



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2005 005 712 T2** 2009.04.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 809 702 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2005 005 712.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2005/040961**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 819 620.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2006/053232**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.11.2005**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **18.05.2006**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.07.2007**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **26.03.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.04.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08L 67/02** (2006.01)  
**C08L 67/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

<b>627754 P</b>	<b>12.11.2004</b>	<b>US</b>
<b>270976</b>	<b>10.11.2005</b>	<b>US</b>

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**STRAND, Marc Alan, Kingsport, TN 37664, US;  
PINER, Rodney Layne, Kingsport, TN 37664, US;  
SALYER, David Gayle, Kingsport, TN 37663, US**

(54) Bezeichnung: **POLYESTERGEMISCHTE MIT VERBESSERTER WEISSBRUCHBESTÄNDIGKEIT FÜR FILM- UND FOLIENANWENDUNGEN**

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

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

**Beschreibung****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Diese Erfindung betrifft Polyestergemische für die Extrusion und/oder das Kalandrieren und spezieller Polyestergemische, die ein verbessertes Weißbruchverhalten ermöglichen. Die Erfindung betrifft ferner Extrusions- und/oder Kalanderverfahren für diese Polyestergemische und dünne oder dicke Polyesterfolie, die daraus hergestellt ist.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Dünne und dicke Folienprodukte werden in vielen Anwendungen oft während des Zusammenbaus gespannt und kaltgeformt. Zum Beispiel werden in einigen Haushaltsgeräteanwendungen häufig opake und farbige Filme anstelle eines Anstrichs auf Metall laminiert. In diesem Fall wird der Polymerfilm in flacher Form auf das Metall laminiert. Das Metall mit der Polymerfolien-Laminierung wird dann zu einer Form gebogen oder gepresst, um Haushaltsgerätegehäuse für Waschmaschinen, Trockner, Kühlschränke und dergleichen zu bilden. Während dieses Kaltformungsverfahrens tendieren einige Polymerfolien-Formulierungen dazu, weiß zu werden, wenn sie in eine Form gebogen und gestreckt werden, und verursachen, dass unattraktive weiße Streifen in der Oberfläche des Haushaltsgeräts auftreten. Dieses Problem ist bei dunklen Farben ausgeprägter. Das Weißbruchverhalten wird gewöhnlich visuell bestimmt. Eine Folie wird gewöhnlich auf 50% oder 100% Dehnung gestreckt und bezüglich Farbänderungen überprüft. Flexible dünne und dicke Folienprodukte, die keine Weißbruchbildungseigenschaften zeigen, sind deshalb für viele Anwendungen hoch wünschenswert.

**[0003]** Das Kalandrieren ist ein wirtschaftliches und hoch effizientes Verfahren zur Erzeugung von dicken und dünnen Folien aus Kunststoffen wie weichgemachtem und starrem Poly(vinylchlorid), hierin als „PVC“ abgekürzt, und Polypropylen-Zusammensetzungen. Die dicke und dünne Folie weisen gewöhnlich eine Dicke im Bereich von etwa 1 Mil (0,225 mm) bis etwa 80 Mil (2,0 mm) auf. Dünne oder dicke kalandrierte PVC-Folien werden leicht zu verschiedenen Formen wärmegeformt, die in einem großen Bereich von Anwendungen verwendet werden können, einschließlich Verpackung, Pool-Auskleidungen, auf grafischem Gebiet, einschließlich Transaktionskarten, Sicherheitskarten, Furnieren, Wandbedeckungen, Büchereinbänden, Aktendeckeln, Bodenfliesen und Produkten, die in einem zweiten Vorgang bedruckt, dekoriert oder laminiert werden. Eine zusätzliche Erörterung von Polypropylenharz-Zusammensetzungen, die in Kalanderverfahren verwendet werden, kann in der japanischen Patentanmeldung Nr. Hei 9-40823 und in der europäischen Patentanmeldung Nr. 0 744 439 A1 gefunden werden.

**[0004]** Im Gegensatz dazu beinhaltet die herkömmliche Verarbeitung von Polyestern zu dünnen oder dicken Folien das Extrudieren einer Polyesterschmelze durch ein Verteilerstück einer flachen Düse. Eine manuelle oder automatische Düsenlippeneinstellung wird verwendet, um die Dicke einer Materialbahn zu steuern. Wassergekühlte Kühlwalzen werden verwendet, um die geschmolzene Bahn abzuschrecken und ihr eine glatte Oberflächenbeschaffenheit zu verleihen.

**[0005]** PVC-Zusammensetzungen bilden bei weitem den größten Teil des Geschäfts mit kalandrierten dünnen und dicken Folien. Geringe Mengen anderer thermoplastischer Polymere, wie z. B. thermoplastische Kautschuke, gewisse Polyurethane, Talkgefülltes Polypropylen, Acrylnitril/Butadien/Styrol-Terpolymere (ABS) und chloriertes Polyethylen, werden manchmal durch Kalanderverfahren verarbeitet. Im Gegensatz dazu sind Polyester-Polymere, wie z. B. Poly(ethylenterephthalat), hierin als „PET“ abgekürzt, oder Poly(1,4-butylenterephthalat), hierin als „PBT“ abgekürzt, schwierig erfolgreich zu kalandrieren. Zum Beispiel weisen PET-Polymere mit inneren Viskositätswerten von etwa 0,6 Deziliter/Gramm (hierin abgekürzt als „dl/g“) typisch eine ungenügende Schmelzfestigkeit auf, um sich auf Kalandervalzen geeignet zu verhalten. Die Schmelzfestigkeit ist als die Fähigkeit eines Polymers definiert, sein Gewicht im geschmolzenen Zustand zu tragen. Beim Kalandrieren ist die Schmelzfestigkeit mit der Fähigkeit verbunden, die Folie ohne Verformung aus dem Walzenverfahren zu entfernen. Zum Beispiel hängt ein Polymer mit niedriger Schmelzfestigkeit schnell durch, wenn es kalandriert wird, und trifft auf dem Boden auf, wohingegen ein Polymer mit einer hohen Schmelzfestigkeit seine Form für eine viel längere Zeit beibehält und weiterverarbeitet werden kann. Die Schmelzfestigkeit ist demgemäß wichtig, um die Menge an „Hinunterziehen“ und Schwerkraftinduziertem Durchhängen zu minimieren, welchem das Polymer beim Kalanderverfahren ausgesetzt wird. Hinunterziehen ist beim Kalandern als das Maß der Dickenverringerung zwischen den Kalandervalzen und dem Aufnahmesystem definiert und wird als das Verhältnis der nominellen Dicken- oder Breitenabmessung, wenn der Film aus den Kalandervalzen austritt, mit den gleichen Abmessungen an den Aufnahmerollen ausgedrückt.

**[0006]** PET und andere Polyester-Polymere neigen auch dazu, bei typischen Verarbeitungstemperaturen von 160°C bis 180°C zu kristallisieren, was ein inhomogene Masse zum Ergebnis hat, die auch hohe Kräfte auf die Kalandrerlager ausübt. Zunehmende Verarbeitungstemperaturen verringern die Schmelzviskosität und verbessern die Verarbeitbarkeit. Höhere Temperaturen können jedoch einen Abbau des Polyesters, wie beispielsweise durch thermischen Abbau, Hydrolyse des Polymer durch Einwirkung von atmosphärischer Feuchtigkeit und die Bildung von Farbkörpern, verursachen. Typische PET-Polymere weisen auch eine Tendenz auf, bei höheren Verarbeitungstemperaturen an den Kalandrerwalzen zu kleben. Das Kalandrieren von verschiedenen Polyester-Zusammensetzungen und mehrere Ansätze im Hinblick auf diese Probleme sind z. B. in den U.S. Patenten Nr. 5,998,005; 6,068,910; 6,551,688; der U.S. Patentanmeldung Serial No. 10/086,905; den japanischen Patentanmeldungen Nr. 8-283547; 7-278418; 2002-53740; 10-363-908; 2002-121362; 2003-128894; 11-158358; und der WO 02/28967 beschrieben worden. Obwohl einige dieser Schwierigkeiten durch sorgfältige Wahl der Polymer-Eigenschaften, Zusätze und Verarbeitungsbedingungen vermieden werden können, ist das Kalandrieren von Polyestern mit hohen Verarbeitungsgeschwindigkeiten schwierig.

**[0007]** Die EP A-1066339 beschreibt eine Polyesterharz-Zusammensetzung zum Kalandrieren, welche umfasst: (a) einen Polyester mit einer Kristallisationshalbwertszeit aus einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten und (b) ein Additiv zum Verhindern des Klebens des Polyesters an Kalandrerwalzen. Der Polyester umfasst (i) mindestens 80 Mol-% einer Disäurerest-Komponente, die ausgewählt ist aus Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Isophthalsäure und deren Mischungen, und (ii) mindestens 80% einer Diolrest-Komponente, die ausgewählt ist aus Diolen, die 2 bis etwa 10 Kohlenstoffatome enthalten, und deren Mischungen, wobei die Disäurerest-Komponente auf 100 Mol-% basiert und die Diolrest-Komponente auf 100 Mol-% basiert.

**[0008]** Die obigen Nachteile des Standes der Technik veranschaulichen den Bedarf an dünnen oder dicken Folienprodukten, die durch Extrusion oder durch Kalandrieren erzeugt werden können und die keine Weißbruchbildung zeigen. Diese Produkte hätten Anwendungen wie Holz- und Metalllamine, auf dem grafischen Gebiet, Transaktionskarten, Sicherheitskarten, Furniere, Wandbedeckungen, Bucheinbände, Aktendeckel und dergleichen.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0009]** Wir haben überraschend entdeckt, dass Polyestergemische, die einen Polyester und ein Polyester-Elastomer umfassen, unter Bildung von dünner oder dicker Folie kalandriert oder extrudiert werden können, welche verbesserte Weißbrucheigenschaften zeigt. Demgemäß stellt die vorliegende Erfindung ein Polyestergemisch bereit, welches umfasst:

- (a) einen Polyester, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer mit einer Kristallisationshalbwertszeit aus einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten ist;
- (b) ein oder mehrere Polyester-Elastomere und
- (c) gegebenenfalls einen Trennzusatz in einer wirksamen Menge, um das Kleben des Polyesters an Kalandrerwalzen zu verhindern.

**[0010]** Das Polyestergemisch der vorliegenden Erfindung kann unter Erzeugung einer dünnen oder dicken Folie, die ausgezeichnete Weißbrucheigenschaften, gute Oberflächeneigenschaften, eine gute Zähigkeit und eine gute Flexibilität aufweist, kalandriert oder extrudiert werden. Das Gemisch der Verbindung kann andere Zusätze einschließen; wie z. B. Weichmacher, Flammverzögerer, Antioxidantien, Antiblockiermittel, Füllstoffe, Färbemittel und Pigmente. Bei dem Polyester kann es sich um irgendeinen amorphen oder im Wesentlichen amorphen Polyester mit einer Kristallisationshalbwertszeit aus dem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten handeln. Der Polyester umfasst typisch mindestens 80 Mol-% Reste von Terephthalsäure, bezogen auf die Gesamtmol an Disäureresten. Das Polyester-Elastomer kann irgendeinen statistischen oder Block-Copolyester umfassen, der elastomere Eigenschaften zeigt. Repräsentative Beispiele für Polyester-Elastomere umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, statistische oder Blockpoly(etherester)-Polymere, die Polyester-Segmente und Polyether-Segmente mit Molekulargewichten von 400 bis 12000 umfassen, und aromatisch-aliphatische Polyester.

**[0011]** Die Erfindung stellt auch ein Polyestergemisch bereit, welches umfasst:

- (a) etwa 5 bis etwa 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs, eines Polyesters mit einer Kristallisationshalbwertszeit aus einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer ist, welches umfasst:
- (i) Disäurereste, die mindestens 80 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmol an Disäureresten, eines oder mehrerer Reste von Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder Isophthal-

säure umfassen; und

(ii) Diolreste, die etwa 10 bis etwa 100 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmol an Diolresten, Reste von 1,4-Cyclohexandimethanol und 0 bis etwa 90 Mol-% Reste eines oder mehrerer Diole umfassen, die ausgewählt sind aus Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglycol, Diethylenglycol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, 1,3-Cyclohexandimethanol, Eisphenol A und Polyalkylenglycol;

(b) etwa 5 bis etwa 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs, eines oder mehrere Polyester-Elastomere, welche umfassen:

(i) Disäurereste, welche die Reste einer oder mehrere Disäuren umfassen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, und substituierten oder unsubstituierten aromatischen Dicarbonsäuren, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, und

(ii) Diolreste, welche die Reste eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter Diole umfassen, die ausgewählt sind aus Gruppe bestehend aus aliphatischen Diolen, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, Poly(oxyalkylen)glycolen und Copoly(oxyalkylen)glycolen mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 12000, cycloaliphatischen Diolen, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, und aromatischen Diolen, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten; und

(c) gegebenenfalls einen Trennzusatz in einer wirksamen Menge, um das Kleben des Polyestergemischs an Kalandervalzen zu verhindern.

**[0012]** Die Erfindung stellt weiter ein Polyestergemisch bereit, welches umfasst:

(a) einen Polyester, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer mit einer Kristallisationshalbwertszeit aus einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten ist;

(b) ein oder mehrere Polyester-Elastomere, welche umfassen:

(i) Disäurereste, welche die Reste einer oder mehrerer substituierten oder unsubstituierter cycloaliphatischer Dicarbonsäuren umfassen, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten; und

(ii) Diolreste, welche die Reste eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter Diole umfassen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Diolen, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, Poly(oxyalkylen)glycol und Copoly(oxyalkylen)glycolen mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 12000, cycloaliphatischen Diolen, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, und aromatischen Diolen, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten; und

(c) gegebenenfalls einen Trennzusatz in einer wirksamen Menge, um das Kleben des Polyestergemischs an Kalandervalzen zu verhindern.

**[0013]** Zusätzlich stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer dünnen oder dicken Folie bereit, welches das Extrudieren oder Kalandrieren der Polyestergemische der Erfindung umfasst.

**[0014]** Die vorliegende Erfindung stellt auch eine dünne oder dicke Polyesterfolie bereit, die durch die hierin beschriebenen Extrusions- oder Kalanderverfahren erzeugt worden ist.

**[0015]** Die Polyestergemische, dünnen und dicken Folien der Erfindung können auch Weichmacher und/oder Flammverzögerer einschließen, um ihre Flexibilität zu erhöhen und ihre Verwendung in kommerziellen Anwendungen zu ermöglichen, die eine Flammenbeständigkeit erfordern. Die dünnen oder dicken Folien weisen ein ausgezeichnetes Aussehen, eine ausgezeichnete Flexibilität und ausgezeichnete Flammverzögerungseigenschaften auf und können in einer großen Vielfalt von dekorativen und Verpackungsanwendungen verwendet werden. Die dünnen oder dicken Folien werden leicht zu verschiedenen Formen für spezielle Verpackungsanwendungen sowohl für Nahrungs- als auch Nicht-Nahrungsprodukte wärmegeformt. Sie können mit einer großen Vielfalt von Druckfarben bedruckt werden und können in-line oder off-line mit Stoffen oder anderer dünner oder dicker Kunststoffolie laminiert werden. Einige spezielle Endverwendungen umfassen das grafische Gebiet, Transaktionskarten, Sicherheitskarten, Furniere, Wandbedeckungen, Bucheinbände, Aktendeckel und dergleichen.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

**[0016]** In einer Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung ein Polyestergemisch bereit, welches umfasst:

(a) einen Polyester, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer mit einer Kristallisationshalbwertszeit aus einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten ist;

(b) einen oder mehrere Polyester-Elastomere und

(c) gegebenenfalls einen Trennzusatz in einer wirksamen Menge, um das Kleben des Polyestergemischs an Kalandervalzen zu verhindern.

**[0017]** Das Polyestergemisch der vorliegenden Erfindung kann zur Erzeugung einer dünnen oder dicken Folie mit ausgezeichneten Weißbrucheigenschaften, guten Oberflächeneigenschaften, guter Zähigkeit und guter Flexibilität kalandriert oder extrudiert werden. Das Polyestergemisch kann auch einen oder mehrere Weichmacher umfassen, um die Flexibilität und Weichheit der kalandrierten Polyesterfolie zu erhöhen, die Verarbeitung des Polyesters zu verbessern und dazu beizutragen, das Kleben des Polyesters an den Kalandervalzen zu verhindern. Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung einer dicken oder dünnen Folie durch Kalandrieren der neuen Polyestergemische und die dünne oder dicke Folie bereit, die aus derartigen Kalandrierungsverfahren erzeugt wird. Die kalandrierte dünne oder dicke Folie weist typisch eine Dicke im Bereich von etwa 1 Mil (0,05 mm) bis etwa 80 Mil (2 mm) auf.

**[0018]** Falls nicht anders angegeben, sollen alle Zahlen, welche Mengen von Bestandteilen, Eigenschaften, wie Molekulargewicht, Reaktionsbedingungen usw. ausdrücken und in der Beschreibung und den Ansprüchen verwendet werden, so verstanden werden, dass sie in allen Fällen durch den Ausdruck „etwa“ modifiziert sind. Demgemäß sind, falls nicht das Gegenteil angegeben ist, die numerischen Parameter, die in der folgenden Beschreibung und den beigefügten Ansprüchen angegeben sind, Näherungen, die in Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften variieren, die von der vorliegenden Erfindung erhalten werden sollen. Allermindestens sollte jeder numerische Parameter mindestens im Licht der Zahl der mitgeteilten signifikanten Ziffern und durch Anwendung gewöhnlicher Rundungstechniken betrachtet werden. Weiter sollen die in dieser Beschreibung und den Ansprüchen angegebenen Bereiche speziell den gesamten Bereich und nicht nur den oder die Endpunkt(e) einschließen. Zum Beispiel soll ein Bereich, der als 0 bis 10 angegeben ist, bei ganzen Zahlen zwischen 0 und 10, wie z. B. 1, 2, 3, 4, usw., alle Brüche zwischen 0 und 10, z. B. 1,5, 2,3, 4,57, 6,1113 usw., und die Endpunkte 0 und 10 offenbaren. Auch soll ein Bereich, der mit chemischen Substituentengruppen verbunden ist, wie z. B. „(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Kohlenwasserstoffe“, speziell C<sub>1</sub>- und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe sowie C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe einschließen und offenbaren.

**[0019]** Die numerischen Bereiche und Parameter, die verwendet werden, um die Erfindung zu beschreiben, sind Näherungen. Nichtsdestoweniger werden die numerischen Werte, die in den speziellen Beispielen angegeben sind, so genau wie möglich mitgeteilt. Jeder numerische Wert enthält jedoch inhärent gewisse Fehler, die notwendigerweise aus der Standardabweichung resultieren, die bei ihren jeweiligen Testmessungen gefunden werden. Der Ausdruck „Polyester“, wie er hierin verwendet wird, soll „Copolyester“ einschließen und ist so zu verstehen, dass er ein synthetisches Polymer bedeutet, das durch die Polykondensation einer oder mehrerer difunktioneller Carbonsäuren mit einer oder mehreren difunktionellen Hydroxylverbindungen hergestellt ist. Typisch ist die difunktionelle Carbonsäure eine Dicarbonsäure und ist die difunktionelle Hydroxylverbindung ein zweiwertiger Alkohol, wie z. B. Glycole und Diole. Alternativ kann die difunktionelle Carbonsäure eine Hydroxycarbonsäure sein, wie z. B. p-Hydroxybenzoesäure, und die difunktionelle Hydroxylverbindung kann ein aromatischer Kern sein, der zwei Hydroxylsubstituenten trägt, wie z. B. Hydrochinon.

**[0020]** Der Ausdruck „Rest“ bedeutet, wie hierin verwendet, jede organische Struktur, die durch eine Polykondensationsreaktion, welche das entsprechende Monomer beinhaltet, einem Polymer oder Weichmacher einverleibt ist. Der Ausdruck „Struktureinheit“ bedeutet, wie hierin verwendet, eine organische Struktur mit einem Dicarbonsäure-Rest und einem Diol-Rest, der durch eine Carbonyloxygruppe gebunden ist. So können die Dicarbonsäure-Reste von einem Dicarbonsäure-Monomer oder seinen zugehörigen Säurehalogeniden, Estern, Salzen, Anhydriden oder deren Mischungen abstammen. Wie hierin verwendet, soll deshalb der Ausdruck „Dicarbonsäure“ Dicarbonsäuren und irgendein Derivat einer Dicarbonsäure, einschließlich ihrer zugehörigen Halogenide, Ester, Halbestere, Salze, Halbsalze, Anhydride, gemischten Anhydride oder deren Mischungen, die in einem Polykondensationsverfahren zur Herstellung eines Polyesters mit hohem Molekulargewicht nützlich sind, einschließen.

**[0021]** Die Polyestergemische der vorliegenden Erfindung werden aus Polyestern hergestellt, welche Dicarbonsäurereste, Diolreste und gegebenenfalls verzweigende Monomerreste umfassen. Die Polyester der vorliegenden Erfindung enthalten im Wesentlichen gleiche Molanteile an Säureresten (100 Molprozent) und Diolresten (100 Molprozent), die in im Wesentlichen gleichen Anteilen reagieren, so dass die Gesamtmol der Struktureinheiten gleich 100 Molprozent sind. Die Molprozentsätze, die in der vorliegenden Erfindung bereitgestellt werden, können deshalb auf die Gesamtmol an Säureresten, die Gesamtmol an Diolresten oder die Gesamtmol an Struktureinheiten bezogen sein. Zum Beispiel bedeutet ein Polyester, der 30 Molprozent Isophthalsäure, bezogen auf die gesamten Säurereste, enthält, dass der Polyester 30 Molprozent Isophthalreste von insgesamt 100 Molprozent Säureresten enthält. Deshalb liegen 30 Mol Isophthalreste pro jede 100 Mol Säureres-

te vor. In einem weiteren Beispiel bedeutet ein Polyester, der 30 Molprozent Ethylenglycol, bezogen auf die gesamten Diolreste enthält, den Polyester, der 30 Molprozent Ethylenglycolreste aus insgesamt 100 Molprozent Diolresten enthält. So liegen 30 Mol Ethylenglycolreste pro jede 100 Mol Diol-Reste vor.

**[0022]** Die Polyester dieser Erfindung besitzen Kristallisationshalbwertszeiten aus einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten. Die Kristallisationshalbwertszeit kann z. B. mindestens 7 Minuten, mindestens 10 Minuten, mindestens 12 Minuten, mindestens 20 Minuten und mindestens 30 Minuten betragen. Typisch sind Polyester, die eine Kristallisationshalbwertszeit von mindestens 5 Minuten besitzen, Copolyester oder statistische Copolymere. Der Ausdruck „statistisches Copolymer“ bedeutet, wie hierin verwendet, dass der Polyester mehr als einen Diol- und/oder Disäurerest umfasst, wobei die verschiedenen Diol- oder Disäurereste statistisch entlang der Polymerkette verteilt sind. So bedeutet der Ausdruck „statistische Copolymere“, wie er im Zusammenhang mit den Polyestern der vorliegenden Erfindung verwendet wird, dass die Polyester nicht „Homopolymere“ oder „Blockcopolymere“ sind, wie es vom Fachmann verstanden würde. Bevorzugt besitzen die Polyester, die statistische Copolymere sind, eine im Wesentlichen amorphe Morphologie, was bedeutet, dass die Polyester im Wesentlichen ungeordnete Bereiche an Polymer umfassen. Amorphe oder halbkristalline Polymere zeigen typischerweise entweder nur eine Glasübergangstemperatur (hierin als „T<sub>g</sub>“ abgekürzt) allein oder eine Glasübergangstemperatur zusätzlich zu einem Schmelzpunkt (hierin als „T<sub>m</sub>“ bezeichnet), wie durch wohlbekannte Techniken, z. B. Differentialscanningkalorimetrie (DSK) gemessen. Die gewünschte Kristallisationskinetik aus der Schmelze kann auch durch die Zugabe von polymeren Zusätzen, wie z. B. Weichmachern, oder durch Änderung der Molekulargewichteigenschaften des Polymers erzielt werden.

**[0023]** Die Kristallisationshalbwertszeit des Polyesters, wie hierin verwendet, kann unter Verwendung von dem Fachmann wohlbekannten Methoden gemessen werden. Zum Beispiel kann die Kristallisationshalbwertszeit unter Verwendung eines Perkin-Elmer-Modell TXC-2 Differentialscanningkalorimeters gemessen werden. Die Kristallisationshalbwertszeit wird aus dem geschmolzenen Zustand unter Verwendung des folgenden Verfahrens gemessen: eine 15,0 mg-Probe des Polyesters wird in einem Aluminiumtiegel fest verschlossen und mit einer Geschwindigkeit von etwa 320°C/min für 2 Minuten auf 290°C erwärmt. Die Probe wird dann sofort mit einer Geschwindigkeit von etwa 320°C/min in Anwesenheit von Helium auf die vorbestimmte isotherme Kristallisationstemperatur abgekühlt. Die isotherme Kristallisationstemperatur ist die Temperatur zwischen der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur, welche die höchste Kristallisationsgeschwindigkeit ergibt. Die isotherme Kristallisationstemperatur ist z. B. in Elias H., *Macromolecules*, Plenum Press: NY, 1977, S. 391, beschrieben. Die Kristallisationshalbwertszeit wird als die Zeitspanne vom Erreichen der isothermen Kristallisationstemperatur bis zum Punkt eines Kristallisations-Peaks in der DSK-Kurve bestimmt.

**[0024]** Die Disäurereste des Polyesters umfassen bevorzugt mindestens 80 Molprozent (Mol%), bezogen auf die Gesamtmol an Disäureresten, eines oder mehrerer Reste von Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder Isophthalsäure. Jedes der verschiedenen Isomere von Naphthalindicarbonsäure oder alle Mischungen von Isomeren können verwendet werden, aber die 1,4-, 1,5-, 2,6- und 2,7-Isomere sind bevorzugt. Cycloaliphatische Dicarbonsäuren, wie z. B. 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, können als reines cis- oder trans-Isomer oder als eine Mischung von cis- und trans-Isomeren vorliegen. Zum Beispiel kann der Polyester etwa 80 bis etwa 100 Mol-% Disäurereste von Terephthalsäure und 0 bis etwa 20 Mol% Disäurereste von Isophthalsäure umfassen.

**[0025]** Der Polyester enthält auch Diolreste, die etwa 10 bis etwa 100 Mol-% der Reste von 1,4-Cyclohexandimethanol und 0 bis etwa 90 Mol-% der Reste eines oder mehrerer anderer Diole umfassen, welche 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatome enthalten. Wie hierin verwendet, ist der Ausdruck „Diol“ synonym mit dem Ausdruck „Glycol“ und bedeutet jeden zweiwertigen Alkohol. Zum Beispiel können die Diolreste etwa 10 bis etwa 100 Molprozent, bezogen auf die Gesamtmol an Diolresten, Reste von 1,4-Cyclohexandimethanol und 0 bis etwa 90 Molprozent Reste eines oder mehrerer Diole umfassen, die ausgewählt sind aus Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglycol, Diethylenglycol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, 1,3-Cyclohexandimethanol, Eisphehol A und Polyalkylenglycol. Beispiele für geeignete Polyalkylenglycole umfassen Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Polybutylenglycol und dergleichen. Weitere Beispiele für Diole, die in den Polyestern unserer Erfindung verwendet werden können, sind Triethylenglycol; 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; 1,5-Pentandiol; Thiodiethanol; 1,2-Cyclohexandimethanol; 1,3-Cyclohexandimethanol; p-Xylylendiol; Eisphehol S oder Kombinationen von zwei oder mehr dieser Glycole. Die cycloaliphatischen Diole, z. B. 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, können als ihre reinen cis- oder trans-Isomere oder als eine Mischung von cis- und trans-Isomeren vorliegen. In einem weiteren Beispiel können die Diolreste etwa 10 bis etwa 100 Mol-% Reste von 1,4-Cyclohexandimethanol und 0 bis etwa 90 Mol-% Reste von Ethylenglycol umfassen. In einem weiteren

Beispiel können die Diolreste etwa 20 bis etwa 80 Molprozent der Reste von 1,4-Cyclohexandimethanol und etwa 20 bis etwa 80 Molprozent Reste von Ethylenglycol umfassen. In einem weiteren Beispiel können die Diolreste etwa 20 bis etwa 70 Molprozent der Reste von 1,4-Cyclohexandimethanol und etwa 80 bis etwa 30 Molprozent Reste von Ethylenglycol umfassen. In noch einem weiteren Beispiel können die Diolreste etwa 20 bis etwa 65 Molprozent Reste von 1,4-Cyclohexandimethanol umfassen und die Disäurereste etwa 95 bis etwa 100 Molprozent Reste von Terephthalsäure.

**[0026]** Der Polyester kann weiter etwa 0 bis etwa 20 Molprozent Reste einer oder mehrerer modifizierender Disäuren umfassen, die etwa 4 bis etwa 40 Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele für modifizierende Dicarbonsäuren, die verwendet werden können, umfassen aliphatische Dicarbonsäuren, alicyclische Dicarbonsäuren, aromatische Dicarbonsäuren oder Mischungen von zwei oder mehr dieser Säuren. Spezielle Beispiele für modifizierende Dicarbonsäuren umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, eine oder mehrere von Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Dimersäure oder Sulfoisophthalsäure. Zusätzliche Beispiele für modifizierende Dicarbonsäuren sind Fumar-, Malein-, Itacon-, 1,3-Cyclohexandicarbon-, Diglycol-, 2,5-Norbornandicarbon-, Phthal-, Diphen-, 4,4'-Oxydibenzoe- und 4,4'-Sulfonyldibenzoesäure.

**[0027]** Der Polyester kann etwa 0,05 bis etwa 1 Gewichtsprozent (Gew.-%), bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyesters, eines oder mehrerer Reste eines verzweigenden Monomers mit drei oder mehr Carboxyl-Substituenten, Hydroxyl-Substituenten oder einer Kombination umfassen. Beispiele für verzweigende Monomere umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, multifunktionelle Säuren oder multifunktionelle Alkohole, wie Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäuredianhydrid, Trimethylolpropan, Glycerol, Pentaerythrit, Citronensäure, Weinsäure, 3-Hydroxyglutarsäure und dergleichen. Bevorzugt umfassen die verzweigenden Monomer-Reste etwa 0,1 bis etwa 0,7 Gewichtsprozent eines oder mehrerer Reste von Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäuredianhydrid, Glycerol, Sorbit, 1,2,6-Hexantriol, Pentaerythrit, Trimethylolethan oder Trimesinsäure. Das verzweigende Monomer kann der Polyester-Reaktionsmischung zugesetzt werden oder kann mit dem Polyester in der Form eines Konzentrats gemischt werden, wie z. B. im U.S. Patent Nr. 5,654,347 beschrieben.

**[0028]** Die Polyester der vorliegenden Erfindung können eine innere Viskosität von etwa 0,5 bis etwa 1,2 dl/g und vorzugsweise etwa 0,55 bis etwa 0,85 dl/g aufweisen. Die innere Viskosität, hierin als „I.V.“ abgekürzt, bezieht sich auf innere Viskositätsbestimmungen, die bei 25°C unter Verwendung von 0,25 Gramm Polymer pro 50 ml eines Lösungsmittels vorgenommen werden, welches aus 60 Gew.-% Phenol und 40 Gew.-% Tetrachlorethan zusammengesetzt ist. Andere Beispiele für I.V.-Werte, welche die Polyestergemische aufweisen können, sind etwa 0,55 bis etwa 0,70 dl/g, etwa 0,55 bis etwa 0,65 dl/g und etwa 0,60 bis etwa 0,65 dl/g.

**[0029]** Zusätzlich zu dem Polyester umfasst das Polyestergemisch der vorliegenden Erfindung ein Polyester-Elastomer. Der Ausdruck „Polyester-Elastomer“ wird, wie hierin verwendet, so verstanden, dass er jeden Polyester mit einem Modul von etwa 1 bis etwa 500 Megapascal (MPa) (bei Raumtemperatur) bedeutet. Typisch gehen Polyester in diesem Modul-Bereich leicht eine Verformung ein und zeigen reversible Dehnungen unter einer geringen angewendeten Spannung, d. h. Elastizität. Mit dem Ausdruck „reversibel“ ist, wie hierin verwendet, gemeint, dass der Polyester nach der Dehnung in seine ursprüngliche Form zurückkehrt. Das Polyester-Elastomer der vorliegenden Erfindung kann (i) Disäurereste, welche Reste einer oder mehrerer Disäuren umfassen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, und substituierten oder unsubstituierten aromatischen Dicarbonsäuren, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten; und (ii) Diol-Reste umfassen, welche die Reste eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter Dirole umfassen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Diolen, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, Poly(oxyalkylen)glycolen und Copoly(oxyalkylen)glycolen mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 12000, cycloaliphatischen Diolen, die etwa 5 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, und aromatischen Diolen, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten. Im Gegensatz zu den vorstehend beschriebenen Polyestern der vorliegenden Erfindung als statistischen Copolymeren können die Polyester-Elastomere der vorliegenden Erfindung statistische Polymere oder Blockcopolymere sein.

**[0030]** Wie oben angemerkt, kann das Polyester-Elastomer die Reste einer oder mehrerer aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Dicarbonsäuren umfassen. Zum Beispiel kann das Polyester-Elastomer die Reste mindestens einer Disäure umfassen, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure; Isophthalsäure; Sodiosulfoisophthalsäure,

Adipinsäure; Glutarsäure; Bernsteinsäure; Azelainsäure; Dimersäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure. Repräsentative aliphatische Säuren umfassen 1,4-Cyclohexandicarbonsäure; Sebacinsäure; Dimersäure; Glutarsäure, Azelainsäure und Adipinsäure. Cycloaliphatische Dicarbonsäuren, wie z. B. 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, können als reines cis- oder trans-Isomer oder als eine Mischung von cis- und trans-Isomeren vorliegen. Repräsentative aromatische Dicarbonsäuren umfassen Terephthal-, Phthal- und Isophthalsäuren, Sodiosulfisophthal- und 2,6-Naphthalindicarbonsäure.

**[0031]** Das Polyester-Elastomer umfasst auch die Reste mindestens eines Diols, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol; 1,3-Propandiol; 1,4-Butandiol; 1,5-Pentandiol; 2-Methylpropandiol; 2,2-Dimethylpropandiol; 1,6-Hexandiol; Decandiol; 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol; 1,3-Cyclohexandimethanol; 1,4-Cyclohexandimethanol; Poly(ethylenether)glycol; Poly(propylenether)glycol und Poly(tetramethylenether)glycol. In einem Beispiel umfasst das Polyester-Elastomer ein Poly(oxyalkylen)glycol, wie z. B. ein Poly(tetramethylenether)glycol, mit einem Molekulargewicht von etwa 500–2000 und einem Sauerstoff-Kohlenstoff-Verhältnis von 1:2 bis 1:4. Beispiele für kommerziell erhältliche Polyester-Elastomere, die im Polyestertergemisch der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen ECDEL<sup>®</sup>-Elastomer (erhältlich von Eastman Chemical Company) und HYTREL<sup>®</sup>-Polyester-Elastomer (erhältlich von DuPont Company).

**[0032]** Zusätzlich kann das Poly(etherester)-Elastomer ein oder mehrere Lactone oder Polylactone enthalten. Lactone, die hierin geeignet sind, sind in großem Umfang kommerziell erhältlich, z. B. von Union Carbide Corporation und Aldrich Chemicals. Während epsilon-Caprolacton besonders bevorzugt ist, ist es auch möglich, substituierte Lactone zu verwenden, worin das Lacton durch eine Niederalkylgruppe, wie eine Methyl- oder Ethylgruppe, an der alpha-, beta-, gamma-, delta- oder epsilon-Position substituiert ist. Zusätzlich ist es möglich, Polylacton, einschließlich Homopolymeren und Copolymeren derselben mit einer oder mehrerer Komponenten, sowie Hydroxy-endgestopptes Polylacton als Block-Einheiten in diesen Poly-(etherestern) zu verwenden.

**[0033]** Das Polyether-Elastomer kann etwa 0,05 bis etwa 1 Gewichtsprozent (Gew.-%), bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyester-Elastomers, eines oder mehrerer Reste eines Verzweigungsmittels mit drei oder mehr Carboxyl-Substituenten, Hydroxyl-Substituenten oder einer Kombination derselben umfassen. Beispiele für Verzweigungsmittel umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, multifunktionelle Säuren oder Glycole, wie Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäuredianhydrid, Trimethylolpropan, Glycerol, Pentaerythrit, Citronensäure, Weinsäure, 3-Hydroxyglutarsäure und dergleichen. Andere Beispiele für Verzweigungsmittel-Konzentrationen in dem Polyester-Elastomer sind etwa 0,1 bis 0,9 Gewichtsprozent und 0,1 bis etwa 0,7 Gewichtsprozent.

**[0034]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst das Polyester-Elastomer mindestens 90 Molprozent, bezogen auf die Gesamtmol an Disäureresten, der Reste mindestens einer Disäure, die ausgewählt ist aus 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und Terephthalsäure; etwa 2 bis etwa 20 Molprozent, bezogen auf die gesamten Diolreste, eines Poly(tetramethylenether)glycols mit einem Molekulargewicht von etwa 500–2000 und einem Sauerstoff-Kohlenstoff-Verhältnis von 1:2 bis 1:4, und etwa 98 bis etwa 80 Molprozent, bezogen auf die gesamten Diolreste, der Reste mindestens eines Diols, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Cyclohexandimethanol und 1,4-Butandiol; und etwa 0,1 bis etwa 2 Molprozent, bezogen auf die gesamten Disäure-Reste, der Reste mindestens eines Verzweigungsmittels, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid und Pyromellithsäuredianhydrid. In einem noch weiteren Beispiel umfasst das Polyester-Elastomer mindestens 95 Molprozent, bezogen auf die Gesamtmol an Disäure-Resten, der Reste von 1,4-Cyclohexandicarbonsäure; und etwa 98 bis etwa 80 Molprozent, bezogen auf die gesamten Diol-Reste, der Reste von 1,4-Cyclohexandimethanol.

**[0035]** Das Polyester-Elastomer kann auch einen aliphatisch-aromatischen Polyester (hierin als AAPE abgekürzt) umfassen. Der AAPE kann ein linearer statistischer Polyester oder ein verzweigter und/oder kettenverlängerter Polyester sein, der Diolreste umfasst, welche die Reste eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten, linearer oder verzweigter Diole enthalten, die aus aliphatischen Diolen, die 2 bis etwa 8 Kohlenstoffatome enthalten, Polyalkylenetherglycolen, die 2 bis 8 Kohlenstoffe enthalten, und cycloaliphatischen Diolen, die etwa 4 bis etwa 12 Kohlenstoffatome enthalten, ausgewählt sind. Die substituierten Diole enthalten typisch 1 bis etwa 4 Substituenten, die unabhängig ausgewählt sind aus Halogen, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl und (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy. Beispiele für Diole, die verwendet werden können, umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Ethylenglycol, Diethylenglycol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Polyethylenglycol, Diethylenglycol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, Thiodiethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, Triethylenglycol und Tetraethylenglycol, wobei die bevorzugten Diole ein oder mehrere Diole umfassen, die aus



1,4-Butandiol; 1,3-Propandiol; Ethylenglycol; 1,6-Hexandiol; Diethylenglycol und 1,4-Cyclohexandimethanol ausgewählt sind.

**[0036]** Der AAPE kann auch Disäurereste umfassen, die etwa 35 bis etwa 99 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmol an Disäureresten, der Reste einer oder mehrerer substituierter oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter nicht-aromatischer Dicarbonsäuren enthalten, welche aus aliphatischen Dicarbonsäuren, die 2 bis etwa 12 Kohlenstoffatome enthalten, und cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, die etwa 5 bis etwa 10 Kohlenstoffatome enthalten, ausgewählt sind. Die substituierten nichtaromatischen Dicarbonsäuren enthalten typisch 1 bis etwa 4 Substituenten, die aus Halogen, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl und (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy ausgewählt sind. Nicht-beschränkende Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Dicarbonsäuren umfassen Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Azelain-, Sebacin-, Fumar-, 2,2-Dimethylglutar-, Suberin-, 1,3-Cyclopentandicarbon-, 1,4-Cyclohexandicarbon-, 1,3-Cyclohexandicarbon-, Diglycol-, Itacon-, Malein- und 2,5-Norbornandicarbonsäure. Zusätzlich zu den nicht-aromatischen Dicarbonsäuren umfasst der AAPE etwa 1 bis etwa 65 Molprozent, bezogen auf die Gesamtmol an Disäureresten, der Reste einer oder mehrerer substituierter oder unsubstituierter aromatischer Dicarbonsäuren, die 6 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten. In dem Fall, in dem substituierte aromatische Dicarbonsäuren verwendet werden, enthalten diese typisch 1 bis etwa 4 Substituenten, die aus Halogen, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl und (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy ausgewählt sind. Nicht-beschränkende Beispiele für aromatische Dicarbonsäuren, die in den AAPE unserer Erfindung verwendet werden können, sind Terephthalsäure, Isophthalsäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure.

**[0037]** In einer Ausführungsform umfasst der AAPE Diolreste, welche die Reste von einem oder mehreren von 1,4-Butandiol; 1,3-Propandiol; Ethylenglycol; 1,6-Hexandiol; Diethylenglycol; oder 1,4-Cyclohexandimethanol umfassen; und Disäurereste, die (i) etwa 35 bis etwa 95 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmol an Säureresten, der Reste einer oder mehrerer nicht-aromatischer Dicarbonsäuren, die aus Glutarsäure, Diglycolsäure, Bernsteinsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und Adipinsäure ausgewählt sind; und (ii) etwa 5 bis etwa 65 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmol der Säurereste, der Reste einer oder mehrerer aromatischer Dicarbonsäuren, die aus Terephthalsäure und Isophthalsäure ausgewählt sind, umfassen. Bevorzugt umfasst die nicht-aromatische Dicarbonsäure Adipinsäure, umfasst die aromatische Dicarbonsäure Terephthalsäure und umfasst das Diol 1,4-Butandiol.

**[0038]** Weitere Beispiel für die AAPE der vorliegenden Erfindung sind jene, die aus den folgenden Diolen und Dicarbonsäuren (oder Copolyester bildenden Äquivalenten derselben, wie Diestern) in den folgenden Molprozent, bezogen auf 100 Molprozent einer Disäure-Komponente und 100 Molprozent einer Diol-Komponente, hergestellt sind:

- (1) Glutarsäure (etwa 30 bis etwa 75%); Terephthalsäure (etwa 25 bis etwa 70%); 1,4-Butandiol (etwa 90 bis 100%); und modifizierendes Diol (0 bis etwa 10%);
- (2) Bernsteinsäure (etwa 5 bis etwa 95%); Terephthalsäure (etwa 5 bis etwa 70%); 1,4-Butandiol (etwa 90 bis 100%); und modifizierendes Diol (0 bis etwa 10%); und
- (3) Adipinsäure (etwa 30 bis etwa 75%); Terephthalsäure (etwa 25 bis etwa 70%); 1,4-Butandiol (etwa 90 bis 100%); und modifizierendes Diol (0 bis etwa 10%).

**[0039]** Das modifizierende Diol ist vorzugsweise aus 1,4-Cyclohexandimethanol, Triethylenglycol, Polyethylenglycol und Neopentylglycol ausgewählt. Die bevorzugten AAPEs sind lineare, verzweigte oder kettenverlängerte Copolyester, die etwa 50 bis etwa 60 Molprozent Adipinsäure-Reste, etwa 40 bis etwa 50 Molprozent Terephthalsäure-Reste und mindestens etwa 95 Molprozent 1,4-Butandiol-Reste umfassen. Noch bevorzugter betragen die Adipinsäure-Reste etwa 55 bis etwa 60 Molprozent, betragen die Terephthalsäure-Reste etwa 40 bis etwa 45 Molprozent und betragen die 1,4-Butandiol-Reste etwa 95 bis 100 Molprozent. Derartige Polymere sind im Handel unter der eingetragenen Marke ECOFLEX®-Polyester erhältlich, die von der BASF Corporation erhältlich sind.

**[0040]** Zusätzlich umfassen spezielle Beispiele für bevorzugte AAPEs ein Poly(tetramethylenglutarat-co-terephthalat) das (a) 50 Molprozent Glutarsäure-Reste, 50 Mol-Prozent Terephthalsäure-Reste und 100 Molprozent 1,4-Butandiol-Reste, (b) 60 Molprozent Glutarsäure-Reste, 40 Molprozent Terephthalsäure-Reste und 100 Molprozent 1,4-Butandiol-Reste oder (c) 40 Molprozent Glutarsäure-Reste, 60 Molprozent Terephthalsäure-Reste und 100 Molprozent 1,4-Butandiol-Reste enthält; ein Poly-(tetramethylensuccinat-co-terephthalat), das (a) 85 Molprozent Bernsteinsäure-Reste, 15 Molprozent Terephthalsäure-Reste und 100 Molprozent 1,4-Butandiol-Reste oder (b) 70 Molprozent Bernsteinsäure-Reste, 30 Molprozent Terephthalsäure-Reste und 100 Molprozent 1,4-Butandiol-Reste enthält; ein Poly(ethylensuccinat-co-terephthalat), das 70 Molprozent Bernsteinsäure-Reste, 30 Molprozent Terephthalsäure-Reste und 100 Molprozent Ethylenglycol-Reste enthält; und ein Poly(tetramethylenadipat-co-terephthalat), das (a) 85 Molprozent Adipinsäure-Reste, 15 Molprozent

Terephthalsäure-Reste und 100 Molprozent Butandiol-Reste oder (b) 55 Molprozent Adipinsäure-Reste, 45 Molprozent Terephthalsäure-Reste und 100 Molprozent 1,4-Butandiol-Reste enthält.

**[0041]** Das Polyestergemisch umfasst bevorzugt etwa 5 bis etwa 99 Gewichtsprozent Polyester und etwa 1 bis etwa 95 Gewichtsprozent Polyester-Elastomer. Weitere repräsentative Beispiele für Gemische umfassen 5 Gewichtsprozent Polyester, 95 Gewichtsprozent Polyester-Elastomer, 10 Gewichtsprozent Polyester, 90 Gewichtsprozent Polyester-Elastomer, 20 Gewichtsprozent Polyester, 80 Gewichtsprozent Polyester-Elastomer, 30 Gewichtsprozent Polyester, 70 Gewichtsprozent Polyester-Elastomer, 40 Gewichtsprozent Polyester, 60 Gewichtsprozent Polyester-Elastomer, 50 Gewichtsprozent Polyester, 50 Gewichtsprozent Polyester-Elastomer, 60 Gewichtsprozent Polyester, 40 Gewichtsprozent Polyester-Elastomer, 70 Gewichtsprozent Polyester, 30 Gewichtsprozent Polyester-Elastomer, 80 Gewichtsprozent Polyester, 20 Gewichtsprozent Polyester-Elastomer, 90 Gewichtsprozent Polyester, 10 Gewichtsprozent Polyester-Elastomer, 95 Gewichtsprozent Polyester und 5 Gewichtsprozent Polyester-Elastomer.

**[0042]** Das oben beschriebene Polyestergemisch kann einen Trennzusatz in einer wirksamen Menge umfassen, um das Kleben des Polyestergemischs an den Kalandervalzen zu verhindern. Der Trennzusatz kann dazu beitragen, dass das Polyestergemisch frei zwischen den Kalandervalzen durchtritt, ohne sich selbst um die Walzen aufzurollen oder eine überschüssige Schicht von Polyestergemisch auf der Oberfläche der Walzen zu erzeugen. Die Menge an in dem Polyestergemisch verwendetem Zusatz beträgt typisch etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyestergemischs. Die verwendete optimale Menge an Trennzusatz wird durch auf diesem Gebiet wohlbekannte Faktoren bestimmt und hängt von Variationen bei der Ausrüstung, dem Material, den Verfahrensbedingungen und der Foliendicke ab. Zusätzliche Beispiele für Trennzusatz-Konzentrationen sind etwa 0,1 bis 5 Gew.-% und 0,1 bis etwa 2 Gew.-%. Beispiele für Trennzusätze der vorliegenden Erfindung umfassen Fettsäureanhydride, wie Erucylamid und Stearamid; Metallsalze von organischen Säuren, wie Calciumstearat und Zinkstearat; Fettsäuren, wie Stearinsäure, Ölsäure und Palmitinsäure; Fettsäuresalze; Fettsäureester; Kohlenwasserstoffwachse, wie Paraffinwachs, Phosphorsäureester, Polyethylenwachse und Polypropylenwachse; chemisch modifizierte Polyolefinwachse, Esterwachse, wie Carnaubawachs; Glycerinester, wie Glyceroimono- und -distearate; Talkum; mikrokristallines Siliciumdioxid; und Acryl-Copolymere (zum Beispiel PARA-LOID® K175, erhältlich von Rohm & Haas). Typisch umfasst der Zusatz eines oder mehrere von: Erucylamid, Stearamid, Calciumstearat, Zinkstearat, Stearinsäure, Montansäure, Montansäureester, Montansäuresalze, Ölsäure, Palmitinsäure, Paraffinwachs, Polyethylenwachse, Polypropylenwachse, Carnaubawachs, Glyceroimonostearat oder Glyceroldistearat.

**[0043]** Ein weiterer Trennzusatz, der verwendet werden kann, umfasst (i) eine Fettsäure oder ein Salz einer Fettsäure, die mehr als 18 Kohlenstoffatome enthält, und (ii) ein Esterwachs, das einen Fettsäurerest, der mehr als 18 Kohlenstoffatome enthält, und einen Alkohol-Rest umfasst, der 2 bis etwa 18 Kohlenstoffatome enthält. Das Verhältnis der Fettsäure oder des Salzes einer Fettsäure zum Esterharz kann 1:1 oder mehr betragen. In dieser Ausführungsform ergibt die Kombination der Fettsäure oder des Fettsäuresalzes und eines Esterwachses in dem obigen Verhältnis den zusätzlichen Vorteil, dass eine dicke oder dünne Folie mit einem Trübungswert mit weniger als 5% geliefert wird. Die Zusätze mit Fettsäure-Komponenten, die 18 oder weniger Kohlenstoffatome enthalten, weisen ein niedriges Molekulargewicht auf und werden so mit dem Polyester mischbar. Derartige mischbare Zusätze weisen weniger Grenzflächenmigrations-Oberflächeneigenschaften welche eine schlechte Trennung oder eine Zunahme der Trübheit zur Folge haben. In einem weiteren Beispiel beträgt das Verhältnis der Fettsäure oder des Salzes der Fettsäure zum Esterwachs 2:1 oder mehr.

**[0044]** Die Fettsäure kann Montansäure umfassen, bei der das Salz der Fettsäure eines oder mehrere aus dem Natriumsalz von Montansäure, dem Calciumsalz von Montansäure oder dem Lithiumsalz von Montansäure umfassen kann. Der Fettsäurerest des Esterwachses kann Montansäure umfassen. Der Alkoholrest des Esterwachses umfasst bevorzugt 2 bis 28 Kohlenstoffatome. Beispiele für Alkohole umfassen Montanylalkohol, Ethylenglycol, Butylenglycol, Glycerol und Pentaerythrit. Der Zusatz kann auch ein Esterwachs umfassen, das teilweise mit einer Base, wie z. B. Calciumhydroxid, verseift worden ist.

**[0045]** Die Polyester und die Polyester-Elastomere der vorliegenden Erfindung werden leicht aus den geeigneten Dicarbonsäuren, Estern, Anhydriden oder Salzen, dem geeigneten Diol oder den geeigneten Diol-Mischungen und gegebenenfalls verzweigenden Monomeren unter Verwendung typischer Polykondensations-Reaktionsbedingungen hergestellt. Diese können kontinuierliche, halbkontinuierliche und Chargen-Verfahrensweisen sein und können eine Vielfalt von Reaktortypen verwenden. Beispiele für geeignete Reaktortypen umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Rührtank-, kontinuierliche Rührtank-, Aufschlammungs-, Rohr-, Mischfilm-, Fallfilm- oder Extrusionsreaktoren. Der Ausdruck „kontinuierlich“ bedeutet, wie hierin verwendet, ein Verfahren, bei dem gleichzeitig auf ununterbrochene Weise Reaktanten eingeführt und Pro-

dukte abgezogen werden. Mit „kontinuierlich“ ist gemeint, dass das Verfahren im Wesentlichen oder vollständig kontinuierlich im Betrieb ist, im Gegensatz zu einem „Chargen“-Verfahren. „Kontinuierlich“ soll auf keine Weise normale Unterbrechungen der Kontinuität des Verfahrens verbieten, die z. B. auf Anfahren, Reaktorwartung oder planmäßigen Abschaltverfahren beruhen. Der Ausdruck „Chargen“-Verfahren, bedeutet, wie hierin verwendet, ein Verfahren, bei dem alle Reaktanten zu dem Reaktor gegeben werden und dann gemäß einem vorbestimmten Reaktionsverlauf verarbeitet werden, während dessen kein Material in den Reaktor eingeführt oder aus diesem entfernt wird. Der Ausdruck „halbkontinuierlich“ bedeutet ein Verfahren, bei dem einige der Reaktanten zu Beginn des Verfahrens eingesetzt werden und die verbleibenden Reaktanten kontinuierlich eingespeist werden, wenn die Reaktion voranschreitet. Alternativ kann ein halbkontinuierliches Verfahren auch ein Verfahren ähnlich einem Chargen-Verfahren einschließen, in dem alle Reaktanten zu Beginn des Verfahrens zugesetzt werden, außer dass eines oder mehrere der Produkte kontinuierlich entfernt werden, wenn die Reaktion voranschreitet. Das Verfahren wird aus wirtschaftlichen Gründen vorteilhaft als kontinuierliches Verfahren betrieben, um eine überlegene Färbung des Polymers zu erzeugen, da sich das Aussehen des Polyesters verschlechtern kann, wenn man ermöglicht, dass er über eine zu lange Zeit bei erhöhter Temperatur in einem Reaktor verweilt.

**[0046]** Die Polyester der vorliegenden Erfindung können durch dem Fachmann bekannte Verfahren hergestellt werden. Die Umsetzung des Diols, der Dicarbonsäure und gegebenenfalls von verzweigenden Monomer-Komponenten kann unter Verwendung herkömmlicher Polyester-Polymerisationsbedingungen durchgeführt werden. Zum Beispiel kann, wenn der Polyester durch eine Esteraustauschreaktion, d. h. aus der Esterform der Dicarbonsäure-Komponenten, hergestellt wird, das Reaktionsverfahren zwei Schritte umfassen. Im ersten Schritte werden die Diol-Komponente und die Dicarbonsäure-Komponente, wie z. B. Dimethylterephthalat, bei erhöhten Temperaturen, typisch etwa 150°C bis etwa 250°C, für etwa 0,5 bis etwa 8 Stunden bei Drücken im Bereich von etwa 0,0 kPa Überdruck bis etwa 414 kPa Überdruck (60 Pfund pro Quadratinch, („psig“)) umgesetzt. Vorzugsweise liegt die Temperatur für die Esteraustausch-Reaktion im Bereich von etwa 180°C bis etwa 230°C für etwa 1 bis etwa 4 Stunden, während die bevorzugten Drücke im Bereich von etwa 103 kPa Überdruck (15 psig) bis etwa 276 kPa Überdruck (40 psig) liegen. Danach wird das Reaktionsprodukt unter höheren Temperaturen und unter verringertem Druck erwärmt, um den Polyester unter Eliminierung von Diol zu bilden, welches unter diesen Bedingungen leicht verflüchtigt und aus dem System entfernt wird. Dieser zweite Schritt oder Polykondensationsschritt wird unter höherem Vakuum und bei einer Temperatur, die im Allgemeinen im Bereich von etwa 230°C bis etwa 350°C, bevorzugt etwa 250°C bis etwa 310°C und am bevorzugtesten etwa 260°C bis etwa 290°C liegt, für etwa 0,1 bis etwa 6 Stunden oder bevorzugt für etwa 0,2 bis etwa 2 Stunden fortgesetzt, bis ein Polymer mit dem gewünschten Polymerisationsgrad, wie durch die innere Viskosität bestimmt, erhalten wird. Der Polykondensationsschritt kann unter verringertem Druck durchgeführt werden, welcher im Bereich von etwa 53 kPa (400 Torr) bis etwa 0,013 kPa (0,1 Torr) liegt. Rühren oder geeignete Bedingungen werden in beiden Stufen verwendet, um eine ausreichende Wärmeübertragung und Oberflächenenerneuerung der Reaktionsmischung sicherzustellen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten beider Stufen werden durch geeignete Katalysatoren, wie z. B. Alkoxytitan-Verbindungen, Alkalimetallhydroxide und -alkoholate, Salze von organischen Carbonsäuren, Alkylzinn-Verbindungen, Metalloxide und dergleichen, erhöht. Ein Dreistufen-Herstellungsverfahren, ähnlich jenem, das im U.S. Patent Nr. 5,290,631 beschrieben ist, kann ebenfalls verwendet werden, insbesondere wenn eine gemischte Monomereinspeisung von Säuren und Estern verwendet wird.

**[0047]** Um sicherzustellen, dass die Reaktion der Diol-Komponente und der Dicarbonsäure-Komponente durch eine Esteraustausch-Reaktion vollständig verläuft, ist es manchmal wünschenswert, etwa 1,05 bis etwa 2,5 Mol Diol-Komponente zu einem Mol Dicarbonsäure-Komponente zu verwenden. Der Fachmann versteht jedoch, dass das Verhältnis von Diol-Komponente zu Dicarbonsäure-Komponente im Allgemeinen durch den Aufbau des Reaktors festgelegt wird, in dem das Reaktionsverfahren stattfindet.

**[0048]** Bei der Herstellung von Polyester durch direkte Veresterung, d. h. aus der Säure-Form der Disäure-Komponente, werden Polyester durch Umsetzung der Dicarbonsäure oder einer Mischung von Dicarbonsäuren mit der Diol-Komponente oder einer Mischung von Diol-Komponenten und der fakultativen verzweigenden Monomer-Komponente erzeugt. Die Reaktion wird bei einem Druck von etwa 7 kPa Überdruck (1 psig) bis etwa 1379 kPa Überdruck (200 psig), bevorzugt weniger als 689 kPa (100 psig) durchgeführt, um ein Polyester-Produkt mit niedrigem Molekulargewicht und einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von etwa 1,4 bis etwa 10 zu erzeugen. Die bei der direkten Veresterungsreaktion verwendeten Temperaturen liegen typisch im Bereich von etwa 180°C bis etwa 280°C, typischer im Bereich von etwa 220°C bis etwa 270°C. Dieses Polymer mit niedrigem Molekulargewicht kann dann durch eine Polykondensationsreaktion polymerisiert werden.

**[0049]** Das Polyestergemisch der Erfindung kann auch einen Weichmacher umfassen. Die Anwesenheit des

Weichmachers ist nützlich, um die Flexibilität und die guten mechanischen Eigenschaften der kalandrierten dünnen oder dicken Folie zu verbessern. Der Weichmacher trägt auch dazu bei, die Verarbeitungstemperatur des Polyesters zu erniedrigen und kann dazu beitragen, das Kleben des Polyestergemischs an den Kalandrierwalzen zu verhindern. Der Weichmacher umfasst typisch einen oder mehrere aromatische Ringe. Die bevorzugten Weichmacher sind in dem Polyester löslich, wie durch Lösen einer 5 Mil (4,127 mm) dicken Folie des Polyesters unter Erzeugung einer klaren Lösung bei einer Temperatur von 160°C oder weniger angezeigt. Bevorzugter sind die Weichmacher in dem Polyester löslich, wie es durch Lösen einer 5 Mil (0,127) dicken Folie des Polyesters unter Erzeugung einer klaren Lösung bei einer Temperatur von 150°C oder weniger angezeigt wird. Die Löslichkeit des Weichmachers in dem Polyester kann wie folgt bestimmt werden:

1. Man gibt einen 1/2 Inch-Abschnitt einer Standard-Bezugsfolie mit 5 Mil (0,127 mm) Dicke und etwa gleich der Breite des Fläschchens in ein kleines Fläschchen.
2. Man gibt den Weichmacher zu dem Fläschchen, bis die Folie vollständig bedeckt ist.
3. Man gibt das Fläschchen mit der Folie und dem Weichmacher auf ein Regal, um es nach einer Stunde und wieder nach vier Stunden zu betrachten. Man notiert das Aussehen der Folie und der Flüssigkeit.
4. Nach der Umgebungsbetrachtung gibt man das Fläschchen in einen Heizblock und gestattet, dass die Temperatur eine Stunde bei 75°C konstant bleibt, und betrachtet das Aussehen der Folie und der Flüssigkeit.
5. Man wiederholt Schritt 4 für jede der folgenden Temperaturen (°C): 100, 140, 150 und 160.

**[0050]** Beispiele für Weichmacher und deren Löslichkeiten, wie durch den vorstehenden Test bestimmt, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Ein Wert von 4 oder mehr über den Bereich der getesteten Temperaturen zeigt an, dass der Weichmacher ein Kandidat zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist.

Tabelle 1 – Löslichkeiten von Weichmachern

TEMPERATUR (°C)	23	75	100	140	150	160
Adipinsäure-Derivate						
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
Azelainsäure-Derivate						
Di-(2-ethylhexyl)azelat	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
Benzoessäure-Derivate						
Diethylenglycoldibenzoat (DEGDB)	4	4	4	6	6	6
Dipropylenglycoldibenzoat	3	3	4	4	4	6
Propylenglycoldibenzoat	1	3	4	6	6	6
Polyethylenglycol-200-dibenzoat	4	4	4	4	6	6
Neopentylglycoldibenzoat	0	3	3	3	4	6
Citronensäure-Derivate						
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

Dimersäure-Derivate						
Bis(2-hydroxymethyldimerat)	1	1	1	1	2	3
Epoxy-Derivate						
Epoxidiertes Leinsamenöl	1	2	2	2	3	3
Epoxidiertes Sojabohnenöl	1	1	1	1	1	2
2-Ethylhexylepoxytallat	1	1	1	1	3	3
Fumarsäure-Derivate						
Dibutylfumarat	2	2	3	3	3	3
Glycerol-Derivate						
Glyceroltribenzoat	0	0	6	6	6	6
Glyceroltriacetat	2	3	3	3	3	4
Glyceroldiacetatmonolaurat	1	2	2	2	2	4
Isobutytrat-Derivate						
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutytrat	1	1	1	1	3	3
Texanoldiisobutytrat	1	2	2	2	2	4
Isophthalsäure-Derivate						
Dimethylisophthalat	0	5	5	6	6	6
Diphenylisophthalat	0	0	0	0	0	0
Di-n-butylphthalat	2	3	3	3	3	3
Laurinsäure-Derivate						
Methylaurat	1	2	3	3	3	3
Linolsäure-Derivate						
Methyllinoleat, 75%-ig	1	1	2	3	3	3
Maleinsäure-Derivate						
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
Myristinsäure-Derivate						
Isopropylmyristat	1	1	1	2	3	3
Ölsäure-Derivate						
Butyloleat	1	1	1	2	3	3
Glycerolmonooleat	0	1	1	2	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
Palmitinsäure-Derivate						
Isopropylpalmitat	1	1	1	1	2	3
Methylpalmitat	0	1	1	2	3	3
Paraffin-Derivate						
Chlorparaffin, 41% C1	1	1	2	2	2	3

Chlorparaffin, 50% C1	1	2	3	3	3	3
Chlorparaffin, 60% C1	1	5	6	6	6	6
Chlorparaffin, 70% C1	0	0	0	0	0	0
Phosphorsäure-Derivate						
2-Ethylhexyldiphenylphosphat	2	3	3	3	4	4
Isodecyldiphenylphosphat	1	2	3	3	3	3
t-Butylphenyldiphenylphosphat	1	3	3	4	6	6
Resorcinolbis(diphenylphosphat) (RDP)						
100%RDP	1	1	1	3	3	3
Mischung 75% RDP, 25% DEGDB (bezügl. Gewicht)	1	2	2	4	4	5
Mischung 50% RDP, 50% DEGDB (bezügl. Gewicht)	1	2	5	6	6	6
Mischung 25% RDP, 75% DEGDB (bezügl. Gewicht)	1	3	3	6	6	6
Tributoxyethylphosphat	1	2	3	4	4	4
Tributylphosphat	2	3	3	3	3	3
Tricresylphosphat	1	3	3	4	6	6
Triphenylphosphat	0	4	4	6	6	6
Phthalsäure-Derivate						
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
Diisononylphthalat	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
Ricinolsäure-Derivate						
Butylricinoleat	1	1	2	3	3	3
Glyceroltri(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
Sebacinsäure-Derivate						
Dibutylsebacat	1	2	3	3	3	3
Di-(2-ethylhexyl)sebacat	1	1	1	2	2	3
Dimethylsebacat	0	4	4	6	6	6

Stearinsäure- Derivate						
Ethylenglycolmonostearat	0	1	2	3	3	3
Glycerolmonostearat	0	0	1	2	2	2
Isopropylisostearat	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
Bernsteinsäure-Derivate						
Diethylsuccinat	3	3	4	5	6	6
Sulfonsäure-Derivate						
n-Ethyl-o,p-toluolsulfonamid	2	5	6	6	6	6
o,p-Toluolsulfonamid	0	0	0	6	6	6

## Schlüssel:

0 = Weichmacher ist bei dieser Temperatur fest.

1 = Weichmacher ist flüssig, aber nichts passiert mit der Folie

2 = Folie hat begonnen, sich zu trüben

3 = Folie ist gequollen

4 = Die Folie hat begonnen, sich zu zersetzen und/oder die Flüssigkeit wird trüb

5 = keine Folie mehr, Flüssigkeit ist trüb

6 = Flüssigkeit ist klar

**[0051]** Ein ähnlicher Test wie der obige ist in The Technology of Plasticizers von J. Kern Sears und Joseph R. Darby, veröffentlicht von der Society of Plastic Engineers/Wiley and Sons, New York, 1982, S. 136–137, beschrieben. In diesem Test wird ein Polymerkorn in einem Tropfen Weichmacher auf einen erwärmten Mikroskopisch gegeben. Wenn das Polymer verschwindet, ist es gelöst. Die Weichmacher, die am wirksamsten sind, den Polyester der vorliegenden Erfindung zu lösen, besitzen eine Löslichkeit von mehr als 4 gemäß Tabelle 1 und können auch gemäß ihrem Löslichkeitsparameter klassifiziert werden. Der Löslichkeitsparameter oder die Wurzel der kohäsiven Energiedichte eines Weichmachers können durch das Verfahren berechnet werden, das von Coleman et al., Polymer 31, 1187 (1990) beschrieben wird. Die bevorzugtesten Weichmacher besitzen einen Löslichkeitsparameter ( $\delta$ ) im Bereich von 9,5 bis etwa  $13,0 \text{ cal}^{0,5} \text{ cm}^{-1,5}$ . Es wird allgemein verstanden, dass der Löslichkeitsparameter des Weichmachers innerhalb von 1,5 Einheiten des Löslichkeitsparameters des Polyesters liegen sollte. Die Daten der Tabelle 2 zeigen, dass die Weichmacher mit einem Löslichkeitsparameter innerhalb dieses Bereichs den Polyester lösen, während die Weichmacher mit einem Löslichkeitsparameter außerhalb dieses Bereichs weniger wirksam sind.

Tabelle 2

Weichmacher	$\delta$ (Ka <sup>0,5</sup> cm <sup>-1,5</sup> )	Löslichkeit bei 160°C aus Tabelle 1
Glyceroldiacetatmonolaurat	8,1	4
Texanoldiisobutytrat	8,4	4
Di-2-ethylhexyladipat	8,5	2
Trioctyltrimellitat	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

**[0052]** Im Allgemeinen werden Weichmacher mit höherem Molekulargewicht bevorzugt, um ein Rauchen und einen Verlust an Weichmacher beim Kalanderverfahren zu verhindern. Der bevorzugte Bereich des Weichmachergehalts hängt von den Eigenschaften des zugrunde liegenden Polyesters und des Weichmachers ab. Insbesondere liegen, wenn die Tg des Polyesters wie durch die wohlbekannte Fox-Gleichung (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., 1, 123 (1956)) vorhergesagt abnimmt, die Menge an erforderlichem Weichmacher zum Erhalt eines Polyestergemischs, das zufriedenstellend kalandriert werden kann, ebenfalls ab. Typisch umfasst das Polyestergemisch etwa 5 bis etwa 50 Gewichtsprozent (Gew.-%) Weichmacher, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyestergemischs. Andere Beispiele für Weichmachergehalte sind etwa 10 bis etwa 40 Gew.-%, etwa 15 bis etwa 40 Gew.-% und etwa 15 bis etwa 30 Gew.-% des Polyestergemischs.

**[0053]** Beispiele für Weichmacher, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind Ester, die umfassen: (i) Säurereste, die einen oder mehrere Reste von: Phthalsäure, Adipinsäure, Trimellithsäure, Benzoessäure, Azelainsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Buttersäure, Glutarsäure, Citronensäure und Phosphorsäure umfassen; und (ii) Alkoholreste, die einen oder mehrere Reste eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkohols umfassen, der bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält. Weitere nicht-beschränkende Beispiele für Alkoholreste des Weichmachers umfassen Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, Stearylalkohol, Laurylalkohol, Phenol, Benzylalkohol, Hydrochinon, Brenzkatechin, Resorcinol, Ethylenglycol, Neopentylglycol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Diethylenglycol. Der Weichmacher kann auch ein oder mehrere Benzoate, Phthalate, Phosphate oder Isophthalate umfassen. In einem weiteren Beispiel umfasst der Weichmacher Diethylenglycoldibenzoat, hierin als „DEGDB“ abgekürzt.

**[0054]** Das Polyestergemisch kann auch einen Phosphor-haltigen Flammverzögerer umfassen. Der Phosphor-haltige Flammverzögerer sollte mit dem Polyester oder dem weichgemachten Polyester mischbar sein. Der Ausdruck „mischbar“ wird, wie hierin verwendet, so verstanden, dass er bedeutet, dass sich der Flammverzögerer und der weichgemachte Polyester so vermischen, dass sie eine stabile Mischung bilden, die sich unter den Verarbeitungsbedingungen oder Bedingungen der Verwendung nicht in mehrere Phasen auf trennt. So soll der Ausdruck „mischbar“ sowohl „lösliche“ Mischungen, in denen Flammverzögerer eine echte Lösung bilden, als auch „kompatible“ Mischungen einschließen, was bedeutet, dass die Mischung aus Flammverzögerer und weichgemachtem Polyester nicht notwendigerweise eine echte Lösung, sondern nur ein stabiles Gemisch bildet. Bevorzugt ist die Phosphor-haltige Verbindung eine nicht-halogenierte organische Verbindung, wie z. B. ein Phosphorsäureester, der organische Substituenten enthält. Der Flammverzögerer kann einen großen Bereich von in der Technik wohlbekannten Phosphorverbindungen umfassen, wie z. B. Phosphine, Phosphite, Phosphinite, Phosphonite, Phosphinate, Phosphonate, Phosphinoxide und Phosphate. Beispiele für Phosphor-haltige Flammverzögerer umfassen Tributylphosphat, Triethylphosphat, Tributoxyethylphosphat, t-Butylphenyldiphenylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Ethyldimethylphosphat, Isodecyldiphenylphosphat, Trilaurylphosphat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, Trixylenylphosphat, t-Butylphenyldiphenylphosphat, Resorcinolbis(diphenylphosphat), Tribenzylphosphat, Phenylethylphosphat, Trimethylthionophosphat, Phenylethylthionophosphat, Dimethylmethylphosphonat, Diethylmethylphosphonat, Diethylpentyl-



phosphonat, Dilaurylmethylphosphonat, Diphenylmethylphosphonat, Dibenzylmethylphosphonat, Diphenylcresylphosphonat, Dimethylcresylphosphonat, Dimethylmethylthionophosphonat, Phenyldiphenylphosphinat, Benzylidiphenylphosphinat, Methylidiphenylphosphinat, Trimethylphosphinoxid, Triphenylphosphinoxid, Tribenzylphosphinoxid, 4-Methylidiphenylphosphinoxid, Triethylphosphit, Tributylphosphit, Trilaurylphosphit, Triphenylphosphit, Tribenzylphosphit, Phenyldiethylphosphit, Phenyldimethylphosphit, Benzylidimethylphosphit, Dimethylmethylphosphonit, Diethylpentylphosphonit, Diphenylmethylphosphonit, Dibenzylmethylphosphonit, Dimethylcresylphosphonit, Methylidimethylphosphinit, Methylidiphenylphosphinit, Phenyldiphenylphosphinit, Methylidiphenylphosphinit, Benzylidiphenylphosphinit, Triphenylphosphin, Tribenzylphosphin und Diphenylphosphin.

**[0055]** Der Ausdruck „Phosphor-haltige Säure“, wie er hierin bei der Beschreibung der Phosphor-haltigen Flammverzögerer der Erfindung verwendet wird, umfasst Mineralsäuren, wie Phosphorsäure, Säuren mit direkten Kohlenstoff-Phosphor-Bindungen, wie Diphosphon- und Diphosphinsäure, und partiell veresterte Phosphorsäuren, die mindestens eine verbleibende nicht-veresterte Säuregruppe enthalten, wie Diester von Phosphorsäure ersten und zweiten Grades, und dergleichen. Typische Phosphorsäuren, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Dibenzylphosphorsäure, Dibutylphosphorsäure, Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure, Diphenylphosphorsäure, Methylphenylphosphorsäure, Phenylbenzylphosphorsäure, Hexylphosphonsäure, Phenylphosphonsäure, Tolyphosphonsäure, Benzylphosphonsäure, 2-Phenylethylphosphonsäure, Methylhexylphosphinsäure, Diphenylphosphinsäure, Phenyl-naphthylphosphinsäure, Dibenzylphosphinsäure, Methylphenylphosphinsäure, Phenylphosphor(I)-säure, Tolyphosphor(I)-säure, Benzylphosphor(I)-säure, Butylphosphorsäure, 2-Ethylhexylphosphorsäure, Phenylphosphorsäure, Cresylphosphorsäure, Benzylphosphor(III)-säure, Phenylphosphor(III)-säure, Dibenzylphosphor(III)-säure, Methylphenylphosphor(III)-säure, Phenylphenylphosphonsäure, Tolylmethylphosphonsäure, Ethylbenzylphosphonsäure, Methylethylphosphon(III)-säure, Methylphenylphosphon(III)-säure und Phenylphenylphosphon(III)-säure. Der Flammverzögerer umfasst typisch einen oder mehrere Monoester, Diester oder Triester von Phosphorsäure. In einem weiteren Beispiel umfasst der Flammverzögerer Resorcinolbis(diphenylphosphat), hierin als „RDP“ abgekürzt.

**[0056]** Der Flammverzögerer kann dem Polyestergemisch mit einer Konzentration von etwa 5 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyestergemischs, zugesetzt werden. Andere Beispiele für Flammverzögerergehalte sind etwa 7 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-%, etwa 10 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-% und etwa 10 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-%. Der Phosphor-haltige Flammverzögerer kann auch als Weichmacher für den Polyester wirken. In dieser Ausführungsform kann der Flammverzögerer anstelle eines Teils oder des Ganzen der Weichmacher-Komponente des Polyestergemischs eingesetzt werden, abhängig von der Wirksamkeit des Flammverzögerers als Weichmacher. Typisch wird, wenn ein weichmachender Flammverzögerer verwendet wird, zuerst die benötigte Menge an Flammverzögerer zur Erreichung der gewünschten Verbrennungsbeständigkeit oder Flammenbeständigkeit der kalandrierten dicken oder dünnen Folie bestimmt, dann wird die erforderliche Menge an Weichmacher zur Erzeugung der gewünschten Tg der dünnen oder dicken Folie eingestellt.

**[0057]** Oxidative Stabilisatoren können ebenfalls mit Polyestern der vorliegenden Erfindung verwendet werden, um bei der Verarbeitung des geschmolzenen oder halbgeschmolzenen Materials auf den Walzen einen oxidativen Abbau zu verhindern. Derartige Stabilisatoren umfassen Ester, wie Distearylthiodipropionat oder Dilaurylthiodipropionat; phenolische Stabilisatoren, wie IRGANOX® 1010, erhältlich von Ciba-Geigy AG, ETHANOX® 330, erhältlich von Ethyl Corporation, und butyliertes Hydroxytoluol; und Phosphor-haltige Stabilisatoren, wie IRGAFOS®, erhältlich von Ciba-Geigy AG, und WESTON®-Stabilisatoren, erhältlich von GE Specialty Chemicals. Diese Stabilisatoren können allein oder in Kombination verwendet werden.

**[0058]** Es ist auch möglich, Mittel wie Sulfoisophthalsäure zu verwenden, um die Schmelzfestigkeit der Polyestergemische auf ein wünschenswertes Niveau anzuheben. Zusätzlich können die Polyestergemische Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Mattierungsmittel, Antiblockiermittel, antistatische Mittel, Treibmittel, gehackte Fasern, Glas, Schlagzähmacher, Ruß, Talkum, TiO<sub>2</sub> und dergleichen enthalten, wie gewünscht. Färbemittel, die manchmal als Toner bezeichnet werden, können zugesetzt werden, um dem Polyestergemisch und dem kalandrierten Produkt einen gewünschten neutralen Farbton und/oder eine gewünschte Helligkeit zu verleihen.

**[0059]** Die verschiedenen Komponenten des Polyestergemischs, wie z. B. der Flammverzögerer, Trennzusatz, Weichmacher und die Toner, können in Chargen-, halbkontinuierlichen oder kontinuierlichen Verfahren eingemischt werden. Chargen im kleinen Maßstab können vor dem Kalandrieren leicht in allen Hochintensitäts-Mischvorrichtungen hergestellt werden, die dem Fachmann wohlbekannt sind, wie Banbury-Mischer. Die Komponenten können auch in Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel gemischt werden. Das Schmelz-

mischverfahren umfasst Mischen des Polyesters, des Weichmachers, des Flammverzögerers, des Additivs und aller zusätzlichen nicht-polymerisierten Komponenten bei einer ausreichenden Temperatur, um den Polyester zu schmelzen. Das Gemisch kann zur weiteren Verwendung abgekühlt und pelletiert werden oder die Schmelzmischung kann direkt aus dieser geschmolzenen Mischung zu dünner oder dicker Folie kalandriert werden. Der Ausdruck „Schmelzen“ umfasst, wie hierin verwendet, das bloße Erweichen des Polyesters, ist aber nicht darauf beschränkt. Bezüglich allgemein auf dem Polymergebiet bekannter Schmelzmischverfahren siehe "Mixing and Compounding of Polymers" (I. Manas-Zloczower und Z. Tadmor, Hrsg., Carl Hanser Verlag Publisher, 1994, New York, N. Y.). Wenn gefärbte dicke oder dünne Folie gewünscht wird, können Pigmente oder Färbemittel bei der Umsetzung des Diols und der Dicarbonsäure in die Polyesteremischung eingeschlossen werden oder sie können mit dem vorgebildeten Polyester schmelzgemischt werden. Ein bevorzugtes Verfahren zum Einschluss von Färbemitteln besteht darin, ein Färbemittel mit thermisch stabilen, organischen farbigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen so zu verwenden, dass das Färbemittel copolymerisiert und in den Polyester eingebaut werden kann, um dessen Farbe zu verbessern. Zum Beispiel können Färbemittel, wie Farbstoffe, die reaktive Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen besitzen, einschließlich, aber ohne Beschränkung, blauer und roter substituierter Anthrachinone, in die Polymerkette copolymerisiert werden. Wenn Farbstoffe als Färbemittel verwendet werden, können sie dem Polyester-Reaktionsverfahren nach einer Esteraustausch- oder direkten Veresterungsreaktion zugesetzt werden.

**[0060]** In einer weiteren Ausführungsform stellt die Erfindung ein Polyestergemisch bereit, welches umfasst:

(a) etwa 5 bis etwa 95 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, eines Polyesters mit einer Kristallisationshalbwertszeit aus einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer ist, welches umfasst:

(i) Disäurereste, die mindestens 80 Molprozent, bezogen auf die Gesamtmol an Disäureresten, eines oder mehrerer Reste von Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder Isophthalsäure umfassen; und

(ii) Diolreste, die etwa 10 bis etwa 100 Molprozent, bezogen auf die Gesamtmol an Diolresten, der Reste von 1,4-Cyclohexandimethanol und 0 bis etwa 90 Molprozent der Reste eines oder mehrerer Diole umfassen, welche ausgewählt sind aus Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglycol, Diethylenglycol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, 1,3-Cyclohexandimethanol, Eisphenol A und Polyalkylenglycol; und

(b) etwa 5 bis etwa 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs, eines oder mehrerer Polyester-Elastomere, welche umfassen:

(i) Disäurereste, welche die Reste einer oder mehrerer Disäuren umfassen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, und substituierten oder unsubstituierten aromatischen Dicarbonsäuren, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten; und

(ii) Diolreste, welche die Reste eines oder mehrerer substituierter oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter Diole umfassen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Diolen, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, Poly(oxyalkylen)glycolen und Copoly(oxyalkylen)glycolen mit einem Molekulargewicht von etwa 4000 bis 12000, cycloaliphatischen Diolen, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, und aromatischen Diolen, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten; und

(c) gegebenenfalls einen Trennzusatz in einer wirksamen Menge, um das Kleben des Polyestergemischs an den Kalandervalzen zu verhindern.

**[0061]** In noch einer weiteren Ausführungsform stellt die Erfindung ein Polyestergemisch bereit, welches umfasst:

(a) einen Polyester, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer mit einer Kristallisationshalbwertszeit aus einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten ist;

(b) ein oder mehrere Polyester-Elastomere, welche umfassen:

(i) Disäurereste, welche die Reste einer oder mehrerer substituierter oder unsubstituierter cycloaliphatischer Dicarbonsäuren umfassen, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten; und

(ii) Diolreste, welche die Reste eines oder mehrerer substituierter oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter Diole umfassen, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Diolen, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, Poly(oxyalkylen)glycolen und Copoly(oxyalkylen)glycolen mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 12000, cycloaliphatischen Diolen, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, und aromatischen Diolen, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten; und

(c) gegebenenfalls einen Trennzusatz in einer wirksamen Menge, um das Kleben des Polyestergemischs an Kalandervalzen zu verhindern.

**[0062]** Die Gemische können verzweigende Monomere, Flammverzögerer und Weichmacher und dergleichen umfassen, wie vorstehend beschrieben.

**[0063]** Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung einer dünnen oder dicken Folie bereit, welches das Extrudieren oder Kalandrieren der Polyestergemische der Erfindung umfasst. Herkömmliche Kalandrier- oder Extrusionsausrüstungen, die dem Fachmann bekannte Verfahren verwenden, können zur Herstellung der dünnen oder dicken Folie unserer Erfindung verwendet werden.

**[0064]** Das Verfahren der Erfindung kann mit speziellem Bezug auf Kalanderverfahren weiter erläutert und beschrieben werden. Herkömmliche Kalanderverfahren und -ausrüstung können verwendet werden, um die Polyestergemische der Erfindung zu kalandrieren. Im Verfahren der Erfindung kann die Polyester-Zusammensetzung in geschmolzener, Pellet- oder Pulverform vorliegen und wird bei Temperaturen von etwa 100°C bis etwa 200°C durch einen Kompressionsspalt zwischen mindestens zwei Kalandrierwalzen geleitet. Typisch wird das Polyestergemisch mit dem Weichmacher, den Flammverzögerern, dem Zusatz und anderen Komponenten gemischt. Die gemischten Bestandteile werden in einem Knetter oder Extruder weichgemacht. Durch Erwärmen, Scheren und Druck werden die trockenen Pulver unter Bildung eines homogenen geschmolzenen Materials geschmolzen. Der Extruder speist das geschmolzene Material in einem kontinuierlichen Verfahren zum oberen Ende des Kalandrierabschnitts der Kalandrierlinie zwischen einer ersten und zweiten geheizten Kalandrierwalze ein. Typisch werden vier Walzen unter Bildung von drei Spalten oder Zwischenräumen verwendet. Zum Beispiel können die Walzen in „L“-Form, in invertierter „L“-Form oder in einer „Z“-Konfiguration vorliegen. Die Größe der Walzen kann variieren, um verschiedene Folienbreiten unterzubringen. Die Walzen weisen eine getrennte Temperatur- und Geschwindigkeitssteuerungen auf. Das Material läuft durch den Spalt zwischen den ersten beiden Walzen, der als Einspeisungsspalt bezeichnet wird. Die Walzen rotieren in entgegengesetzte Richtungen, was dazu beiträgt, das Material über die Breite der Walzen zu verbreiten. Das Material windet sich zwischen der ersten und zweiten, der zweiten und dritten, der dritten und vierten Walze usw. Der Spalt zwischen Walzen nimmt zwischen jeder der Walzen bezüglich der Dicke ab, so dass das Material zwischen den Walzensätzen dünner gemacht wird, wenn es weitergeführt wird. Die resultierende dünne oder dicke Folie weist deshalb eine gleichförmige Dicke auf, die erzeugt wird, indem die Polyester-Zusammensetzung durch die Kompressionsspalte zwischen den geheizten Walzen tritt. Im Ergebnis wird die Polyester-Zusammensetzung zwischen den Walzenspalten, welche die Walzen trennen, zusammengedrückt. Jeder anschließende Spalt zwischen den Kalandrierwalzen verringert die Foliendicke, bis ein Enddickenmaß der dünnen oder dicken Folie erhalten wird.

**[0065]** In einer Ausführungsform unserer Erfindung umfasst das Polyestergemisch einen Polyester mit einer inneren Viskosität von etwa 0,55 bis etwa 0,85 dl/g und etwa 0,05 bis etwa 1 Gewichtsprozent verzweigendem Monomer, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyesters. Dieser Bereich an innerer Viskosität (nachstehend als I.V. abgekürzt) in Kombination mit einem Verzweigungsmittel kann eine höhere Schmelzfestigkeit und einen höheren Grad an Scherentzähung verleihen, was ermöglicht, dass unsere neuen Polyestergemische bei niedrigeren Temperaturen, bei höheren Anlagengeschwindigkeiten und ohne übermäßiges Durchhängen der resultierenden dünnen oder dicken Folie kalandriert werden können. Andere Beispiele für I.V.-Werte, welche die Polyester aufweisen können, sind etwa 0,55 bis etwa 0,70 dl/g, etwa 0,55 bis etwa 0,65 dl/g und etwa 0,60 bis etwa 0,65 dl/g.

**[0066]** Typische Verarbeitungstemperaturen für die Walzen liegen im Allgemeinen im Bereich von etwa 80°C bis etwa 220°C, bevorzugt etwa 100°C bis etwa 200°C und bevorzugter etwa 130°C bis etwa 180°C. Bei einigen hydrolytisch instabilen Polyestern ist das Vortrocknen des Polyester-Harzgemisches oder das Abventilieren von überschüssiger Feuchtigkeit während der Verarbeitung wünschenswert, um einen Polymer-Abbau durch Hydrolyse zu verhindern. Nach Durchtritt durch den Kalandrierabschnitt bewegt sich das Material durch eine weitere Reihe von Walzen, wo es unter Bildung einer dünnen oder dicken Folie gereckt und allmählich abgekühlt wird. Das Material kann vor dem Abkühlen auch geprägt oder getempert werden. Das abgekühlte Material wird dann auf zwei Hauptrollen aufgewickelt. Allgemeine Beschreibungen von Kalandrierverfahren sind in Jim Butschli, Packaging World, S. 26–28, Juni 1997, und W. V. Titow, PVC Technology, 4. Auflage, S. 803–848 (1984), Elsevier Publishing Co., offenbart.

**[0067]** Extrusionsverfahren sind für die Herstellung von dicker Folie, dünner Folie und Profilprodukten wohl bekannt. Bei der Herstellung von dünner und dicker Folie unter Verwendung eines Extrusionsverfahrens kann ein Doppelschnecken- oder Einzelschnecken-Verfahren verwendet werden. Für die Zwecke dieser Erfindung sind sowohl ein Doppelschnecken- als auch ein Einzelschnecken-Extrusionsverfahren brauchbar. Es kann auch ein Extruder verwendet werden, um das vordere Ende eines Kalandrierverfahrens zu beschicken. In dieser Ausführungsform kann der Extruder ein Einzelschneckenextruder, Doppelschneckenextruder, ein Planetenex-

truder oder ein Cokneter sein. In einem Extrusionsverfahren für dünne und dicke Folie wird ein geschmolzenes Polymergemisch einer Schlitzdüse am anderen Ende des Extruders zugeführt und das geschmolzene Material wird dann auf eine Gießwalze extrudiert, die gekühlt und poliert sein muss. Typische Extrusionsverfahren für Polyester arbeiten bei etwa 20°C bis 80°C höher als vergleichbare Kalanderverfahren.

**[0068]** Unsere Erfindung stellt so weiter eine dünne oder dicke Folie bereit, die durch ein Extrusions- oder Kalanderverfahren hergestellt ist und die hierin beschriebenen Polymergemische umfasst. Die dünne oder dicke Folie kann ferner die verschiedenen Ausführungsformen, Konzentrationsbereiche und Kombinationen von Polyestern, Polyester-Elastomeren, Diolen, Disäuren, verzweigenden Monomeren, Trennzusätzen, Flammverzögerern und Weichmachern, modifizierenden Disäuren, die hierin für die Polyestergemische beschrieben werden, Kalanderverfahren und Extrusionsverfahren der vorliegenden Erfindung umfassen. Die Erfindung wird weiter durch die folgenden Beispiele erläutert und beschrieben.

#### BEISPIELE Polyester-Zusammensetzungen

**[0069]** Amorphe Copolyester A, B, C und D und Polyester-Elastomere E und F wurden verwendet, um die in Beispiele 1–7 verwendeten Polyestergemische herzustellen.

**[0070]** Die Zusammensetzungen dieser Polyester und Polyester-Elastomere sind in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Zusammensetzung	Disäure-Komponente	Diol-Komponente	Kristallisationshalbwertszeit
Polyester A	100 Mol-% Terephthal-säure (TA)	31 Mol-% Cyclohexandimethanol (CHDM) und 69 Mol-% Ethylenglycol (EG)	2500 Minuten
Polyester B	100 Mol-% TA	62 Mol-% CHDM und 38 Mol-% EG	30 Minuten
Polyester C	100 Mol-% TA	71 Mol-% EG, 20 Mol-% CHDM, und 9 Mol-% Diethylenglycol	169 Minuten
Zusammensetzung	Disäure-Komponente	Diol-Komponente	Kristallisationshalbwertszeit
Polyester D	99,8 Mol-% TA und 0,195 Gew.-% Trimellithsäure-anhydrid (TMA)	69 Mol-% EG und 31 Mol-% CHDM	> 5 Minuten
Polyester-Elastomer E	43 Mol-% TA und 57 Mol-% Adipinsäure	100 Mol-% 1,4-Butandiol	n/a
Polyester-Elastomer F	99,5 Mol-% trans-1,4-Cyclohexandicarbonsäure und 0,5 Mol-% TMA	91,1 Mol-% CHDM und 8,9 Mol-% Polytetramethylenether-glycol mit einem durchschnittlichen MG von 1000	n/a

## Testverfahren

## 1. Biegefalte

**[0071]** In den Beispielen 1 bis 5 hergestellte dünne Folien wurden den folgenden Biegefalten-Testverfahren unterzogen. Man schneide eine Folie in eine Länge von 5 Inch und eine Breite von mindestens 1/2". Man bringe die beiden Enden unter Biegen der Mitte der Filmlänge auf solche Weise zusammen, dass sie eine 180 Grad-Abweichung von der ursprünglichen Foliengestalt bilden. Man falte die Biegung durch Anwenden eines Gleitdrucks entlang der Biegung mit einem Bleistift oder ähnlichen Instrument. Man beobachte den äußeren Radius bezüglich einer Weißfärbung. Nun öffne man die Falte zurück, bis der Film „geöffnet“ ist, und glätte die Falte. Man beobachte den Film bezüglich einer Weißfärbung und eines leicht sichtbaren Bruchs.

## 2. Zugspannung

**[0072]** In den Beispielen 6 bis 7 hergestellte Folien werden dem folgenden Zugspannungsverfahren unterzogen.

**[0073]** Man schneide Folien zu einer Breite von 1 Inch und einer Länge von 5 Inch. Man dehne die Folie durch Anwenden eines konstanten Drucks und einer konstanten Spannung in entgegengesetzten Richtungen vom Mittelpunkt. Die Dehnungsgeschwindigkeit sollte etwa 2" pro Minute konstant vom Beginn an sein. Man beobachte die Abänderung des Klarheits-/Trübungsgrades vom Original. Eine Abnahme der Klarheit, daher eine Erhöhung der Trübung, belegt eine Weißbruchbildung. Ein Fehlen einer Änderung der Klarheit/Trübung qualifiziert die Folie als eine, die keine Weißbruchbildung eingeht. Eine Erweiterung dieses Verfahrens besteht darin, Färbemittel oder Füllstoffe hinzuzufügen, von denen viele die Spannungsbildung und Hohlraumbildung verschlimmern, welche zu der Bezeichnung „mit Weißbruch versehen“ führt. Wenn nach Befolgen eines ähnlichen Dehnungsverfahrens die Farbe beibehalten wird und keine Weißfärbung eintritt und/oder die Oberfläche der Folie in dem gedehnten Bereich nicht bricht, wird die Bezeichnung „ohne Weißbruchbildung“ registriert.

## 3. Zugfestigkeit und Dehnung

**[0074]** Die Zugfestigkeit und Dehnung wurden beide gemäß ASTM D882 durchgeführt.

## 4. Reißkraft und durchschnittliche Reißbeständigkeit

**[0075]** Die Reißkraft und durchschnittliche Reißbeständigkeit wurden beide gemäß ASTM D1938 durchgeführt.

## 5. Glanz bei 60 Grad

**[0076]** Dieser Test wurde gemäß ASTM D523 durchgeführt.

## 6. Schlagzähigkeit mittels Instrument

**[0077]** Dieser Test wurde gemäß ASTM D3763 durchgeführt.

## Beispiel 1

**[0078]** Die folgenden Folien wurden durch Schmelzmischen und Kalandrieren des Polyesters A mit Polyester-Elastomer F auf einer Dr. Colin-Zweiwalzenmühle bei Temperaturen zwischen 170°C und 180°C hergestellt. Jedes Gemisch enthielt 0,75 Gew.-% eines Trennzusatzwachses (eine 1:1-Gewichtsmischung von LI-CO-WAX® S-Montansäure (erhältlich von Clariant Corporation) und LICOWAX® OP (ein Butylenglycolester von Montansäure, der teilweise mit Calciumhydroxid verseift worden ist, erhältlich von Clariant Corporation)), um das Kleben an der Zweiwalzenmühle zu verhindern. Die resultierenden Folienproben wurden durch visuelle Überprüfung bezüglich einer Weißfärbung getestet, nachdem das Material gefaltet war. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

Polyester A (Gew.-%)	Polyester Elastomer F (Gew.-%)	Weißfärbung
99	1	Ja
97,5	2,5	Ja
95	5	Ja
90	10	Ja
80	20	Nein
70	30	Nein
60	40	Nein
50	50	Nein
40	60	Nein
30	70	Nein

## Beispiel 2

**[0079]** Der obige Polyester B (90 Gew.-%) wurde mit Polyester-Elastomer F (10 Gew.-%) und etwa 0,9 Gew.-% eines Trennzusatzwaxes (LICOMONT® ET-132, erhältlich von Clariant Corporation) auf einer Dr. Collin-Zweiwalzenmühle bei 195°C schmelzgemischt und kalandriert. Bei einem Film, der aus diesem Gemisch hergestellt war, wurde keine Weißfärbung beobachtet, nachdem der Film gefaltet war.

## Beispiel 3

**[0080]** Eine Reihe von Gemischen, die Polyester C, Polyester-Elastomer F (1 Gew.-%, 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 20 Gew.-%, 30 Gew.-%, 40 Gew.-% und 50 Gew.-%) und 0,2 Gew.-% eines Trennzusatzwaxes (LICOMONT® ET-132) enthielten, wurden auf einer Dr. Collin-Zweiwalzenmühle bei Temperaturen zwischen 175°C und 190°C hergestellt und kalandriert. Folien, die aus einer Mischungsformulierung gebildet waren, die mehr als 5 Gew.-% Polyester-Elastomer F enthielt, zeigten keine Weißfärbung, nachdem das Material gefaltet war.

## Beispiel 4

**[0081]** Der obige Polyester A wurde auf einer Dr. Collin-Zweiwalzenmühle bei 170°C mit Polyester-Elastomer E (5 Gew.-%, 10 Gew.-% und 20 Gew.-%) mit 0,75 Gew.-% Trennzusatzwachs (eine 1:1-Gewichtsmischung von LICOWAX® S-Montansäure (erhältlich von Clariant Corporation) und LICOWAX® OP (ein Butylenglycol-ester von Montansäure, der partiell mit Calciumhydroxid verseift worden ist, erhältlich von Clariant Corporation)) und etwa 5 Gew.-% Ruß schmelzgemischt und kalandriert. Bei keinem Film, der aus diesen Formulierungen gebildet worden ist, wurden Anzeichen von Weißfärbung gesehen, nachdem der Film gefaltet worden war.

## Beispiel 5

**[0082]** Polyester A wurde mit 0 Gew.-%, 10 Gew.-%, 20 Gew.-% und 30 Gew.-% Polyester-Elastomer F und 1 Gew.-% Ruß schmelzgemischt, und das resultierende Gemisch wurde bei einer Temperatur zwischen 249°C und 257°C (480 bis 495°F) unter Bildung einer Folie mit einer nominellen Dicke von 10 Mil (254 µm) extrudiert.

**[0083]** Proben der Folie wurden in einem Trockenofen 140 Stunden bei 100°C gealtert und ihre physikalischen Eigenschaften wurden mit Proben von nicht-gealterter Folie verglichen. Die physikalischen Daten von gealterten und nicht-gealterten Folien sind in den nachstehenden Tabelle 5–8 angegeben.

**[0084]** In den Folien dieser Gemische oder in der Folie der Kontrollen (0 Gew.-% Polyester-Elastomer F) wurde keine Weißbildung beobachtet, nachdem die Filme unter Verwendung eines Acryklebstoffs auf eine 2 Inch × 4 Inch × 1/8 Inch dicke Aluminiumplatte laminiert worden und durch Biegen der Platte mit einem 180°C-Winkel gefaltet worden waren. Die „nicht-gealterte“ Kontrolle und die Folien aus den experimentellen Gemischen zeigten eine gute Festigkeit und Zähigkeit. Nach dem „Altern“ bei 100°C für 140 Stunden verlor die Kontrollfolie ihre Schlagzähigkeitseigenschaften und zeigte eine erhöhte Sprödigkeit. Jedoch zeigten die „gealterten“ Mi-

schungsfolien-Proben eine gute Wärmebeständigkeit, Festigkeit und Zähigkeit. Die „gealterten“ Gemische mit 20% oder mehr Polyester-Elastomer F behielten ihre duktile Natur selbst bei einer Schlagtemperatur von 0°C bei.

Tabelle 5

## PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

## UNGEALTERTE "SCHWARZE" 10 MIL (254 µm)-FOLIEN

Test	Einheiten	Polyester A KONTROLLE	Polyester A + 10% Poly- ester-Elastomer F	Polyester A + 20% F	Polyester A + 30% F
STRECK- GRENZE	MPa	46	43	40	37
BRUCHZUG- SPANNUNG	MPa	55	49	49	49
DEHNGREN- ZE	%	4,3	4,3	4,3	4,2
BRUCHDEH- NUNG	%	435	NA	437	460
ZERREISS- KRAFT	N	11,5	9,7	6,9	5,7
DURCH- SCHN. REISS- BESTÄNDIG- KEIT	N/mm	44	35,6	24,4	21,4
GLANZ bei 60°	EINHEITEN	102	99	98	88

Tabelle 6

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON "SCHWARZEN" 10 MIL (254 µm)-140 STUNDEN BEI 100°C GE-  
ALTERTE FOLIEN

Test	Einheiten	Polyester A KONTROLLE	Polyester A + 10% Polyester Elastomer F	Polyester A + 20% F	Polyester A + 30% F
STRECK- GRENZE	MPa	49	46	42	38
BRUCHZUG- SPANNUNG	MPa	48	34	50	49
DEHNGREN- ZE	%	5	4,7	4,6	4,6
BRUCHDEH- NUNG	%	182	257	430	451
ZERREISS- KRAFT	N	9,6	8,1	5,7	5,8
DURCH- SCHN. REISS- BESTÄNDIG- KEIT	N/mm	38	30	20	22
GLANZ bei 60°	EINHEITEN	NA	56	75	52

Tabelle 7

## SCHLAGZÄHIGKEITSEIGENSCHAFTEN UNGEALTERTE "SCHWARZE" 10 MIL (254 µ)-FOLIEN

Testverfahren und Bedingun- gen	Einheiten	Poly-Ester A KONTROLLE	Polyester A + 10% F	Polyester A + 20% F	Polyester A + 30% F
INSTR. SCHLAGZ. bei 23°C	J	1,90/ 2,33	2,32/2,65	2,17/ 2,50	1,90/ 2,31
D/S	-	100/0	100/0	100/0	100/0
INSTR. SCHLAGZ. bei 0°C	J	1,76/ 2,32	1,91/ 2,69	1,47/ 2,55	1,85/ 2,70
D/S	-	40/60	80/20	100/0	100/0
INSTR. SCHLAGZ. bei -40°C	J	1,48/ 1,65	1,58/ 1,75	1,61/ 1,96	1,29/ 1,54
D/S	-	0/100	0/100	0/100	0/100

<sup>1</sup> Die instrumentellen Schlagzähigkeitswerte sind als "Energie bei maximaler Last/Gesamtenergie in der Tabelle mitgeteilt

<sup>2</sup> "D/S" ist das Verhältnis von Duktilitätsversagen/Sprödigkeitsversagen



Tabelle 8

SCHLAGZÄHIGKEITSEIGENSCHAFTEN 140 STUNDEN BEI 100°C GEALTERTE "SCHWARZE" 10 MIL (254 µ)-FOLIEN

Testverfahren und Bedingungen	Einheiten	Poly-Ester A KONTROLLE	Polyester A + 10% F	Polyester A + 20% F	Polyester A + 30% F
INSTR. SCHLAGZ. bei 23°C	J	1,19/ 2,48	2,11/3,65	1,84/ 2,39	1,54/ 2,51
D/S	-	0/100	100/0	80/20	100/0
INSTR. SCHLAGZ. bei 0°C	J	1,19/ 2,90	1,69/ 2,59	2,49/ 3,60	2,33/ 2,57
D/S	-	0/100	0/100	100/0	100/0
INSTR. SCHLAGZ. bei -40°C	J	1,01/ 1,04	0,95/ 1,84	1,84/ 2,06	1,89/ 2,12
D/S	-	0/100	0/100	0/100	0/100

<sup>1</sup> Die instrumentellen Schlagzähigkeitswerte sind als "Energie bei maximaler Last/Gesamtenergie in der Tabelle mitgeteilt

<sup>2</sup> "D/S" ist das Verhältnis von Duktilitätsversagen/Sprödigkeitsversagen

Beispiel 6

**[0085]** Polyester D mit 0,7 Gew.-% Trennmittelwachs (eine 1:1-Gewichtsmischung von LICOWAX® S-Montansäure (erhältlich von Clariant Corporation) und LICOWAX® OP (ein Butylenglycolester von Montansäure, der teilweise mit Calciumhydroxid verseift worden ist, erhältlich von Clariant Corporation)) und einem Spannungsadditiv bei Konzentrationen, die in Tabelle 9 angegeben sind, wurde auf einer Dr. Collin-Zweiwalzenmühle mit einem Walzentemperatureinstellungspunkt von 165 bis 170°C, einer Walzen-U/min von 20 mit einem Vorderseiten/Rückseiten-Unterschied, der bei 10% eingestellt war, und einer Spalteinstellung von 0,20 mm compoundiert. Nach Beendigung der Schmelzenbildung und Herstellen einer gleichmäßigen Polymerbank-Verteilung und -Drehung wurde bei 5 U/min eine Folie entfernt. Diese Folien wurden mindestens 24 Stunden „altern“ gelassen, bevor Zugspannungsbewertungen durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 gezeigt. Ein „Ja“ in der Tabelle bedeutet, dass eine sichtbare Weißfärbung oder ein sichtbarer Oberflächenbruch beobachtet wurde, und „Nein“ bedeutet, dass keine Weißbildung oder kein Oberflächenbruch in der Folie beobachtet wurde.

Tabelle 9

Additiv	Additiv-Konzentration				
	5 Gew.-%	10 Gew.-%	15 Gew.-%	20 Gew.-%	25 Gew.-%
Ecel 9966	Ja	Ja	Nein	Nein	Nein
DEG ECDEL	Ja	Ja	Ja	Nein	Nicht getestet
EMAC 2202	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja
Ecoflex 7011	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein
Hytrel 4056	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein
KaneAce B564	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Kaneda M300	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja

## Beispiel 7

**[0086]** Beispiel 6 wurde mit einigen der Spannungsadditive und mit 1 Gew.-% Ruß wiederholt, welcher den Polyestergemischen als Färbemittel zugesetzt wurde. Die Spannungsadditive, deren Konzentration, die Ergebnisse der Zugspannungsbewertungen sind in Tabelle 10 gezeigt. „Ja“ in der Tabelle bedeutet, dass eine sichtbare Weißfärbung oder ein sichtbarer Oberflächenbruch beobachtet wurde, und „Nein“ bedeutet, dass keine Weißbildung oder kein Oberflächenbruch in der Folie beobachtet wurde.

Tabelle 10

Additiv	Additiv-Konzentration			
	5 Gew.-%	10 Gew.-%	15 Gew.-%	20 Gew.-%
Ecdel 9966	Gebrochen	Ja	Ja	Nein
DEG ECDEL	Gebrochen	Ja	Ja	Nein
Ecoflex 7011	Gebrochen	Ja	Ja	Ja
Hytrel 4056	Gebrochen	Nein	Nein	Nein
KaneAce	Gebrochen	Ja	Ja	Ja

## Patentansprüche

## 1. Polyestermischung, umfassend:

- (a) einen Polyester, wobei der Polyester ein statistisches Copolymer mit einer Kristallisationshalbwertszeit aus einem geschmolzenen Zustand von mindestens 5 Minuten ist; und
- (b) ein oder mehrere Polyester-Elastomere, welche umfassen:
- (i) Disäure-Reste, welche die Reste von einer oder mehreren substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen Dicarbonsäuren umfassen, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten; und
- (ii) Diol-Reste, welche die Reste von einem oder mehreren substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Diolen umfassen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Diolen, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, Poly(oxyalkylen)glycolen und Copoly(oxyalkylen)glycolen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 12000, cycloaliphatischen Diolen, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, und aromatischen Diolen, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten.

2. Polyestermischung nach Anspruch 1, die weiter einen Trennmittelzusatz in einer Menge umfasst, die wirksam ist, um das Kleben der Polyestermischung an Kalandervalzen zu verhindern.

3. Polyestermischung nach Anspruch 2, bei der der Trennmittelzusatz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Erucylamid, Stearamid, Calciumstearat, Zinkstearat, Stearinsäure, Montansäure, Montansäureestern, Montansäuresalzen, Ölsäure, Palmitinsäure, Paraffinwachs, Polyethylenwachsen, Polypropylenwachsen, Carnaubawachs, Glycerolmonostearat und Glyceroldistearat.

4. Polyestermischung nach Anspruch 2, bei der der Trennmittelzusatz (i) eine Fettsäure oder ein Salz derselben, die mehr als 18 Kohlenstoffatome enthält, und (ii) ein Esterwachs umfasst, das eine Fettsäure umfasst, die mehr als 18 Kohlenstoffatome und einen Alkoholrest enthält, der 2 bis 28 Kohlenstoffatome enthält.

5. Polyestermischung nach Anspruch 1, die weiter einen oder mehrere Zusätze umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Weichmachern, Flammverzögerern, Antioxidantien, Antiblockiermitteln, Füllstoffen, Färbemitteln und Pigmenten.

6. Polyestermischung nach Anspruch 1, bei der der Polyester weiter eine oder mehrere modifizierende Säuren umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Dimersäure und Sulfoisophthalsäure.

7. Polyestermischung nach Anspruch 1, bei der der Polyester weiter 0,05 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyesters, eines oder mehrerer Reste eines verzweigenden Monomers umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäuredianhydrid, Trimethylolpropan, Glycerol, Pentaerythrit, Citronensäure, Weinsäure, 3-Hydroxyglutarsäure.

8. Polyestertermischung nach Anspruch 1, bei der das Polyester-Elastomer Reste von mindestens einer Disäure umfasst, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und 1,3-Cyclohexandicarbonsäure.

9. Polyestertermischung nach Anspruch 1, bei der das Polyester-Elastomer Reste von mindestens einem Diol umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2-Methylpropandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, 1,6-Hexandiol, Decandiol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Poly(ethylenether)glycol, Poly(propylenether)glycol und Poly(tetramethylenether)glycol.

10. Polyestertermischung nach Anspruch 9, bei der das Polyester-Elastomer weiter 0,05 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyester-Elastomers, eines oder mehrerer Reste eines verzweigenden Monomers umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäuredianhydrid, Dimethylolpropan, Glycerol, Pentaerythrit, Citronensäure, Weinsäure, 3-Hydroxyglutarsäure.

11. Polyestertermischung nach Anspruch 1, bei der das Polyester-Elastomer umfasst:

(a) Disäure-Reste, die umfassen

(i) mindestens 90 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmol an Disäure-Resten, der Reste von 1,4-Cyclohexandicarbonsäure; und

(ii) 0,1 bis 2 Mol-%, bezogen auf die gesamten Disäure-Reste, der Reste von mindestens einem Verzweigungsmittel, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid und Pyromellithsäuredianhydrid; und

(b) Diol-Reste, die umfassen

(i) 2 bis 20 Mol-%, bezogen auf die gesamten Diol-Reste, eines Poly(tetramethylenether)glycols mit einem Molekulargewicht von etwa 500-2000 und

(ii) 98 bis 80 Mol-%, bezogen auf die gesamten Diol-Reste, der Reste mindestens eines Diols, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Cyclohexandimethanol und 1,4-Butandiol.

12. Polyestertermischung nach Anspruch 1, die etwa 15 bis etwa 25 Gewichtsprozent des Polyester-Elastomers umfasst.

13. Verfahren zur Herstellung einer dünnen Folie oder einer dicken Folie, umfassend das Kalandern oder Extrudieren der Polyestertermischung nach Anspruch 1.

14. Verfahren zur Herstellung einer dünnen Folie oder einer dicken Folie, umfassend das Kalandern oder Extrudieren der Polyestertermischung nach Anspruch 2.

15. Dünne Folie oder dicke Folie, hergestellt durch ein Extrusions- oder Kalanderverfahren, umfassend die Polyestertermischung nach Anspruch 1.

16. Dünne Folie oder dicke Folie, hergestellt durch ein Extrusions- oder Kalanderverfahren, umfassend die Polyestertermischung nach Anspruch 2.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen