



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 056 179 A1** 2008.12.04

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 056 179.4**

(22) Anmeldetag: **21.11.2007**

(43) Offenlegungstag: **04.12.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 63/692** (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C09K 21/14 (2006.01)

D01F 6/62 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
10-2006-0115769 22.11.2006 KR

(74) Vertreter:
Kutzenberger & Wolff, 50668 Köln

(71) Anmelder:
Hyosung Corp., Seoul/Soul, KR

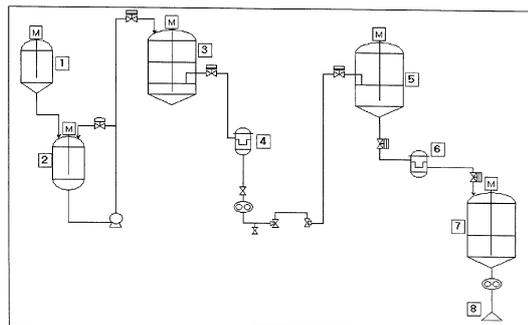
(72) Erfinder:
Yang, Seung Cheol, Kyonggi, KR

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines flammfesten Polyesterpolymers, daraus hergestellte Polyesterpolymere und unter Verwendung des Polyesterpolymers hergestellte Fasern**

(57) Zusammenfassung: Bereitgestellt werden ein Verfahren zur Herstellung eines flammfesten Polyesterpolymers durch Einleitung eines nachstehend durch die chemische Formel 1 dargestellten phosphorhaltigen Flammschutzmittels in eine erste Veresterungsreaktion, derart, dass die Menge an Phosphor, bezogen auf das Polymer, 500 bis 50000 ppm beträgt, und Hinzufügung eines Mangansalzes und einer Phosphorverbindung, wovon beide UV-Stabilisatoren darstellen, in einer zweiten Veresterungsreaktion, derart, dass die Menge an Mangan sowie an Phosphor jeweils 0,1 bis 500 ppm beträgt, ein nach diesem Verfahren hergestelltes Polyesterpolymer sowie eine unter Verwendung des Polyesterpolymers hergestellte Polyesterfaser. Das Polyesterpolymer und die Polyesterfaser weisen jeweils permanente flammhemmende Eigenschaften und eine ausgezeichnete UV-Stabilität auf.



Beschreibung

[Titel der Erfindung]

[0001] Verfahren zur Herstellung eines flammfesten Polyesterpolymers, daraus hergestellte Polyesterpolymere und unter Verwendung des Polyesterpolymers hergestellte Fasern

[Beschreibung der Zeichnung]

[0002] [Fig. 1](#) ist eine schematische Prozessansicht gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

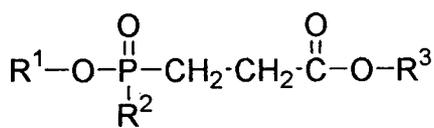
<Beschreibung der Elemente in der Zeichnung>

Bezugszeichenliste

- 1 Suspensionsapparat
- 2 Speicherbehälter für die Suspension
- 3 Erster Veresterungsreaktor (DE-1)
- 4 Erster Filter
- 5 Zweiter Veresterungsreaktor (DE-2)
- 6 Zweiter Filter
- 7 Polykondensationsreaktor
- 8 Pelletiermaschine

[Technisches Gebiet]

[0003] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyesterpolymers und unter Verwendung dieses Verfahrens hergestellte Polymere und Fasern, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines flammfesten Polymers dadurch, dass einem nach diesem Verfahren hergestellten Polyesterpolymer sowie einer unter Verwendung des Polyesterpolymers hergestellten Polyesterfaser ein nachstehend durch die chemische Formel 1 dargestelltes phosphorhaltiges Flammenschutzmittel in einer ersten Veresterungsreaktion so hinzugefügt wird, dass die Menge an Phosphor bezogen auf das Polymer 500 bis 50.000 ppm beträgt, und dass anschließend ein Mangansalz und eine Phosphorverbindung, wovon jede Substanz ein UV-Stabilisator darstellt, in einer zweiten Veresterungsreaktion so hinzugefügt werden, dass die Menge sowohl an Mangan als auch an Phosphor jeweils 0,1 bis 500 ppm beträgt, sowie ein nach diesem Verfahren hergestelltes Polyesterpolymer und eine unter Verwendung des Polyesterpolymers hergestellte Polyesterfaser.



Chemische Formel 1

[Stand der Technik]

[0004] Üblicherweise wird Polyester, im Besonderen Polyethylterephthalat (im Folgenden als PET bezeichnet), weit verbreitet für Fasern, Folien, technische Kunststoffe u. dgl. verwendet, da er ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und eine gute chemische Widerstandsfähigkeit aufweist. Allerdings ist ein solcher konventioneller Polyester nachteilig, da er leicht entflammbar ist. In letzter Zeit wurden die Auflagen für Kleidung, wie z. B. Kleidung für Kleinkinder u. dgl., und industrielle Textilien, wie z. B. Autoabdeckungen, Vorhänge, Teppiche u. dgl., durch entsprechende Gesetze streng geregelt. Daher steigt der Bedarf an flammfesten Fasern, um Brände zu vermeiden.

[0005] Verfahren, nach denen einem Polyester flammfeste Eigenschaften verliehen werden, sind die folgenden. Zum einen ist ein Verfahren bekannt, nach dem die Oberfläche der Faser mit einem Flammenschutzmittel behandelt wird. Dieses Verfahren ermöglicht zwar eine kostengünstige Herstellung, ist aber bezüglich der Haltbarkeit problematisch. Zweitens ist ein Verfahren bekannt, nach dem ein flammhemmendes Material zur Faser hinzugefügt wird, während sie gesponnen wird. Bei diesem Verfahren wird gemäß einer Ausführungsform ein flammhemmendes Material, d. h. ein Flammenschutzmittel, mit der Faser gemischt und die Faser dann gesponnen, und gemäß einer weiteren Ausführungsform wird ein flammfester Masterbatch mit einer überschüssigen

Menge an Flammenschutzmittel gemischt und der Masterbatch dann gesponnen. Von diesen beiden Ausführungsformen ist die erstere problematisch, indem die Spinnbarkeit herabgesetzt wird und außerdem die physikalischen Eigenschaften von Rohgarn verschlechtert sind, und die letztere ist problematisch, indem es schwierig ist, aus dem flammfesten Masterbatch ein Polymer mit den gewünschten physikalischen Eigenschaften bezüglich beispielsweise der Viskosität, Farbe, etc., zu erzeugen. Drittens ist ein Verfahren bekannt, nach dem ein flammhemmendes Material zu der Faser hinzugefügt wird und anschließend das flammhemmende Material mit der Faser zur Zeit des Spinnens copolymerisiert wird. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Haltbarkeit gut ist und es üblichen Verfahren zur Polyesterherstellung ähnlich ist. Bei diesem dritten Verfahren, das zur Herstellung von flammfestem Polyester durch Copolymerisation dient, werden hauptsächlich ein halogenhaltiges Flammenschutzmittel, insbesondere ein Brom (Br) enthaltendes Flammenschutzmittel, sowie ein Phosphor (P) enthaltendes Flammenschutzmittel verwendet.

[0006] Aus den japanischen Offenlegungsschriften Sho62-6912, Sho53-46398 und Sho51-28894 ist ein bromhaltiges Flammenschutzmittel bekannt. Hier muss eine große Menge an Flammenschutzmittel hinzugefügt werden, um effektive flammhemmende Eigenschaften zu erzielen, da die Bromverbindung bei hohen Temperaturen leicht pyrolysiert wird. Daraus entstehen Probleme, da sich während der Verbrennung die Farbe des Polymers verschlechtert und die Lichtbeständigkeit abnimmt und auch giftige Gase entstehen.

[0007] Des Weiteren ist aus US 3941752, US 5399428 und US 5180793 sowie den japanischen Offenlegungsschriften Nr. Sho50-56488 und Sho52-47891 ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel bekannt. Bei der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften eines unter Verwendung dieses phosphorhaltigen Flammenschutzmittels hergestellten flammfesten Polyesters durch die Erfinder der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass die physikalischen Eigenschaften des so hergestellten flammfesten Polyesters in hohem Maße verschlechtert waren. Weiter besteht in den meisten Verfahren zur Herstellung von PET unter Verwendung des phosphorhaltigen Flammenschutzmittels ein Problem darin, dass das Verfahren zur Herstellung von PET durch Polymerisation von Dimethylterephthalat (nachfolgend als DMT bezeichnet) als Ausgangsmaterial mehr kostet als das Verfahren zur Herstellung von PET durch Polymerisation von Terephthalsäure (nachfolgend als TPA bezeichnet) als Ausgangsmaterial.

[Darstellung der Erfindung]

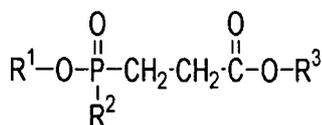
[Technische Aufgabenstellung]

[0008] Dementsprechend wird die vorliegende Erfindung unter Beachtung der oben angegebenen Probleme des Standes der Technik vorgeschlagen mit der Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung eines Polyesterpolymers, das permanente flammhemmende Eigenschaften und eine ausgezeichnete UV-Beständigkeit (Beständigkeit gegen ultraviolette Strahlen) aufweist, bereitzustellen.

[0009] Es ist außerdem Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein nach diesem Verfahren hergestelltes Polyesterpolymer und eine unter Verwendung des Polyesterpolymers hergestellte Polyesterfaser bereitzustellen.

[Technische Lösung]

[0010] Um die oben angegebenen Aufgaben zu lösen, wird gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines flammfesten Polyesterpolymers unter Verwendung von Terephthalsäure bereitgestellt, das darin besteht, dass eine Suspension aus Terephthalsäure (TPA) und Ethylenglykol (EG) als Reaktionspartner hergestellt wird, dass diese Suspension in einen ersten Veresterungsreaktor eingeleitet wird, um in einer ersten Veresterungsreaktion ein Oligomer zu bilden, dass zur Herstellung eines flammfesten Oligomers das in der ersten Veresterungsreaktion gebildete Oligomer in einen zweiten Veresterungsreaktor eingeleitet wird, dass ein nachstehend durch die chemische Formel 1 dargestelltes phosphorhaltiges Flammenschutzmittel so eingeführt wird, dass die Menge an Phosphor bezogen auf das Polyesterpolymer 500 bis 50.000 ppm beträgt, dass ein Mangansalz und eine Phosphorverbindung, wovon beide UV-Stabilisatoren darstellen, so hinzugefügt werden, dass die Menge an Mangan sowie an Phosphor jeweils 0,1 bis 500 ppm beträgt, zur Ausführung einer zweiten Veresterungsreaktion, und dass ein in der zweiten Veresterungsreaktion gebildetes Oligomer in einen Polykondensationsreaktor eingeleitet und dort polykondensiert wird.



Chemische Formel 1,

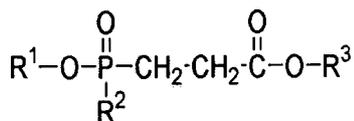
worin R¹ Wasserstoff oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, R² Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und R³ Wasserstoff, eine Alkylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine zur Bildung eines Esters geeignete funktionelle Gruppe darstellen.

[0011] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand der angefügten Zeichnung näher beschrieben.

[0012] [Fig. 1](#) ist eine schematische Prozessansicht gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Gemäß [Fig. 1](#) besteht eine Stufe der Suspensionsherstellung aus einer Stufe zur Herstellung der Suspension unter Verwendung von Terephthalsäure und Ethylenglykol als Reaktionspartner in einem Suspensionsapparat **1**. In der Stufe der Suspensionsherstellung kann ein Speicherbehälter für die Suspension vorgesehen werden.

[0013] Eine erste Veresterungsstufe besteht darin, dass die Suspension in einen ersten Veresterungsreaktor eingeleitet und dort ein Oligomer unter Verwendung der Suspension gebildet wird. Der erste Veresterungsreaktor **3** speichert immer ein Basisoligomer als Produkt. In einer Überführungsleitung für den Transport des im ersten Veresterungsreaktor **3** gebildeten Oligomers zu einem zweiten Veresterungsreaktor **5** kann ein erster Filter **4** vorgesehen werden. Der Filter **4** kann als Korbfilter ausgeführt sein.

[0014] Eine zweite Veresterungsstufe besteht darin, dass das in der ersten Veresterungsstufe gebildete Oligomer in einen zweiten Veresterungsreaktor **5** übergeleitet und dort ein flammfestes Oligomer gebildet wird. In der zweiten Veresterungsstufe wird ein phosphorhaltiges Flammschutzmittel, das nachstehend durch die chemische Formel 1 dargestellt ist, so hinzugefügt, dass die Menge an Phosphor bezogen auf die Menge des Polyesterpolymers 500 bis 50.000 ppm beträgt. Anschließend werden ein Mangansalz und eine Phosphorverbindung so hinzugefügt, dass die Menge an Mangan und Phosphor jeweils 0,1 bis 500 ppm beträgt.



Chemische Formel 1.

[0015] Ein zweiter Filter **6** kann in einer Überführungsleitung für den Transport des im zweiten Veresterungsreaktor **5** gebildeten Oligomers zu einem Polykondensationsreaktor **7** vorgesehen werden. Der Filter **6** kann als Korbfilter ausgeführt sein.

[0016] Eine Polykondensationsstufe besteht darin, dass das in der zweiten Veresterungsstufe gebildete Oligomer transportiert und das transportierte Oligomer unter hohem Vakuum polykondensiert wird.

[0017] Hier kann eine Pelletiermaschine **8** zur Herstellung von Pellets aus dem erzeugten Polymer vorgesehen sein.

[0018] Verfahren zur Herstellung von Bishydroxyethylterephthalat und dessen Oligomeren mit niedrigem Polymerisationsgrad durch unmittelbare Reaktion der Reaktionspartner Terephthalsäure (TPA) und Ethylenglykol (EG) und anschließender Polykondensation unter hohem Vakuum sind an sich im Stande der Technik bekannt. Um allerdings ein Polyesterpolymer mit permanenten flammfesten Eigenschaften herzustellen, wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines flammfesten Polyesterpolymers bereitgestellt, das darin besteht, dass ein phosphorhaltiges Flammschutzmittel der oben angegebenen chemischen Formel 1 in der zweiten Veresterungsstufe in ein Polyesterpolymer eingeführt wird, und dass ein Mangansalz sowie eine Phosphorverbindung, von denen beide UV-Stabilisatoren sind, in eine zweite Veresterungsreaktion so eingeführt werden, dass die Menge an Mangan und an Phosphor jeweils 0,1 bis 500 ppm beträgt.

[0019] Die charakteristische Konfiguration der vorliegenden Erfindung wird im Folgenden ausführlicher beschrieben.

1. Auswahl eines Flammschutzmittels

[0020] Als Ergebnis der allgemeinen Abwägungen der physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise Unbedenklichkeit für die Umwelt, flammhemmende Eigenschaften, Führung der Polymerisation, Produktionskosten, flammhemmendes Verhalten von flammfestem Garn u. dgl., wurde festgestellt, dass das phosphorhaltige Flammschutzmittel der oben angegebenen chemischen Formel 1 als Flammschutzmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet ist.

[0021] Da das phosphorhaltige Flammschutzmittel eine große Menge Phosphor relativ zu seinem Molekulargewicht aufweist, kann es eine ausreichende flammhemmende Wirkung entfalten und außerdem eine vorteilhafte Prozessstabilität gewährleisten. Des Weiteren werden Ruß und giftige Gase in kleinen Mengen erzeugt, da das phosphorhaltige Flammschutzmittel eine kleine Anzahl an aromatischen Gruppen im Vergleich zu den herkömmlichen Flammschutzmitteln, die eine Phosphaphenanthrengruppe enthalten, aufweist.

2. Bestimmung der in das Polymer einzuführenden Menge an phosphorhaltigem Flammschutzmittel.

[0022] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben verschiedene Tests zur Bestimmung der in das Polymer einzuführenden Menge an phosphorhaltigem Flammschutzmittel durchgeführt. Dabei wurde erkannt, dass die in das Polymer einzuführende Menge des phosphorhaltigen Flammschutzmittels unabhängig von der Struktur des phosphorhaltigen Flammschutzmittels der oben angegebenen chemischen Formel 1 bevorzugt 500 bis 50.000 ppm beträgt. Insbesondere wurde festgestellt, dass die Menge des zugegebenen phosphorhaltigen Flammschutzmittels bezogen auf die Menge des Polymers unter Berücksichtigung der Verarbeitbarkeit des Polymers und der Herstellung von Rohgarn besonders bevorzugt 1000 bis 20.000 ppm beträgt. Liegt die Menge an phosphorhaltigem Flammschutzmittel bezogen auf das Polymer unter 500 ppm, so ist keine erwünschte flammhemmende Wirkung zu erwarten. Dagegen ist es bei Mengen über 50.000 ppm schwierig, das hergestellte Polyester zu einem hohen Polymerisationsgrad zu polymerisieren, und es ist schwierig, das so hergestellte Polymer zu Fasern zu verarbeiten, da die Kristallinität des Polymers nachteilig übermäßig herabgesetzt ist.

3. Verfahren zur Einführung des phosphorhaltigen Flammschutzmittels in den Reaktor

[0023] Die Verfahren zur Einführung eines phosphorhaltigen Flammschutzmittels der oben angegebenen chemischen Formel 1 in einen Reaktor sind je nach Aggregatzustand des phosphorhaltigen Flammschutzmittels verschieden. Ist das phosphorhaltige Flammschutzmittel der oben angegebenen chemischen Formel 1 ein Feststoff, so kann es in den Reaktor in Form einer Lösung in Ethylenglykol (EG) oder als Dispersionsphase in Ethylenglykol (EG) eingeführt werden. Ist das phosphorhaltige Flammschutzmittel der oben angegebenen chemischen Formel 1 eine Flüssigkeit, so kann es direkt oder in Form einer gemischten Lösung aus EG und dem phosphorhaltigen Flammschutzmittel in den Reaktor eingeführt werden. Wird das phosphorhaltige Flammschutzmittel als Lösung in Ethylenglykol (EG) oder als Dispersionsphase in Ethylenglykol (EG) in den Reaktor eingeführt, so wird die Menge an EG bevorzugt nach der folgenden mathematischen Formel 1 berechnet.

Mathematische Formel 1

$$0,2 \cdot FR(g) \cdot (FN_{FR} \cdot 62) / (MW_{FR}) \cdot (1 + \alpha) \leq EG(g) \leq 3 \cdot FR(g) \cdot (FN_{FR} \cdot 62) / (MW_{FR}) \cdot (1 + \alpha),$$

worin FR das Flammschutzmittel, FN_{FR} die Anzahl der Carbonsäuregruppen in 1 mol des Flammschutzmittels, MW_{FR} (g/mol) das Molekulargewicht des Flammschutzmittels und α eine konstante Zahl darstellen, wobei α gleich 1 ist, wenn das Flammschutzmittel fest ist, und gleich 0 ist, wenn das Flammschutzmittel flüssig ist.

[0024] Beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit des in einen zweiten Veresterungsreaktor überführten Oligomers 95% oder mehr, so ist die Säurezahl des Oligomers niedrig und kann daher vernachlässigt werden. Ist dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit des Oligomers unter 95%, so muss EG entsprechend der Säurezahl des Oligomers hinzugefügt werden, und die Menge an hinzugefügtem EG sollte die folgende mathematische Formel 2 abhängig von der Säurezahl des Oligomers erfüllen.

Mathematische Formel 2

$$AV_{\text{oligomer}} \cdot 31/1000 \leq EG(g) \leq AV_{\text{oligomer}} \cdot 62/1000,$$

worin AV_{oligomer} die Säurezahl des Oligomers darstellt, wobei die Säurezahl in Einheiten von (KOH Äquivalent)/(1 kg Polymer) angegeben wird.

[0025] Beträgt die Menge (g) an EG, das zum Zeitpunkt der Einführung des Flammschutzmittels hinzugefügt wurde, weniger als $FR(g) \cdot (FN_{FR} \cdot 62) / (MW_{FR}) \cdot (1 + \alpha)$, so ist die Viskosität des Flammschutzmittels erhöht, und es ist daher schwierig, das Flammschutzmittel in den Reaktor einzuführen und es zu verestern. Beträgt dagegen die Menge (g) an EG, das zum Zeitpunkt der Einführung des Flammschutzmittels hinzugefügt wurde, mehr als $FR(g) \cdot (FN_{FR} \cdot 62) / (2 \cdot MW_{FR}) \cdot (1 + \alpha)$, so kann das Flammschutzmittel zwar mit Leichtigkeit eingeführt werden,

das DEG aber zunehmend gebildet und die Wärmebeständigkeit somit reduziert wird.

4. Anpassung der Menge an Diethylenglykol (im Folgenden als DEG bezeichnet)

[0026] In einem Verfahren zur Herstellung eines Polyesterpolymers unter Verwendung von TPA besteht ein Problem, wenn die Menge an DEG erhöht wird, da dadurch die Wärmebeständigkeit des Polymers reduziert wird. Da sich die Entstehung von DEG mit steigender Acidität der Reaktionspartner erhöht, sind Verfahren zur Reduzierung der Acidität derselben nötig.

[0027] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben Versuche zur Senkung der Acidität durch die Einführung alkalischer Materialien in einen zweiten Veresterungsreaktor **5** gemäß [Fig. 1](#) oder durch die Einführung einer Phosphorverbindung der oben angegebenen chemischen Formel 1 in den Reaktor durchgeführt. Daraus erkannte man, dass der letztere Versuch hinsichtlich der Qualitätsstabilität vorteilhaft ist. Allerdings ist es noch im Rahmen der vorliegenden Erfindung denkbar, dass alkalisches Material in einen ersten Veresterungsreaktor **3** oder in einen zweiten Veresterungsreaktor eingeleitet wird, oder dass alkalisches Material zu der Phosphorverbindung der oben angegebenen chemischen Formel 1 hinzugefügt wird.

[0028] Falls die Phosphorverbindung der oben angegebenen chemischen Formel 1 in den zweiten Veresterungsreaktor **5** gemäß [Fig. 5](#) eingeführt wird, so wird die Menge an DEG bezogen auf das Polymer vorzugsweise auf 3 Gew.-% reduziert und dann konstant gehalten, um eine Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften des erzeugten Polyesterpolymers zu verhindern und ein leichtes Spinnen, Falschzwirn-Kräuseln, Färben u. dgl. ohne Probleme zu ermöglichen.

[0029] Wird die Phosphorverbindung der oben angegebenen chemischen Formel 1 in den Speicherbehälter **2** für die Suspension oder einen ersten Veresterungsreaktor **3** eingeführt, besteht das Problem, dass sich die Acidität der Reaktanten erhöht und daher die Menge an DEG kontinuierlich steigt.

5. Auswahl eines UV-Stabilisators

[0030] Da flammfeste Polyesterfasern für Inneneinrichtungen, wie beispielsweise Vorhänge, verwendet werden, ist eine gute UV-Stabilität notwendig. Daher haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung die UV-Stabilität erforscht. Organische und anorganische Stabilisatoren werden üblicherweise als UV-Stabilisatoren genutzt, aber die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben herausgefunden, dass Manganphosphat hinsichtlich Funktion und Kosten am besten als UV-Stabilisator einsetzbar ist.

[0031] Allerdings stellte man fest, dass das Manganphosphat wegen seiner Unlöslichkeit in EG zum Zeitpunkt der Einführung in das Reaktionssystem koaguliert mit dem Ergebnis, dass Verunreinigungen in großen Mengen im Polymer gebildet werden und dadurch der Spindruck zur Zeit des Spinnens steigt. Dementsprechend haben die Erfinder verschiedene Verfahren zur Bildung von Manganverbindungen in einem Polymerisationssystem getestet. Als Ergebnis hat man gefunden, dass das oben genannte Problem durch die getrennte Einführung eines Mangansalzes und einer Phosphorverbindung gelöst werden kann.

[0032] Des Weiteren sollte die Menge an Mangan in dem als UV-Stabilisator verwendeten Mangansalz bezogen auf die Menge des Polymers 0,1 bis 500 ppm, vorzugsweise 0,2 bis 200 ppm betragen. Ist die Menge an Mangan im Mangansalz unter 0,1 ppm, so lässt sich die gewünschte UV-Stabilität schwerlich erreichen. Liegt die Menge dagegen über 500 ppm, so verringert sich die Dispersionsfähigkeit, sodass der Spindruck zur Zeit des Spinnens steigt.

[0033] Des Weiteren kann die Menge an Phosphor in der Phosphorverbindung, die zusammen mit dem Mangansalz eingeführt wird, bezogen auf die Menge des Polymers 0,1 bis 500 ppm, vorzugsweise 0,2 bis 200 ppm betragen. Die Phosphorverbindung kann solange hinzugefügt werden, wie die Reaktion der Phosphorverbindung mit dem Mangansalz unproblematisch bleibt. Beträgt die Menge der Phosphorverbindung mehr als 500 ppm, so verringert sich allerdings die Aktivität des Katalysators und die Führung der Polymerisation wird erschwert.

6. Zusätzliche Einführung von Monomeren zwecks Copolymerisation

[0034] Monomere für die Copolymerisation werden üblicherweise deswegen eingesetzt, um dem Polyesterpolymer verschiedene Funktionen zu verleihen. Die Monomere für die Copolymerisation können auch dazu genutzt werden, einem erfindungsgemäßen flammfesten Polyesterpolymer verschiedene Funktionen zu verlei-

hen. Erfindungsgemäß anwendbare Monomere für die Copolymerisation umfassen Dicarbonsäure, deren esterbildende Derivate und Glykole.

[0035] Als Dicarbonsäure und deren esterbildende Derivate können aromatische Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Isophthalsäure, Biphenyldicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure u. dgl. sowie deren esterbildene Derivate; alizyklische Dicarbonsäuren, wie beispielsweise 1,4-Cyclohexandicarbonsäure u. dgl.; sowie Alkyldicarbonsäure mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und deren esterbildende Derivate oder deren Acylchlorid eingesetzt werden.

[0036] Um eine starke Beeinträchtigung der wirtschaftlichen Effizienz sowie der physikalischen Eigenschaften des flammfesten Polyesterpolymers zu vermeiden, sollte das Molverhältnis der Terephthalsäure zur gesamten Dicarbonsäure 70% oder mehr betragen. Liegt das Molverhältnis unter 70%, so ist der Schmelzpunkt oder die Glasübergangstemperatur des flammfesten Polyesterpolymers zu niedrig, sodass die Formbarkeit desselben erschwert wird. Auf der anderen Seite erhöhen sich die Produktionskosten unverhältnismäßig, wenn teure Monomere für die Copolymerisation verwendet werden.

[0037] Die Glykole können Alkandiole, wie beispielsweise 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol u. dgl.; alizyklische Glykole, wie beispielsweise 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol u. dgl.; aromatische Glykole, wie beispielsweise Bisphenol A, Bisphenol S u. dgl.; und Ethylenoxid- oder Propylenoxidaddukte mit aromatischen Diolen umfassen. Damit das flammfeste Polyesterpolymer die geeigneten physikalischen Eigenschaften aufweist, sollte das Molverhältnis des Ethylenglykols zum gesamten Polymerglykol 70% betragen.

7. Das Molverhältnis von Glykol einschließlich EG zur Dicarbonsäure einschließlich TPA zur Verbesserung der Reaktivität im Reaktor

[0038] Das Molverhältnis von Glykol zur Dicarbonsäure (Glykol/Dicarbonsäure) sollte im Bereich 1,01 bis 2,0 liegen. Ist das Molverhältnis kleiner als 1,01 treten Probleme auf, die sich darin bemerkbar machen, dass die Veresterungsreaktion zwischen dem Glykol und der Dicarbonsäure nicht leicht durchführbar wird, dass die Reaktionsgeschwindigkeit geringer wird, da sich eine große Menge an nicht umgesetzter Dicarbonsäure im Reaktor befindet, dass sich die Zeitspanne für den Filterwechsel während der Polymerisation verkürzt, dass sich die optischen Eigenschaften, wie beispielsweise Transparenz, Schleier u. dgl. verschlechtern, weil die nicht umgesetzte Dicarbonsäure als Verunreinigung wirkt, und dass dadurch ein schneller Anstieg des Spindrucks während der Polymerisation zu beobachten ist. Ist das Molverhältnis dagegen größer als 2,0 treten Probleme auf, die sich darin bemerkbar machen, dass wegen einer möglichen Überschreitung der Kapazität eines Rückflussapparats die Führung des Verfahrens erschwert wird und die Nachbehandlung des Polymers mit Schwierigkeiten verbunden ist, weil das DEG, welches eine Verringerung der Wärmebeständigkeit des Polymers und der Produkte hervorruft, in großen Mengen erzeugt wird.

8. Katalysator für die Polykondensation

[0039] Die Katalysatoren, die für herkömmliche Polyesterpolymerisationen verwendet werden, können auch als Katalysator für die Polykondensation eingesetzt werden. Antimonverbindungen, wie beispielsweise Antimontrioxid, Antimontriacetat u. dgl., und Titanverbindungen, wie beispielsweise Titanterabutylat, Titanetraiso-propylat u. dgl., können als Katalysatoren für die Polykondensation eingesetzt werden.

[0040] Die Menge an Metall im Polykondensationskatalysator bezogen auf die Menge des Polymers sollte 10 bis 1000 ppm betragen. Liegt diese Menge unter 10 ppm, so ist die Aktivität des Katalysators zu niedrig, während bei einer Menge größer als 1000 ppm der Katalysator zur Bildung von Verunreinigungen führt, wodurch sich die Herstellungskosten des Polyesterpolymers erhöhen.

9. Additive

[0041] Verschiedene Additive können abhängig vom Anwendungszweck des Polyesterpolymers diesem hinzugefügt werden, um ein flammfestes Polyesterpolymer herzustellen. Insbesondere können anorganische Metallsalze, wie beispielsweise Kobaltacetat u. dgl., sowie organische Pigmente als Farbmittel verwendet werden, um die Farbe des Polyesterpolymers zu verbessern. Des Weiteren können 100 bis 30.000 ppm Titandioxid oder 100 bis 30.000 ppm Siliziumdioxid oder Bariumsulfat hinzugefügt werden, wenn das Polyesterpolymer als Faser Verwendung finden soll. Das anorganische Zusatzmittel kann in üblichen Mengen nach üblichen Verfahren hinzugefügt werden, wie es bei der Anwendung von Polyestern zur Herstellung von Fasern bekannt ist.

[0042] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen ausführlich beschrieben. Allerdings ist die vorliegende Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt.

[0043] Vor der Beschreibung der Beispiele soll ein Verfahren zur Bewertung des Verhaltens der untersuchten Faser beschrieben werden.

Grenzviskositätszahl (Intrinsische Viskosität) (IV):

[0044] Die Grenzviskositätszahl wird mit einem Ubbelohde Viskosimeter nach dem Auflösen einer Faser in einer Lösung aus Phenol in Mischung mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan in einem Gewichtsverhältnis von 6:4 gemessen.

Schmelzpunkt (T_m):

[0045] Der Schmelzpunkt wird mit einem Differential Scanning Calorimeter (DSC-7) der Fa. Perkin Elmer Corp. gemessen.

DEG:

[0046] Das DEG wird nach der Zersetzung des Polymers mit Triethanolamin gaschromatographisch bestimmt.

Farbe des Polymers:

[0047] Die L-, a- und b-Werte werden mit einem automatischen Farbdifferenzmeter gemessen.

UV-Stabilität:

[0048] Die UV-Stabilität wird mit Hilfe des Erhaltungsverhältnisses der Grenzviskositätszahl bestimmt, indem das hergestellte Polymer auf einer Glasplatte aufgetragen und während 48 Stunden den UV-Strahlen eines QUV der Fa. Q-Panel Corp. ausgesetzt und danach seine Grenzviskositätszahl gemessen wird, wobei unter Erhaltungsverhältnis das Verhältnis

$(\text{Eingangsgrenzviskosität} - \text{Ausgangsgrenzviskosität nach der Bestrahlung}) / (\text{Eingangsgrenzviskosität}) \cdot 100$

zu verstehen ist.

Eigenschaften des Flammschutzmittels:

[0049] Die Eigenschaften des Flammschutzmittels werden durch Bestimmung des Sauerstoffgrenzwertes (limited Oxygen index, LOI) nach dem Stricken einer Faser bewertet.

Beispiel 1

[0050] Eine Suspension wurde aus 1300 kg TPA und 560 kg EG hergestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen DE-1-Reaktor **3** geleitet, in welchem 1,5 Tonnen Bishydroxyethylterephthalat und ein niedermolekulares Oligomer davon bei einer Temperatur von 260°C während 3 Stunden gerührt werden, während die Temperatur des DE-1-Reaktors bei 260°C gehalten wird. Die eingeführte Suspension wurde unter Rückfluss erhitzt und gleichzeitig 30 Minuten gerührt, wodurch das Veresterungsverhältnis der Suspension 97% erreichte. Vom erzeugten Oligomer verblieben 1,5 Tonnen Oligomer im DE-1-Reaktor **3**, während das restliche Oligomer in einen DE-2-Reaktor **5** geleitet wurde. 68 kg eines Flammschutzmittels der oben angegebenen chemischen Formel 1, worin R¹ Wasserstoff, R² eine Phenylgruppe und R³ Wasserstoff darstellen, und 68 kg EG wurden gemischt und in den DE-2-Reaktor bei Raumtemperatur eingeleitet. Des Weiteren wurde Manganacetat, das ein Mangansalz zur Herstellung eines UV-Stabilisators ist, in den DE-2-Reaktor **5** eingeleitet, sodass die Menge an Mangan im Manganacetat bezogen auf die Menge des Polymers 22 ppm betrug. Als Phosphorverbindung wurde Phosphorsäure ebenfalls so hinzugefügt, dass die Menge an Phosphor in der Phosphorsäure bezogen auf die Menge des Polymers 100 ppm betrug, und Titandioxid, das als Mattierungsmittel dient, wurde so hinzugefügt, dass die Menge an Titandioxid bezogen auf die Menge des Polymers 0,3 Gew.-% betrug, und diese Additive wurden bei einer Temperatur von 260°C nachgerührt. Anschließend wurde das gesamte im

DE-2-Reaktor **5** befindliche Oligomer in einen Polykondensationsreaktor geleitet. Dann wurden 200 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Antimontrioxid in EG in den Polykondensationsreaktor eingeleitet. Anschließend wurde das so erhaltene Produkt nach üblichen Polykondensationsverfahren unter Bildung eines flammfesten Polyesterpolymers polykondensiert. Das Verfahren zur Herstellung des flammfesten Polyesterpolymers wurde 5 Mal wiederholt. Die Durchschnittswerte und die Streubreite der Analyseergebnisse zum erhaltenen flammfesten Polyesterpolymer sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 1

[0051] Eine Suspension wurde aus 68 kg eines Flammenschutzmittels der oben angegebenen Formel 1, worin R¹ Wasserstoff, R² eine Phenylgruppe und R³ Wasserstoff darstellen, 1300 kg TPA und 560 kg EG hergestellt. Die erhaltene Suspension wurde in einen DE-1-Reaktor **3** eingeleitet, in welchem das Oligomer mit der gleichen Zusammensetzung wie das Polymer bei einer Temperatur von 260°C 3 Stunden gerührt wurde, während die Temperatur des DE-1-Reaktors auf 260°C gehalten wurde. Die eingeleitete Suspension wurde unter Rückfluss erhitzt und gleichzeitig 30 Minuten gerührt, wodurch das Veresterungsverhältnis der Suspension 96.7% erreichte. Vom erzeugten Oligomer verblieben 1,5 Tonnen Oligomer im DE-Reaktor **3**, und das restliche Oligomer wurde in einen DE-2-Reaktor geleitet. Anschließend wurde Manganacetat, das ein Mangansalz zur Herstellung eines UV-Stabilisators ist, in den DE-2-Reaktor **5** so eingeleitet, dass die Menge an Mangan im Manganacetat bezogen auf die Menge des Polymers 22 ppm betrug, Als Phosphorverbindung wurde Phosphorsäure so hinzugefügt, dass die Menge an Phosphor in der Phosphorsäure bezogen auf die Menge des Polymers 30 ppm betrug, und Titandioxid, das als Mattierungsmittel dient, wurde auch so hinzugefügt, dass die Menge an Titandioxid bezogen auf die Menge des Polymers 0,3 Gew.-% betrug. Diese Additive wurden bei einer Temperatur von 260°C gerührt. Anschließend wurde das gesamte im DE-2-Reaktor **5** befindliche Oligomer in einen Polykondensationsreaktor eingeleitet. Dann wurden 200 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Antimontrioxid in EG in den Polykondensationsreaktor eingeführt. Anschließend wurde das so erhaltene Produkt nach üblichen Polykondensationsverfahren unter Bildung eines flammfesten Polyesterpolymers polykondensiert. Das Verfahren zur Herstellung des flammfesten Polyesterpolymers wurde 5 Mal wiederholt. Die Durchschnittswerte und die Streubreite der Analyseergebnisse zum erhaltenen flammfesten Polyesterpolymer sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

[0052] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, war die Änderung der Menge an DEG groß und daher war auch die Änderung des Schmelzpunktes groß.

Beispiel 2

[0053] Ein flammfestes Polyesterpolymer wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt mit dem Unterschied, dass ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel und EG bei einer Temperatur von 190°C während 4 Stunden miteinander umgesetzt und dann in den DE-2-Reaktor eingeleitet wurden.

Beispiel 3

[0054] Ein flammfestes Polyesterpolymer wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt mit dem Unterschied, dass ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel und EG bei einer Temperatur von 190°C während 4 Stunden miteinander umgesetzt und dann in den Polykondensationsreaktor eingeführt wurden.

Vergleichsbeispiel 2

[0055] Ein flammfestes Polyesterpolymer wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt mit dem Unterschied, dass 68 kg eines Flammenschutzmittels der oben angegebenen chemischen Formel 1, worin R¹ Wasserstoff, R² eine Phenylgruppe und R³ Wasserstoff darstellen, unabhängig voneinander in einen zweiten Veresterungsreaktor (DE-2-Reaktor) in einem Zustand eingeführt wurden, worin das Flammenschutzmittel nicht mit EG vermischt war.

Beispiel 4

[0056] Ein flammfestes Polyesterpolymer wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt mit dem Unterschied, dass 82 kg eines Flammenschutzmittels der oben angegebenen chemischen Formel 1, worin R¹ Wasserstoff, R² eine Phenylgruppe und R³ eine Hydroxyethylgruppe (-CH₂CH₂OH) darstellen, eingeführt wurden.

Vergleichsbeispiel 3

[0057] Ein flammfestes Polyester-Polymer wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt mit dem Unterschied, dass kein Mangansalz und keine Phosphorverbindung eingeführt wurden.

Beispiel 5

[0058] Das gemäß Beispiel 2 hergestellte flammfeste Polyesterpolymer wurde 24 Stunden mittels eines Vakuumtrockners getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Polyesterpolymer bei einer Spinn temperatur von 280°C unter Verwendung eines Extruders mit einem Innendurchmesser von 95 mm extrudiert, und das extrudierte Polyesterpolymer wurde zu einer Faser der Stärke 75 den mit 72 Fäden durch ein direktes Verstreckverfahren mittels einer ersten auf 80°C erhitzten Godet-Walze bei einer Drehgeschwindigkeit von 1350 m/min und einer auf 120°C erhitzten zweiten Godet-Walze bei einer Drehgeschwindigkeit von 4100 m/min verarbeitet. Die hergestellte Faser wurde schlauchgestrickt und gewebt und daraufhin deren Sauerstoffgrenzwert (LOI) bestimmt. Der LOI der Faser war 32, die somit ausgezeichnete flammhemmende Eigenschaften aufweist.

Tabelle 1

Klasse	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 2	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel 3
Zeit	190/9	190/16	185/10	200/12	185/14	190/8	190/10
IV	0,645/0,015	0,636/0,045	0,639/0,011	0,635/0,018	0,638/0,021	0,643/0,013	0,646/0,015
DEG	2,1/0,3	3,8/3,2	2,3/0,3	1,8/0,4	3,1/0,9	2,4/0,4	2,1/0,4
Tm (°C)	242/1,8	239/11,7	237/1,6	244/1,9	235/2,2	238/2,7	242/2,0
IV-Erhaltungsverhältnis (%)	97/0,3	97/0,4	96/0,4	96/0,3	96/0,4	97/0,3	88/0,2

(dargestellt als Durchschnitt/Spannbreite, Streubreite = Maximalwert – Minimalwert)

*1. Zeit (min) ist die Polykondensationsreaktionszeit und bedeutet die Zeit ab der Einführung des Katalysators bis zum Abschluss der Polykondensationsreaktion.

*2. IV ist die Grenzviskositätszahl mit der Einheit dl/g.

*3. DEG: die Einheit ist Gew.-%.

[0059] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, wurde die Menge an DEG in den Beispielen bei 3 Gew.-% oder weniger gehalten, und die Menge an DEG im Vergleichsbeispiel 3 betrug 3 Gew.-% oder weniger. Da hier kein Mangansalz und keine Phosphorverbindung eingeführt wurden, war das Erhaltungsverhältnis der Grenzviskositätszahl außergewöhnlich niedrig.

[Vorteilhafte Wirkungen]

[0060] Das flammfeste Polyesterpolymer und die aus diesem hergestellte Polyesterfaser haben eine gute Farbe und ausgezeichnete flammhemmende Eigenschaften und weisen eine ausgezeichnete UV-Stabilität auf, wenn sie in einem Spinnprozess zu Endprodukten verarbeitet werden.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 62-6912 [0006]
- JP 53-46398 [0006]
- JP 51-28894 [0006]
- US 3941752 [0007]
- US 5399428 [0007]
- US 5180793 [0007]
- JP 50-56488 [0007]
- JP 52-47891 [0007]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines flammfesten Polyesterpolymers unter Verwendung von Terephthalsäure, umfassend die folgenden Schritte:

Herstellung einer Suspension aus Terephthalsäure (TPA) und Ethylenglykol (EG) als Reaktionspartner,

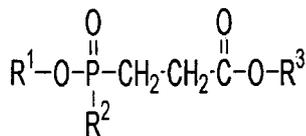
Einleitung dieser Suspension in einen ersten Veresterungsreaktor, um in einer ersten Veresterungsreaktion ein Oligomer zu bilden,

Einleitung des in der ersten Veresterungsreaktion gebildeten Oligomers in einen zweiten Veresterungsreaktor zur Herstellung eines flammfesten Oligomers

Einleitung eines nachstehend durch die chemische Formel 1 dargestellten phosphorhaltigen Flammenschutzmittels derart, dass die Menge an Phosphor bezogen auf das Polyesterpolymer 500 bis 50000 ppm beträgt,

Hinzufügung eines Mangansalzes und einer Phosphorverbindung, wovon beide UV-Stabilisatoren darstellen, derart dass die Menge an Mangan sowie an Phosphor jeweils 0,1 bis 500 ppm beträgt, zur Ausführung einer zweiten Veresterungsreaktion, und

Einleitung des in der zweiten Veresterungsreaktion gebildeten Oligomers in einen Polykondensationsreaktor und anschließende Polykondensation desselben



Chemische Formel 1,

worin R¹ Wasserstoff oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, R² Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und R³ Wasserstoff, eine Alkylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine zur Bildung eines Esters geeignete funktionelle Gruppe darstellen.

2. Verfahren zur Herstellung eines flammfesten Polyesterpolymers gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Diethylenglykol (DEG) bezogen auf das Polyesterpolymer auf 3,0 Gew.-% oder weniger gehalten wird.

3. Verfahren zur Herstellung eines flammfesten Polyesterpolymers gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei Einleitung des phosphorhaltigen Flammenschutzmittels als Lösung in Ethylenglykol (EG) oder als Dispersionsphase in Ethylenglykol (EG) in den Reaktor die Menge an EG nach der folgenden mathematischen Formel 1 berechnet wird:

Mathematische Formel 1:

$$0,2 \cdot \text{FR}(\text{g}) \cdot (\text{FN}_{\text{FR}} \cdot 62) / (\text{MW}_{\text{FR}}) \cdot (1 + \alpha) \leq \text{EG}(\text{g}) \leq 3 \cdot \text{FR}(\text{g}) \cdot (\text{FN}_{\text{FR}} \cdot 62) / (\text{MW}_{\text{FR}}) \cdot (1 + \alpha),$$

worin FR ein Flammenschutzmittel, FN_{FR} die Anzahl der Carbonsäuregruppen in 1 mol des Flammenschutzmittels, MW_{FR} (g/mol) das Molekulargewicht des Flammenschutzmittels und α eine konstante Zahl darstellen, wobei α gleich 1 ist, wenn das Flammenschutzmittel fest ist, und gleich 0 ist, wenn das Flammchutzmittel flüssig ist.

4. Verfahren zur Herstellung eines flammfesten Polyesterpolymers gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomere für die Copolymerisation eine oder mehrere Dicarbonsäuren und deren esterbildende Derivate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Isophthalsäure, Biphenyldicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure u. dgl. sowie deren esterbildenden Derivaten; alizyklische Dicarbonsäuren, u. dgl.; und einer Alkyldicarbonsäure mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, deren esterbildende Derivate oder deren Acylchlorid eingesetzt werden.

5. Verfahren zur Herstellung eines flammfesten Polyesterpolymers gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomere für die Copolymerisation ein oder mehrere Glykole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkanglykolen, alizyklischen Glykolen, aromatischen Glykolen und Propylenoxidadditiven eingesetzt werden.

6. Verfahren zur Herstellung eines flammfesten Polyesterpolymers gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Ethylenglykol zu Dicarbonsäure einschließlich TPA im Bereich von 1,01 bis 2,0 liegt.

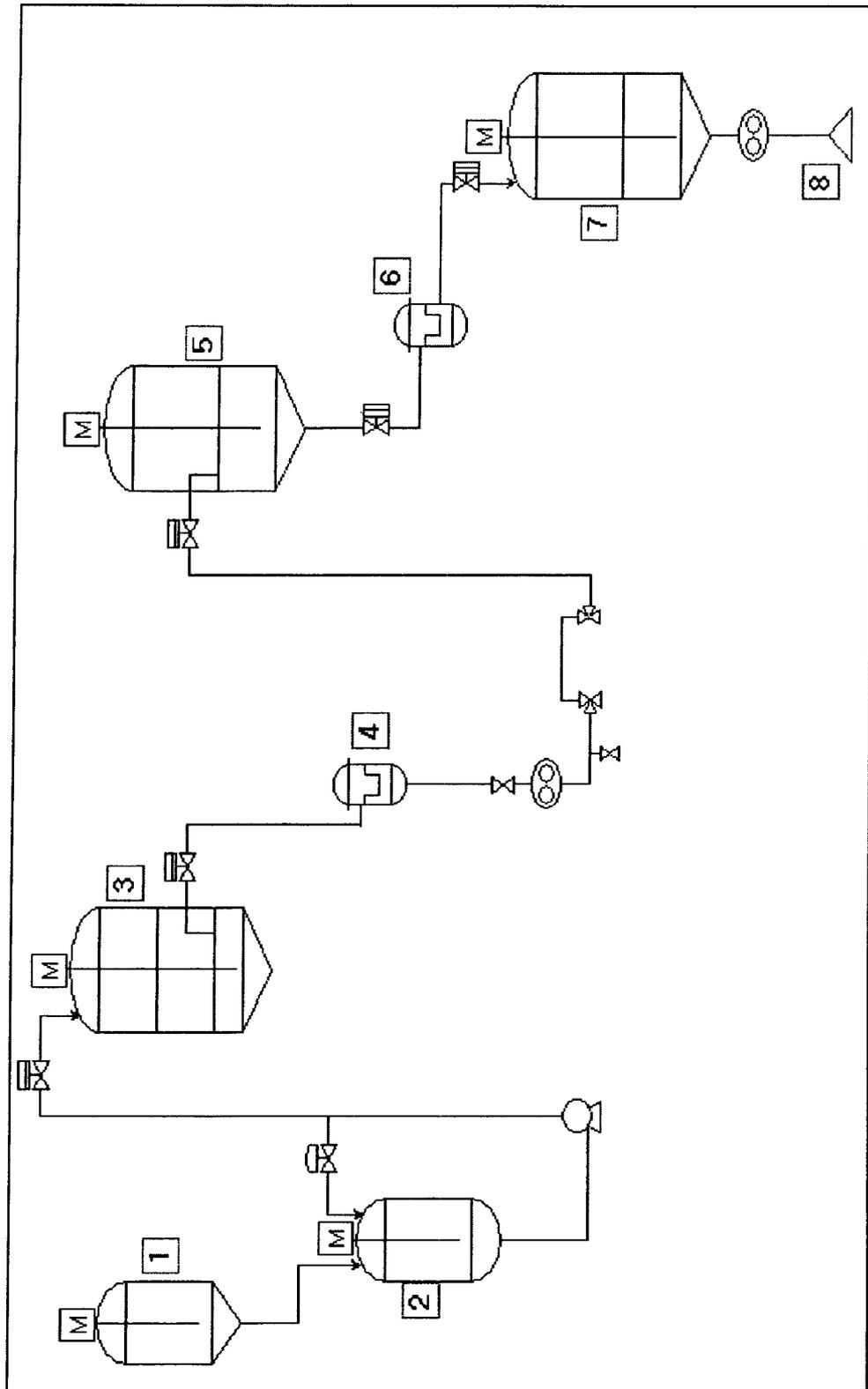
7. Flammhemmendes Polyesterpolymer, das gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6

hergestellt wurde.

8. Faser, die unter Verwendung des nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten Polyesterpolymers hergestellt wurde.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1