.-% eines Weichmachers, der mit dem Polyester mischbar ist; und c) ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel, das mit dem Polyester, der mit dem Weichmacher weich gemacht wurde, mischbar ist. Die Polyester, Weichmacher und Flammenschutzmittel sind wie oben beschrieben. Die Bedingungen für das Kalandrierverfahren sind wie zuvor beschrieben; die Polyesterzusammensetzung umfasst typischerweise eine geschmolzene, Pellet- oder Pulverform und wird durch einen Druckspalt zwischen mindestens zwei Kalandrierwalzen bei Temperaturen von 100°C bis 200°C geführt. Der Polyester ist ein statistisches Copolymer und besitzt eine Schmelztemperatur von weniger als 220°C und zeigt mehr als 1 Prozent Kristallinität nach dem Anlassen während 2000 Minuten bei einer Temperatur, bei welcher der Polyester eine maximale Kristallisationsrate aufweist. Typischerweise ist die Kristallisations-Halbwertszeit des Polyesters höher als 5 Minuten; andere Beispiele der Kristallisations-Halbwertszeiten, wie sie der Polyester zeigen kann, sind höher als 7 Minuten, höher als 10 Minuten, höher als 12 Minuten, höher als 20 Minuten, höher als 100 Minuten und höher als 300 Minuten. Die Folie oder Tafel der vorliegenden Erfindung besitzt eine Tg im Bereich von -45°C bis 40°C, vorzugsweise 30°C oder weniger, und eine Schmelztemperatur von höher als 120°C, vorzugsweise höher als 140°C. Weitere Beispiele von Glasübergangstemperaturen, wie sie von dem Polyester gezeigt werden, sind weniger als 25°C, weniger als 20°C, weniger als 10°C und weniger als 0°C.

[0057] Die Polyesterzusammensetzung umfasst 5 bis 50 Gew.-% eines Weichmachers, der mit dem Polyester mischbar ist, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% oder stärker bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%. Der bevorzugte Weichmacher umfasst einen oder mehrere aromatische Ringe und kann zum Beispiel ein oder mehrere Benzoate, Phthalate, Phosphate oder Isophthalate umfassen, wie in Tabelle 1 aufgeführt. Beispiele für Weichmacher schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, Neopentylglycoldibenzoat, Diethylenglycoldibenzoat, Butylbenzylphthalat; und Texanolbenzylphthalat.

[0058] Das Flammenschutzmittel kann der Polyesterzusammensetzung in einer Konzentration von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung, zugegeben werden. Andere Beispiele für die Flammenschutzmittelanteile sind 7 Gew.-% bis 35 Gew.-%, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% und 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Das Flammenschutzmittel kann einen oder mehrere Monoester, Diester oder Triester von Phosphorsäure umfassen. Das phosphorhaltige Flammenschutzmittel kann auch als ein Weichmacher für den Polyester fungieren. Am meisten bevorzugt umfasst der Weichmacher Diethylenglycoldibenzoat, und das Flammenschutzmittel umfasst Resorcinol-bis(diphenylphosphat). Die Polyesterzusammensetzung kann wahlfreie ein Additiv einschließen, das wirksam ist, um ein Anhaften des Polyesters an den Kalandrierwalzen zu verhindern. Dieses Additiv ist zuvor als Teil der anderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben worden. Die flammenwidrige Folie oder Tafel ergibt typischerweise eine V2- oder höhere Bewertung in einem UL94-Brenntest. Außerdem ergeben unsere flammenwidrige Folie oder Tafel typischerweise eine Brennrate von 0 in dem 'Federal Motor Vehicle Safety Standard 302' (staatlicher Kraftfahrzeugssicherheitsstandard 302)(typischerweise als FMVSS 302 bezeichnet).

[0059] Im Schritt (ii) der vorliegenden Erfindung wird die Polyesterzusammensetzung zur Bildung einer Folie oder Tafel kalandriert, und es wird eine Kristallisation herbeigeführt. Das Herbeiführen einer Kristallisation kann entweder während oder nach dem Formen in dem Kalandrierbetrieb erfolgen. In einer Ausführungsform erfolgt das Herbeiführen einer Kristallisation nach dem Kalandrieren durch Strecken. In einer anderen Ausführungsform erfolgt das Herbeiführen einer Kristallisation nach dem Kalandrieren durch Anlassen bei einer höheren Temperatur als der Glasübergangstemperatur der Folie und einer niedrigeren Temperatur als der Schmelztemperatur des Basiscopolyesters. In noch einer anderen Ausführungsform erfolgt das Formen der Folie oder Tafel und das Herbeiführen einer Kristallisation gemeinsam während des Schritts (i) durch Kalandrieren alleine.

[0060] Die Erfindung wird weiter durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

BEISPIELE

[0061] Es folgt eine allgemeine Verfahrensweise für die Herstellung einer flammenwidrigen Polyesterzusammensetzung und ein Verfahren zum Kalandrieren. Flammenwidrige Polyesterzusammensetzungen wurden hergestellt durch Schmelzmischen eines pelletisierten Polyesters mit einer Zusammensetzung, bei der 80 bis 100 Gew.-% Terephthalsäure, 30 bis 80 Gew.-% Ethylenglycol und 20 bis 70 Gew.-% 1,4-Cyclohexandimethanol (Tsunami® Copolyester GS-2, verfügbar von Eastman Chemical Company) mit einem Trenn- bzw. Ablösseadditivkonzentrat (Tsunami® ADD2, verfügbar von Eastman Chemical Company, welches 15 Gew.-% einer Mischung von Montan-Wachsen, verfügbar von Clariant Corporation, enthält, und vorkompondiert in Tsunami®-Copolyester GS-2) schmelzvermischt waren. Ein Weichmacher (Diethylenglycoldibenzozat oder DEGDB, erhalten von Velsicol Chemical Corporation), ein Phosphatester-Flammschutzmittel und verschiedene Füllstoffe und Färbemittel (wie zum Beispiel ein TiO₂-Färbemittelkonzentrat, hergestellt von Eastman Chemical Company) wurden ebenfalls mit dem Polyester schmelzvermischt zur Bildung eines flexiblen Polyestermaterials, das durch Kalandrierungsverfahren verarbeitet werden könnte. Es war nicht notwendig, die Polyesterpellets für das Experiment zu trocknen, da frühere Experimente gezeigt hatten, dass die Hydrolyse des Polyesters bei den in dieser Studie angewandten niedrigen Schmelztemperaturen nicht signifikant ist. Die Mischexperimente wurden auf einem Haake-Buchler Rheocord®-System 40 unter Verwendung einer Schalencharge von 375 Gramm und einer Schalentemperatur von 130°C durchgeführt. Die Schaufelgeschwindigkeit in dem Chargenmischer lag bei 100 U/min. Für jedes Beispiel wurde ein Lab View®-Computersystem eingesetzt, um das Drehmoment und die Temperatur als eine Funktion der Zeit aufzuzeichnen. Nachdem das Drehmoment der Mischschale seinen Peakwert erreicht hatte, wurde das Mischen weiterlaufen gelassen, bis die Schmelztemperatur 150°C erreichte, bevor das Experiment beendet wurde und der Inhalt der Mischschale entfernt wurde. Folien wurden auf einer Zwei-Walzen-Mühle mit Dr.-Collin-Instrumenten kalandriert. Wegen der unterschiedlichen Plastifizierungswirkungen auf das Polymersystem durch die Flammschutzmittel schwankte die Verarbeitungswalzen-Vorgabewert-Temperatur von 140 bis 150°C, um eine angemessene Schmelzfestigkeit und Walzenablösung für die Entfernung von den Walzen zu haben.

[0062] Die Auswahl von DEGDB als Weichmacher erfolgte auf Basis von dessen Wirksamkeit zur Verringerung der Tg, Copolyester-Kompatibilität und der Klarheit des kalandrierten Materials. Andere Weichmacher, wie Butylbenzylphthalat, Dipropylenglycoldibenzozat, Neopentylglycoldibenzozat, Propylenglycoldibenzozat und 2-Ethylhexyl-4-hydroxybenzozat können in dieser Anmeldung verwendet werden.

[0063] Obwohl die Beispiele 1–12 für gefärbte opake Formulierungen gelten, sind die Ergebnisse auf klare, ungefüllte Systeme ebenso anwendbar. Es ist möglich, auch andere Flammschutzmittel dem System zuzugeben, wie Melaminpolyphosphat, Melamincyanurat, Magnesiumhydroxid, Aluminiumtrihydrat, und verschiedene andere kommerziell verfügbare Materialien, wie Flambloc®-Metaborat (verfügbar von Buckman Laboratories). Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3–7 aufgeführt.

[0064] Beispiele 1–12. Die Zusammensetzung und die Brenntestresultate unter Verwendung von Resorcinol-bis(diphenylphosphat), "RDP", als Flammschutzmittel sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 angegeben. Brenntests wurden gemäß dem UL94-Brenntest oder dem 'Federal Motor Vehicle Safety Standard 302' (staatlicher Kraftfahrzeugsicherheitsstandard 302)(typischerweise als FMVSS 302 bezeichnet) durchgeführt. Die Beispiele 1, 2 und 3 sind weiße opake Formulierungen mit Calciumcarbonat-Füllstoff, und die Beispiele 4, 5 und 6 sind weiße opake Formulierungen mit Kaolin-Füllstoff. Die Beispiele 7, 8 und 9 sind schwarze opake Formulierungen mit Calciumcarbonat-Füllstoff, und die Beispiele 10, 11 und 12 sind schwarze opake Formulierungen mit Kaolin-Füllstoff.

[0065] Wie anhand der Daten zu sehen ist, verringerte das Vorhandensein von RDP in den Copolyesterzusammensetzungen die Brennraten. Die Zugabe von RDP zu der Copolyesterzusammensetzung verbesserte die Brennbewertungen in dem vertikalen UL94-Brenntest und verringerte die Brennrate in dem horizontalen FMVSS 302-Brenntest. Die Beispiele 1, 4, 7 und 10 enthielten kein Flammschutzmittel. In diesen Beispielen wurde eine vertikale UL94-Brennbewertung eines Versagens erzielt und die horizontalen Brennraten lagen im Bereich von 40 bis 50 mm/min. In den Beispielen 2, 5, 8 und 11 wurde die Hälfte des DEGDB durch RDP ersetzt. In diesen Beispielen nahm die horizontale Brennrate ab und der vertikale UL94-Brenntest verbesserte sich auf eine V2-Bewertung. In den Beispielen 3, 6, 9 und 12 wurde das gesamte DEGDB durch RDP ersetzt. In diesen Beispielen ergab der UL94-Test eine V2-Bewertung, und die horizontale Brennrate verlangsamte sich signifikant im Vergleich mit Beispielen, die weniger RDP enthielten.

Tabelle 3

Flammenwidrige Polyesterzusammensetzungen

(Weiße opake Formulierungen)

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6
Copolyester (Gew.-%)	57,8	57,8	57,8	57,8	57,8	57,8
Montanwachs-Ablöseadditiv (Gew.-%)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
DEGDB (Gew.-%)	15,3	7,65	0	15,3	7,65	0
TiO ₂ (Gew.-%)	6	6	6	6	6	6
Ruß (Gew.-%)						
CaCO ₃ (Gew.-%)	20	20	20			
Kaolin (Gew.-%)				20	20	20
RDP (Gew.-%)		7,65	15,3		7,65	15,3
Vertikaler Brenntest-Ergebnis (UL94)	Versa- gen	V2	V2	Versa- gen	V2	V2
Durchschnittl. horizontale Brennrate (FMVSS 302)	42	36	11	40	2	0
Tg, °C, der Polyesterzusammensetzung	22	27	39	19	27	37

Tabelle 4

Flammenwidrige Polyesterzusammensetzungen

(Schwarze opake Formulierungen)

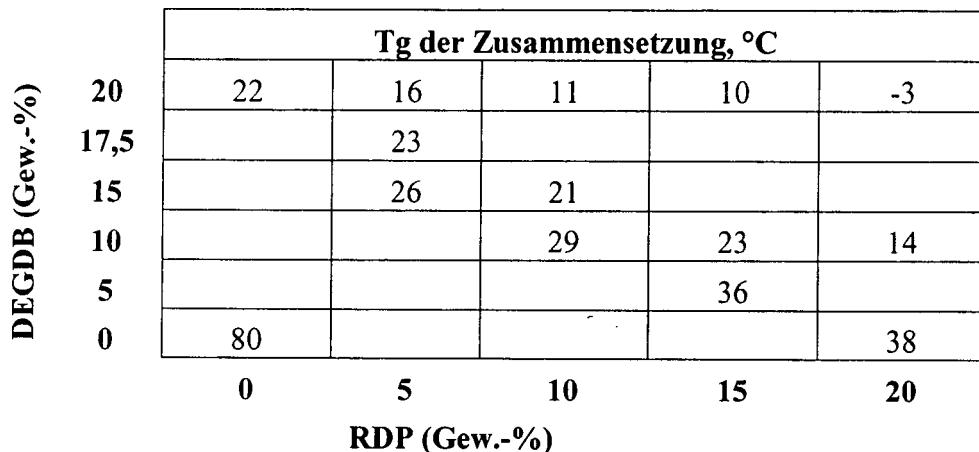
Beispiel Nr.	7	8	9	10	11	12
Copolyester (Gew.-%)	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5
Montanwachs-Ablöseadditiv (Gew.-%)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
DEGDB (Gew.-%)	15,6	7,8	0	15,6	7,8	0
TiO ₂ (Gew.-%)						
Ruß (Gew.-%)	1	1	1	1	1	1
CaCO ₃ (Gew.-%)	20	20	20			
Kaolin (Gew.-%)				20	20	20
RDP (Gew.-%)		7,8	15,6		7,8	15,6
Vertikaler Brenntest-Ergebnis (UL94)	Versa- gen	V2	V2	Versa- gen	V2	V2
Durchschnittl. horizontale Brennrate (FMVSS 302)	50	47	25	52	17	Keine Daten er- halten
Tg, °C	24	31	40	22	29	38

[0066] RDP kann auch zum Ersetzen des gesamten oder eines Teils des Weichmachers verwendet werden. Die Tg der Materialien nahm in dem Maße zu, wie DEGDB durch RDP ersetzt wurde. Die Tg einer nicht weich

gemachten Formulierung ist 80°C. RDP kann sowohl mit starren als auch flexiblen Formulierungen verwendet werden. RDP verringerte die Tg der Polyesterzusammensetzung, war aber weniger wirksam im Vergleich mit DEGDB. Um die richtige Tg bei einer flexiblen Formulierung beizubehalten, muss zusätzliches DEGDB oder anderer Weichmacher typischerweise der Polyesterzusammensetzung zurückgegeben werden. Die Tabelle 5 zeigt die Wirkung der Kombination von DEGDB und RDP auf die Tg der Polyesterzusammensetzung. Die Daten von Tabelle 5 sind in Klammern zwischen einer 1:1-Ersetzung von DEGDB durch RDP und der Zugabe von RDP zu der Formulierung ohne einen Abfall des DEGDB-Anteils angegeben.

Tabelle 5

Wirkung von DEGDB und RDP auf die Tg



[0067] Die tatsächlichen Anteile, die zur Beibehaltung einer Tg von weniger als oder gleich Raumtemperatur erforderlich sind, entsprechen in etwa dem Ersetzen von DEGDB durch $2 \times$ RDP. Die Voraussagedaten von Tabelle 6 zeigen den vorhergesagten Anteil von DEGDB, der bei verschiedenen RDP-Anteilen erforderlich ist, um eine Raumtemperatur Tg beizubehalten.

Tabelle 6

Vorhergesagte Anteile von RDP und DEGDB

RDP (Gew.-%)	DEGDB (Gew.-%)	Tg (°C)
0	20	22
5	17,5	23
10	15	21
15	10	23
20	6	20

[0068] Beispiele 13–20. Flammenwidrige Polyesterzusammensetzungen wurden mit Hilfe der oben beschriebenen allgemeinen Verfahrensweise hergestellt, aber unter Verwendung verschiedener Phosphat-Flammeschutzmittel in einer Konzentration von 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

Beispiel	Flammschutzmittel	Durchschnittliche Brennrate	Tg °C
13	NCENDX® P-30b (verfügbar von Albemarle Chemical Co.)	0	15
14	Tilaurylphosphit	0	
15	Triphenylphosphat	0	-4
16	Reofos® 507 (Mischung von Triarylphosphaten "TAP"; TAP tert-butyliert; Mono(t-butylphenyl)diphenylphosphat, verfügbar von Great Lakes Chemical Co.)	0 (2 Proben) 48 (1 Probe)	6
17	Bisphenol-A-diphosphat	0	12
18	Trixylenylphosphat	0	4
19	Tricresylphosphat	0	-12
20	Isodecyldiphenylphosphat	87	-8

Patentansprüche

1. Flammenwidrige Polyesterzusammensetzung zum Kalandrieren, umfassend:

- (a) einen Polyester mit einer Kristallisations-Halbwertszeit von einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer ist;
- (b) einen Weichmacher, der einen oder mehrere aromatische Ringe umfasst, wobei der Weichmacher 10 bis 40 Gewichtsprozent (Gew.-%) der Polyesterzusammensetzung ausmacht, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung, und eine 5 mil (0,127 mm) dicke Folie des Polyesters auflöst, wodurch eine klare Lösung bei einer Temperatur von 160°C oder weniger erzeugt wird;
- (c) ein phosphorhaltiges Flammschutzmittel, das mit dem Polyester, der mit dem Weichmacher weich gemacht wurde, mischbar ist; und
- (d) ein Additiv, welches wirksam ist, um ein Anhaften des Polyesters an Kalandrierwalzen zu verhindern.

2. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 1, wobei der Weichmacher einen Löslichkeitsparameter im Bereich von 9,5 bis 13,0 $\text{kal}^{0,5} \text{ cm}^{-1,5}$ aufweist.

3. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 2, wobei der Weichmacher ein Ester ist, umfassend:

- (i) einen Säurerest, der eines oder mehrere von folgenden umfasst: Phthalsäure, Adipinsäure, Trimellitsäure, Benzoësäure, Azelainsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Buttersäure, Glutarsäure, Zitronensäure oder Phosphorsäure; und
- (ii) einen Alkoholrest, umfassend eines oder mehrere von folgenden: Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, Stearylalkohol, Laurylalkohol, Phenol, Benzylalkohol, Hydrochinon, Catechin, Resorcinol, Ethylenglycol, Neopentylglycol, 1,4-Cyclohexandimethanol oder Diethylenglycol.

4. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 3, wobei die Kristallisations-Halbwertszeit des Polyesters mindestens 12 Minuten beträgt.

5. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 4, wobei der Polyester (i) mindestens 80 Molprozent an Diäureresten, umfassend eines oder mehrere von folgenden: Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder Isophthalsäure; und (ii) Diolreste, umfassend 10 bis 100 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol und 0 bis 90 Molprozent von einem oder mehreren Diolen, die aus Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglycol, Diethylenglycol, 1,4-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, und Polyalkylen glycol gewählt sind, umfasst, wobei die Säurereste auf 100 Molprozent basieren und die Diolreste auf 100 Molprozent basieren.

6. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 5, wobei die Diolreste 10 bis 100 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol und 0 bis 90 Molprozent Ethylenglycol umfassen.

7. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 5, wobei die Disäurereste ferner 0 bis 20 Molprozent von einer oder mehreren modifizierten Disäuren umfassen, welche eines oder mehrere von folgenden umfassen: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Dimersäure, oder Sulfoisophthalsäure; und der Weichmacher ein oder mehrere Benzoate, Phthalate, Phosphate oder Isophthalate umfasst.

8. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 7, wobei der Weichmacher Diethylenglycoldibenzooat umfasst.

9. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 7, wobei der Flammenhemmstoff 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung, von einem oder mehreren Monoestern, Diestern oder Triestern von Phosphorsäure umfasst.

10. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 9, wobei der Flammenhemmstoff Resorcinol bis (diphenylphosphat) umfasst.

11. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 9, wobei die Polyesterzusammensetzung eine Tg von 30°C oder weniger umfasst.

12. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 1, wobei die Kristallisations-Halbwertszeit von einem geschmolzenen Zustand mindestens 10 Minuten beträgt; wobei Polyester (i) mindestens 80 Molprozent an Disäureresten, welche eines oder mehrere von folgenden umfassen: Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder Isophthalsäure; und (ii) Diolreste, umfassend 20 bis 40 Molprozent 1,4-Cyclohexandimethanol und 60 bis 80 Molprozent von einem oder mehreren Diolen, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, umfassen, wobei die Disäurereste auf 100 Molprozent basieren und die Diolreste auf 100 Molprozent basieren; und wobei die Polyesterzusammensetzung 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% an Weichmacher, umfassend ein oder mehrere Benzoate, Phthalate, Phosphate oder Isophthalate; 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% an einem phosphorhaltigen Flammenhemmstoff, der mit dem Polyester mischbar ist, welcher mit dem Weichmacher weich gemacht wurde; und ein Additiv, welches wirksam ist, um ein Anhaften des Polyesters an Kalandrierwalzen zu verhindern, umfasst, wobei die Gew.-% auf dem Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung basieren.

13. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 12, wobei das Additiv 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyesterzusammensetzung, von einem oder mehreren Fettsäureamiden, Metallsalzen von organischen Säuren, Fettsäuren, Fettsäuresalzen, Fettsäureestern, Kohlenwasserstoffwachsen, Esterwachsen, Phosphorsäureestern, chemisch modifizierten Polyolefinwachsen; Glycerinestern, Talk oder Acrylcopolymeren umfasst.

14. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 13, wobei das Additiv Erucylamid, Stearamid, Calciumstearat, Zinkstearat, Stearinsäure, Oleinsäure, Palmitinsäure, Paraffinwachs, Polyethylenwachse, Polypropylenwachse, Carnaubawachs, Glycerolmonostearat und Glyceroldistearat umfasst.

15. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 13, wobei das Additiv (i) eine Fettsäure oder ein Salz einer Fettsäure, die mehr als 18 Kohlenstoffatome enthält, und (ii) ein Esterwachs, welches einen Fettsäurerest, die mehr als 18 Kohlenstoffatome enthält, mit einem Alkoholrest, der 2 bis 28 Kohlenstoffatome enthält, umfasst, wobei das Verhältnis von der Fettsäure oder dem Salz einer Fettsäure zu dem Esterwachs 1:1 oder größer ist.

16. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 15, wobei die Fettsäure Montansäure umfasst; das Salz einer Fettsäure eines oder mehrere von folgenden umfasst: das Natriumsalz von Montansäure, das Calciumsalz von Montansäure oder das Lithiumsalz von Montansäure; wobei der Fettsäurerest des Esterwachs Montansäure umfasst; und der Alkoholrest des Esterwachs eines oder mehrere von folgenden umfasst: Montanyl-alkohol, Ethylenglycol, Butylenglycol, Glycerol oder Pentaerythritol.

17. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 16, wobei das Esterwachs partiell mit Calciumhydroxid verseift wurde.

18. Polyesterzusammensetzung von Anspruch 17, wobei das Verhältnis von der Fettsäure oder dem Salz einer Fettsäure zu dem Esterwachs 2:1 oder mehr beträgt.

19. Verfahren zur Herstellung einer Flammenhemmstofffolie oder einer -tafel, umfassend das Kalandrieren

der Polyesterzusammensetzung von mindestens einem der Ansprüche 1–18.

20. Flammenhemmstofffolie oder -tafel, umfassend eine Polyesterzusammensetzung von mindestens einem der Ansprüche 1–18.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen