

Beschreibung

AMORPHE EINFEFÄRBTE PLATTE AUS EINEM KRISTALLISIERBAREN THERMOPLAST

Die Erfindung betrifft eine amorphe, eingefärbte Platte aus einem kristallisierbaren Thermoplast, deren Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm liegt. Die Platte enthält mindestens ein organisches und/oder ein anorganisches Pigment als Farbmittel. Sie zeichnet sich durch homogene optische und sehr gute mechanische Eigenschaften aus. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Platte und ihre Verwendung.

Amorphe, eingefärbte Platten mit einer Dicke zwischen 1 und 20 mm sind hinreichend bekannt. Diese flächigen Gebilde bestehen aus amorphen, nicht kristallisierbaren Thermoplasten. Typische Beispiele für derartige Thermoplaste, die zu Platten verarbeitet werden, sind z.B. Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat (PC) und Polymethylmethacrylat (PMMA). Diese Halbzeuge werden auf sogenannten Extrusionsstraßen hergestellt (vgl. Polymer Werkstoffe, Band II, Technologie 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984). Das Aufschmelzen des pulver- oder granulatförmigen Rohstoffes erfolgt in einem Extruder. Die amorphen Thermoplaste sind nach der Extrusion infolge der mit abnehmender Temperatur stetig steigenden Viskosität leicht über Glättwerke oder andere Ausformwerkzeuge umzuformen. Amorphe Thermoplaste besitzen dann nach der Ausformung eine hinreichende Stabilität, d.h. eine hohe Viskosität, um im Kalibrierwerkzeug "von selbst zu stehen". Sie sind aber noch weich genug um sich vom Werkzeug formen zu lassen. Die Schmelzviskosität und Eigensteife von amorphen Thermoplasten ist im Kalibrierwerkzeug so hoch, daß das Halbzeug nicht vor dem Abkühlen im Kalibrierwerkzeug zusammenfällt. Bei leicht zersetzbaren Werkstoffen wie PVC sind beim Extrusionsschritt besondere

Verarbeitungshilfen, wie z.B. Verarbeitungsstabilisatoren gegen Zersetzung und Gleitmittel gegen zu hohe innere Reibung und damit unkontrollierbare Erwärmung notwendig. Äußere Gleitmittel sind erforderlich um das Hängenbleiben an Wänden und Walzen zu verhindern.

Bei der Verarbeitung von PMMA wird z.B. zwecks Feuchtigkeitsentzug ein Entgasungsextruder eingesetzt.

Bei der Herstellung von Platten aus amorphen Thermoplasten sind z.T. kostenintensive Additive erforderlich, die teilweise migrieren und zu Produktionsproblemen infolge von Ausdampfungen und zu Oberflächenbelägen auf dem Halbzeug führen können. PVC-Platten sind schwer oder nur mit speziellen Neutralisations- bzw. Elektrolyseverfahren recyklierbar. PC- und PMMA-Platten sind ebenfalls schlecht und nur unter Verlust oder extremer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften recyklierbar.

Neben diesen Nachteilen besitzen PMMA-Platten auch eine extrem schlechte Schlagzähigkeit und zersplittern bei Bruch oder mechanischer Belastung. Daneben sind PMMA-Platten leicht brennbar, so daß diese Platten beispielsweise für Innenanwendungen und im Messebau nicht eingesetzt werden dürfen.

PMMA- und PC-Platten sind außerdem nicht kaltformbar. Beim Kaltformen zerbrechen PMMA-Platten in gefährliche Splitter. Beim Kaltformen von PC-Platten treten Haarrisse und Weißbruch auf.

In der EP-A-O 471 528 wird ein Verfahren zum Formen eines Gegenstandes aus einer Polyethylenterephthalat (PET)-Platte beschrieben. Die intrinsische Viskosität des eingesetzten PET liegt im Bereich von 0,5 bis 1,2. Die PET-Platte wird in einer Tiefziehform beidseitig in einem Temperaturbereich zwischen der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur wärmebehandelt. Die

geformte PET-Platte wird aus der Form herausgenommen, wenn das Ausmaß der Kristallisation der geformten PET-Platte im Bereich von 25 % und 50 % liegt. Die in der EP-A-0 471 528 offenbarten PET-Platten haben eine Dicke von 1 bis 10 mm. Da der aus der PET-Platte hergestellte, tiefgezogene Formkörper teilkristallin und damit nicht mehr transparent ist und die Oberflächeneigenschaften des Formkörpers durch das Tiefziehverfahren, die dabei gegebenen Temperaturen und Formen bestimmt werden, ist es unwesentlich welche optischen Eigenschaften (z.B. Glanz, Trübung und Lichttransmission) die eingesetzten PET-Platten besitzen. In der Regel sind die optischen Eigenschaften dieser Platten schlecht und optimierungsbedürftig. Die Platten enthalten weder einen Farbstoff noch ein organisches oder anorganisches Pigment.

In der US-A-3,496,143 wird das Vakuum-Tiefziehen einer 3 mm dicken PET-Platte, deren Kristallisation im Bereich von 5 % bis 25 % liegen soll, beschrieben. Die Kristallinität des tiefgezogenen Formkörpers ist größer als 25 %. Auch an diese PET-Platten werden keine Anforderungen hinsichtlich der optischen Eigenschaften gestellt. Da die Kristallinität der eingesetzten Platten bereits zwischen 5 % und 25 % liegt, sind diese Platten trüb und undurchsichtig. Die Platten enthalten keinen Farbstoff und keinerlei organische oder anorganische Pigmente als Farbmittel.

Da die genannten Platten kein Lichtschutzmittel enthalten, sind sie für die Anwendung im Außenbereich nur bedingt geeignet.

Zudem konnten bisher amorphe Platten aus kristallisierbaren Thermoplasten als Hauptbestandteil mit einer Dicke von 1 mm oder mehr gar nicht oder nur mit unbefriedigenden optischen und mechanischen Eigenschaften erhalten werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine amorphe, eingefärbte Platte mit einer Dicke von 1 bis 20 mm bereitzustellen, die sowohl gute mechanische

als auch optische Eigenschaften aufweist.

Zu den guten optischen Eigenschaften zählt beispielsweise eine niedrige Lichttransmission sowie ein hoher Oberflächenglanz.

Zu den guten mechanischen Eigenschaften zählt unter anderem eine hohe Schlagzähigkeit sowie eine hohe Bruchfestigkeit.

Darüber hinaus sollte die erfindungsgemäße Platte recyklierbar sein, insbesondere ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften, sowie schwer brennbar, damit sie beispielsweise auch für Innenanwendungen und im Messebau eingesetzt werden kann.

Gelöst wird die Aufgabe durch eine amorphe, eingefärbte Platte mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten und mindestens ein organisches und/oder anorganisches Pigment als Farbmittel enthält.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Platte mit den Merkmalen des Anspruchs 23. Bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens sind in den Unteransprüchen 24 bis 29 erläutert.

Die Konzentration des Farbmittels liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten.

Bei den Farbmitteln unterscheidet man nach DIN 55944 zwischen Farbstoffen und Pigmenten. Pigmente sind unter den jeweiligen Verarbeitungsbedingungen im Polymeren nahezu unlöslich, während Farbstoffe löslich sind (DIN 55949). Die färbende Wirkung der Pigmente wird durch die Teilchen selbst verursacht. Der Begriff Pigment ist im allgemeinen an eine Teilchengröße von 0,01 μm bis 1,0 μm gebunden. Nach DIN 53206 unterscheidet man bei der Definition der

Pigmentteilchen zwischen Primärteilchen, Aggregaten und Agglomeraten.

Primärteilchen, wie sie in der Regel bei der Herstellung anfallen, besitzen aufgrund ihrer außerordentlich geringen Teilchengröße eine ausgeprägte Tendenz, sich zusammenzulagern. Dadurch entstehen aus den Primärteilchen durch flächiges Zusammenlagern die Aggregate, die deshalb eine kleinere Oberfläche aufweisen als der Summe der Oberfläche ihrer Primärteilchen entspricht. Durch Aneinanderlagerung von Primärteilchen und/oder Aggregaten über Ecken und Kanten bilden sich Agglomerate, deren Gesamtoberflächen von der Summe der Einzelflächen nur wenig abweicht. Wenn man - ohne nähere Angaben - von Pigmentteilchengröße spricht, bezieht man sich auf die Aggregate, wie sie im wesentlichen nach der Einfärbung vorliegen.

In pulverförmigen Pigmenten sind die Aggregate stets zu Agglomeraten zusammengelagert, die bei der Einfärbung zerteilt, vom Kunststoff benetzt und homogen verteilt werden müssen. Diese gleichzeitig ablaufenden Vorgänge werden als Dispergierung bezeichnet. Bei der Einfärbung mit Farbstoffen handelt es sich demgegenüber um einen Lösungsprozeß, als dessen Ergebnis der Farbstoff molekular gelöst vorliegt.

Im Gegensatz zu den anorganischen Pigmenten ist bei einzelnen organischen Pigmenten eine völlige Unlöslichkeit nicht gegeben, insbesondere nicht bei einfach aufgebauten Pigmenten mit niedrigen Molekulargewichten.

Farbstoffe sind durch ihre chemische Struktur ausreichend beschrieben. Pigmente jeweils gleicher chemischer Zusammensetzung können jedoch in verschiedenen Kristallmodifikationen hergestellt werden und vorliegen. Ein typisches Beispiel dafür ist das Weißpigment Titandioxid, das in der Rutilform und in der Anatasform vorliegen kann.

Bei Pigmenten kann durch Coating, d.h. durch Nachbehandlung der

Pigmentteilchenoberfläche, mit organischen oder anorganischen Mitteln eine Verbesserung der Gebrauchseigenschaften erzielt werden. Diese Verbesserung liegt insbesondere in der Erleichterung der Dispergierung und in der Anhebung der Licht-, Wetter- und Chemikalienbeständigkeit. Typische Coatingmittel für Pigmente sind beispielsweise Fettsäuren, Fettsäureamide, Siloxane und Aluminiumoxide.

Geeignete anorganische Pigmente sind beispielsweise die Weißpigmente Titandioxid, Zinksulfid und Zinnsulfid, die organisch und/oder anorganisch gecoatet sein können.

Die Titandioxidteilchen können aus Anatas oder Rutil bestehen, vorzugsweise überwiegend aus Rutil, welcher im Vergleich zu Anatas eine höhere Deckkraft zeigt. In bevorzugter Ausführungsform bestehen die Titandioxidteilchen zu mindestens 95 Gew.-% aus Rutil. Sie können nach einem üblichen Verfahren, z.B. nach dem Chlorid- oder dem Sulfat-Prozeß, hergestellt werden. Die mittlere Teilchengröße ist relativ klein und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,10 bis 0,30 μm .

Durch Titandioxid der beschriebenen Art entstehen innerhalb der Polymermatrix keine Vakuolen während der Plattenherstellung.

Die Titandioxidteilchen können einen Überzug aus anorganischen Oxiden besitzen, wie er üblicherweise als Überzug für TiO_2 -Weißpigment in Papieren oder Anstrichmitteln zur Verbesserung der Lichtechtheit eingesetzt wird. TiO_2 ist bekanntlich photoaktiv. Bei Einwirkung von UV-Strahlen bilden sich freie Radikale auf der Oberfläche der Partikel. Diese freien Radikale können zu den filmbildenden Bestandteilen der Anstrichmittel wandern, was zu Abbaureaktionen und Vergilbung führt. Zu den besonders geeigneten Oxiden gehören die Oxide von Aluminium, Silicium, Zink oder Magnesium oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen. TiO_2 -Partikel mit

einem Überzug aus mehreren dieser Verbindungen werden z.B. in der EP-A-O 044 515 und der EP-A-O 078 633 beschrieben. Weiterhin kann der Überzug organische Verbindungen mit polaren und unpolaren Gruppen enthalten. Die organischen Verbindungen müssen bei der Herstellung der Platte durch Extrusion der Polymerschmelze ausreichend thermostabil sein. Polare Gruppen sind beispielsweise -OH, -OR, -COOX, (X = R, H oder Na, R = Alkyl mit 1 bis

34 C-Atomen). Bevorzugte organische Verbindungen sind Alkanole und Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen in der Alkylgruppe, insbesondere Fettsäuren und primäre n-Alkanole mit 12 bis 24 C-Atomen, sowie Polydiorganosiloxane und/oder Polyorganohydrogensiloxane wie z.B. Polydimethylsiloxan und Polymethylhydrogensiloxan.

Der Überzug auf den Titandioxidteilchen besteht gewöhnlich aus 1 bis 12, insbesondere 2 bis 6 g anorganischer Oxide und 0,5 bis 3, insbesondere 0,7 bis 1,5 g organischer Verbindung, bezogen auf 100 g Titandioxidteilchen. Der Überzug wird auf die Teilchen in wäßriger Suspension aufgebracht. Die anorganischen Oxide werden aus wasserlöslichen Verbindungen, z.B. Alkali-, insbesondere Natriumaluminat, Aluminiumhydroxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Natriumsilikat (Wasserglas) oder Kieselsäure in der wäßrigen Suspension ausgefällt:

Unter anorganischen Oxiden wie Al_2O_3 und SiO_2 sind auch die Hydroxide oder deren verschiedenen Entwässerungsstufen wie z.B. Oxidhydrate zu verstehen, ohne daß man deren genaue Zusammensetzung und Struktur kennt. Auf das TiO_2 -Pigment werden nach dem Glühen und Mahlen in wäßriger Suspension die Oxidhydrate z.B. des Aluminiums und/oder Siliciums gefällt, die Pigmente dann gewaschen und getrocknet. Diese Ausfällung kann somit direkt in einer Suspension geschehen, wie sie im Herstellungsprozeß nach der Glühung und der sich anschließenden Naßmahlung anfällt. Die Ausfällung der Oxide und/oder Oxidhydrate der jeweiligen Metalle erfolgt aus den wasserlöslichen Metallsalzen

im bekannten pH-Bereich, für das Aluminium wird beispielsweise Aluminiumsulfat in wäßriger Lösung (pH kleiner 4) eingesetzt und durch Zugabe von wäßriger Ammoniaklösung oder Natronlauge im pH-Bereich zwischen 5 und 9, vorzugsweise zwischen 7 und 8,5, das Oxidhydrat gefällt. Geht man von einer Wasserglas- oder Alkalialuminatlösung aus, sollte der pH-Wert der vorgelegten TiO_2 -Suspension im stark alkalischen Bereich (pH größer 8) liegen. Die Ausfällung erfolgt dann durch Zugabe von Mineralsäure wie Schwefelsäure im pH-Bereich von 5 bis 8. Nach der Ausfällung der Metalloxide wird die Suspension noch 15 Minuten bis etwa 2 Stunden gerührt, wobei die ausgefällten Schichten eine Alterung erfahren. Das beschichtete Produkt wird von der wäßrigen Dispersion abgetrennt und nach dem Waschen bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei 70 bis 110°C, getrocknet.

Typische anorganische Schwarzpigmente sind Rußmodifikationen, die ebenfalls gecoated sein können, Kohlenstoffpigmente die sich von den Rußpigmenten durch einen höheren Aschegehalt unterscheiden und oxidische Schwarzpigmente wie Eisenoxidschwarz und Kupfer-, Chrom-, Eisenoxid-Mischungen (Mischphasenpigmente).

Geeignete anorganische Buntpigmente sind oxidische Buntpigmente, hydroxylhaltige Pigmente, sulfidische Pigmente und Chromate.

Beispiele für oxidische Buntpigmente sind Eisenoxidrot, Titandioxid-Nickeloxid-Antimonoxid-Mischphasenpigmente, Titandioxid-Chromoxid, Antimonoxid-Mischphasenpigmente, Mischungen der Oxide vom Eisen, Zink und Titan, Chromoxid Eisenoxidbraun, Spinelle des Systems Kobalt-Aluminium-Titan-Nickel-Zinkoxid und Mischphasenpigmente auf Basis von anderen Metalloxiden.

Typische hydroxylhaltige Pigmente sind beispielsweise Oxid-Hydroxide des dreiwertigen Eisens wie FeOOH .

Beispiele für sulfidische Pigmente sind Cadmium-Sulfid-Selenide, Cadmium-Zinksulfide, Natrium-Aluminium-Silikat mit polysulfidartig gebundenem Schwefel im Gitter.

Beispiele für Chromate sind die Bleichromate, die in den Kristallformen monoklin, rhombisch und tetragonal vorliegen können.

Alle Buntpigmente können wie die Weiß- und Schwarzpigmente sowohl ungecoated als auch anorganisch und/oder organisch ge-coated vorliegen.

Die organischen Buntpigmente teilt man in der Regel in Azopigmente und sogenannte Nicht-Azopigmente auf.

Charakteristisch für die Azopigmente ist die Azo ($-N=N-$)-Gruppe. Azopigmente können Monoazopigmente, Diazopigmente, Diazokondensationspigmente, Salze von Azofärbensäuren und Mischungen aus den Azopigmenten sein.

Die amorphe eingefärbte Platte enthält mindestens ein anorganisches und/oder organisches Pigment. In speziellen Ausführungsformen kann die amorphe Platte auch Mischungen aus anorganischen und/oder organischen Pigmenten sowie zusätzlich lösliche Farbstoffe enthalten. Die Konzentration des löslichen Farbstoffes liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten.

Von den löslichen Farbstoffen werden besonders die fett- und aromatenlöslichen Farbstoffe bevorzugt. Dabei handelt es sich um Azo- oder Anthrachinonfarbstoffe.

Geeignete lösliche Farbstoffe sind beispielsweise: Solventgelb 93 ein Pyrazolonderivat, Solventgelb 16 ein fettlöslicher Azo-Farbstoff, Fluorolgrüngold

ein fluoreszierender polycyclischer Farbstoff, Solventrot 1 ein Azofarbstoff, Azofarbstoffe wie Thermoplastrot BS, Sudanrot BB, Solventrot 138 ein Anthrachinonderivat, fluoreszierende Benzopyranfarbstoffe wie Fluorolrot GK und Fluorolorange GK, Solventblau 35 ein Anthrachinonfarbstoff, Solventblau ein Phthalocyaninfarbstoff und viele andere.

Geeignet sind auch Mischungen von zwei oder mehreren dieser löslichen Farbstoffe.

Die amorphe, eingefärbte Platte enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten. Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline Thermoplaste sind beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Cycloolefin- und Cycloolefincopolymere, wobei Polyethylenterephthalat bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß versteht man unter kristallisierbarem Thermoplast

- kristallisierbare Homopolymere,
- kristallisierbare Copolymere,
- kristallisierbare Compounds,
- kristallisierbare Recyklat und
- andere Variationen von kristallisierbarem Thermoplasten.

Unter amorpher Platte werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Platten verstanden, die, obwohl der eingesetzte kristallisierbare Thermoplast eine Kristallinität zwischen 5 % und 65 %, vorzugsweise zwischen 25 % und 65 %, besitzt, nicht kristallin sind. Nicht kristallin, d.h. im wesentlichen amorph bedeutet, daß der Kristallinitätsgrad im allgemeinen unter 5 %, vorzugsweise unter 2 % liegt und besonders bevorzugt 0 % beträgt. Die erfindungsgemäße amorphe Platte ist im wesentlichen unorientiert.

Die Standardviskosität des erfindungsgemäßen Thermoplasten $SV_{(DCE)}$, gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, liegt zwischen 800 und 6000,

vorzugsweise zwischen 950 und 5000 und besonders bevorzugt zwischen 1000 und 4000.

Die intrinsische Viskosität IV (DCE) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität:

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße, eingefärbte, amorphe Platte als Hauptbestandteil kristallisierbares Polyethylenterephthalat.

Verfahren zur Herstellung der kristallisierbaren Thermoplaste sind dem Fachmann bekannt.

Die Herstellung von Polyethylenterephthalaten geschieht dabei üblicherweise durch Polykondensation in der Schmelze oder durch eine zweistufige Polykondensation, wobei der erste Schritt bis zu einem mittleren Molekulargewicht - entsprechend einer mittleren intrinsischen Viskosität IV von etwa 0,5 bis 0,7 - in der Schmelze, und die Weiterkondensation durch Feststoffkondensation ausgeführt wird. Die Polykondensation wird im allgemeinen in Gegenwart von bekannten Polykondensationskatalysatoren oder -Katalysatorsystemen durchgeführt. Bei der Feststoffkondensation werden PET-Chips unter vermindertem Druck oder unter Schutzgas solange auf Temperaturen im Bereich von 180 bis 320°C erwärmt, bis das gewünschte Molekulargewicht erreicht ist.

Die Herstellung von Polyethylenterephthalat wird in einer Vielzahl von Patenten ausführlich beschrieben, wie z.B. in der JP-A-60-139 717, DE-C-2 429 087, DE-A-27 07 491, DE-A-23 19 089, DE-A-16 94 461, JP-63-41 528, JP-62-39 621, DE-A-41 17 825, DE-A-42 26 737, JP-60-141 715, DE-A-27 21 501 und

US-A-5,296,586.

Polyethylenterephthalate mit besonders hohen Molekulargewichten lassen sich durch Polykondensation von Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensaten (Oligomeren) bei erhöhter Temperatur in einem flüssigen Wärmeträger in Gegenwart üblicher Polykondensationskatalysatoren und ggf. cokondensierbarer Modifizierungsmittel herstellen, wenn der flüssige Wärmeträger inert und frei ist von aromatischen Baugruppen und einen Siedepunkt im Bereich von 200 bis 320°C hat, das Gewichtsverhältnis von eingesetztem Dicarbonsäure-Diol-Vorkondensat (Oligomeren) zu flüssigem Wärmeträger im Bereich von 20:80 bis 80:20 liegt, und die Polykondensation im siedenden Reaktionsgemisch in Gegenwart eines Dispersionsstabilisators durchgeführt wird.

Der Oberflächenglanz der erfindungsgemäßen Platte, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20°) ist vorzugsweise größer als 90, besonders bevorzugt größer als 100 und die Lichttransmission, gemessen nach ASTM D 1003, ist vorzugsweise kleiner 5 %, besonders bevorzugt kleiner 3 %.

Darüber hinaus weist die erfindungsgemäße Platte eine gedeckte, homogene Optik auf.

Im Fall von Polyethylenterephthalat tritt bei der Messung der Schlagzähigkeit a_n nach Charpy (gemessen nach ISO 179/1D) an der Platte vorzugsweise kein Bruch auf. Darüber hinaus liegt die Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod (gemessen nach ISO 180/1A) der Platte vorzugsweise im Bereich von 2,0 bis 8,0 kJ/m², besonders bevorzugt im Bereich von 4,0 bis 6,0 kJ/m².

Polyethylenterephthalat-Polymere mit einem Kristallitschmelzpunkt T_m , gemessen mit DSC (Differential Scanning Calorimetry) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/min, von 220°C bis 280°C, vorzugsweise von 230°C bis 270°C, mit einem Kristallisationstemperaturbereich T_c zwischen

75°C und 280°C, vorzugsweise 75°C und 260°C, einer Glasübergangstemperatur T_g zwischen 65°C und 90°C und mit einer Dichte, gemessen nach DIN 53479, von 1,30 bis 1,45 g/cm³ und einer Kristallinität zwischen 5 % und 65 %, vorzugsweise 25 % bis 65 %, stellen als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Platte bevorzugte Polymere dar.

Das Schüttgewicht, gemessen nach DIN 53466, liegt vorzugsweise zwischen 0,75 kg/dm³ und 1,0 kg/dm³ und besonders bevorzugt zwischen 0,80 kg/dm³ und 0,90 kg/dm³.

Die Polydispersität M_w/M_n des Polyethylenterephthalats gemessen mittels GPC liegt vorzugsweise zwischen 1,5 und 6,0, vorzugsweise zwischen 2,5 und 6,0, und besonders bevorzugt zwischen 3,0 und 5,0.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Platte mit einem UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel ausgerüstet.

Die Konzentration des Lichtschutzmittels liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten.

Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d.h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, leitet bei Thermoplasten Abbauvorgänge ein, als deren Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild infolge von Farbänderung bzw. Vergilbung ändert, sondern auch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

Die Inhibierung dieser photooxidativen Abbauvorgänge ist von erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, da andernfalls die Anwendungsmöglichkeiten von zahlreichen Thermoplasten drastisch eingeschränkt sind.

Polyethylenterephthalate beginnen beispielsweise schon unterhalb von 360 nm UV-Licht zu absorbieren, ihre Absorption nimmt unterhalb von 320 nm beträchtlich zu und ist unterhalb von 300 nm sehr ausgeprägt. Die maximale Absorption liegt zwischen 280 und 300 nm.

In Gegenwart von Sauerstoff werden hauptsächlich Kettenspaltungen, jedoch keine Vernetzungen beobachtet. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Carbonsäuren stellen die mengenmäßig überwiegenden Photooxidationsprodukte dar. Neben der direkten Photolyse der Estergruppen müssen noch Oxidationsreaktionen in Erwägung gezogen werden, die über Peroxidradikale ebenfalls die Bildung von Kohlendioxid zur Folge haben.

Die Photooxidation von Polyethylenterephthalaten kann auch über Wasserstoffspaltung in α -Stellung der Estergruppen zu Hydroperoxiden und deren Zersetzungsprodukten sowie zu damit verbundenen Kettenspaltungen führen (H. Day, D.M. Wiles: J. Appl. Polym. Sci 16 , 1972, Seite 203).

UV-Stabilisatoren bzw. UV-Absorber als Lichtschutzmittel sind chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen können. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für Platten ungeeignet, da sie zu einer Farbänderung führen. Für amorphe Platten sind nur organische und metallorganische Verbindungen geeignet, die dem zu stabilisierenden Thermoplasten keine oder nur eine extrem geringe Farbänderung verleihen.

Geeignete Lichtschutzmittel oder UV-Stabilisatoren sind beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine, wobei die 2-Hydroxybenzotriazole und die

Triazine bevorzugt sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße, eingefärbte, amorphe Platte als Hauptbestandteil ein kristallisierbares Polyethylenterephthalat und 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol (Struktur in Fig. 1a) oder 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol (Struktur in Fig. 1b). In einer bevorzugten Ausführungsform können auch Mischungen dieser beiden UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem dieser beiden UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, wobei die Gesamtkonzentration an Lichtschutzmittel vorzugsweise zwischen 0,01 Gew.-% und 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an kristallisierbarem Polyethylenterephthalat, liegt.

Bewitterungstests haben ergeben, daß die UV-stabilisierten Platten nach 5 bis 7 Jahren Außenanwendung keine Vergilbung, keine Versprödung, keinen Glanzverlust an der Oberfläche, keine Rißbildung an der Oberfläche und keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen sollten.

Daneben wurde völlig unerwartet eine gute Kaltformbarkeit ohne Bruch, ohne Haarrisse und/oder ohne Weißbruch festgestellt, so daß die erfindungsgemäße Platte ohne Temperatureinwirkung verformt und gebogen werden kann.

Darüber hinaus ergaben Messungen, daß die erfindungsgemäße Platte schwer brennbar und schwer entflammbar ist, so daß sie sich beispielsweise für Innenanwendungen und im Messebau eignet.

Desweiteren ist die erfindungsgemäße Platte ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos recyklierbar, wodurch sie sich insbesondere für die Verwendung als kurzlebige Werbeschilder oder

anderer Werbeartikel eignet.

In der UV-stabilisierten Ausführungsform besitzt die Platte eine verbesserte Bewitterungsbeständigkeit und eine erhöhte UV-Stabilität. Das bedeutet, daß die Platten durch Bewitterung und Sonnenlicht oder durch andere UV-Strahlung nicht oder nur extrem wenig geschädigt werden, so daß sich die Platten für Außenanwendungen und/oder kritische Innenanwendungen eignen.

Insbesondere sollen die Platten bei mehrjähriger Außenanwendung nicht vergilben, keine Versprödung oder Rißbildung der Oberfläche zeigen und auch keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen, eingefärbten, amorphen Platte kann beispielsweise nach einem Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen.

Eine derartige Extrusionsstraße ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. Sie umfaßt im wesentlichen

- einen Extruder (1) als Plastifizierungsanlage,
- eine Breitschlitzdüse (2) als Werkzeug zum Ausformen,
- ein Glättwerk/Kalander (3) als Kalibrierwerkzeug,
- ein Kühlbett (4) und/oder eine Rollenbahn (5) zur Nachkühlung,
- einen Walzenabzug (6),
- eine Trennsäge (7),
- eine Seitenschneideinrichtung (9), und gegebenenfalls
- eine Stapelvorrichtung (8).

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man den kristallisierbaren Thermoplast gegebenenfalls trocknet, dann im Extruder zusammen mit dem Farbmittel und gegebenenfalls dem UV-Stabilisator aufschmilzt, die Schmelze durch eine Düse ausformt und anschließend im Glättwerk kalibriert, glättet und kühlt, bevor man die Platte auf Maß bringt.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Platte wird im folgenden am Beispiel von Polyethylenterephthalat ausführlich beschrieben.

Die Trocknung des Polyethylenterephthalates vor der Extrusion erfolgt vorzugsweise für 4 bis 6 Stunden bei 160 bis 180 °C.

Das Polyethylenterephthalat wird im Extruder aufgeschmolzen. Vorzugsweise liegt die Temperatur der PET-Schmelze im Bereich von 250 bis 320 °C, wobei die Temperatur der Schmelze im wesentlichen sowohl durch die Temperatur des Extruders, als auch die Verweilzeit der Schmelze im Extruder eingestellt werden kann.

Die Farbmittel (anorganische und/oder organische Pigmente sowie gegebenenfalls lösliche Farbstoffe) und gegebenenfalls das Lichtschutzmittel können in der gewünschten Konzentration bereits beim Rohstoffhersteller zudosiert werden oder bei der Plattenherstellung in den Extruder dosiert werden.

Besonders bevorzugt ist aber die Zugabe der/des Farbadditive(s) über die Masterbatchtechnologie oder über die Fest-Pigment-Präparation. Dabei werden das organische und/oder anorganische Pigment sowie gegebenenfalls der lösliche Farbstoff und/oder das Lichtschutzmittel in einem festen Trägermaterial voll dispergiert. Als Träger kommen gewisse Harze, das einzufärbende Polymere selbst oder auch andere Polymere, die mit dem kristallisierbaren Thermoplasten ausreichend verträglich sind, in Frage.

Wichtig ist, daß die Korngröße und das Schüttgewicht des Fest-Pigment-Präparates oder des Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des kristallisierbaren Thermoplasten sind, so daß eine homogene Verteilung und damit Einfärbung erfolgen kann.

Die Schmelze verläßt den Extruder dann durch eine Düse. Diese Düse ist vorzugsweise eine Breitschlitzdüse.

Das vom Extruder aufgeschmolzene und von einer Breitschlitzdüse ausgeformte PET wird von Glättkalandерwalzen kalibriert, d. h. intensiv gekühlt und geglättet. Die Kalandерwalzen können beispielsweise in einer I-, F-, L- oder S-Form angeordnet sein (Fig. 3).

Das PET-Material kann dann anschließend auf einer Rollenbahn nachgekühlt, seitlich auf Maß geschnitten, abgelängt und schließlich gestapelt werden.

Die Dicke der PET-Platte wird im wesentlichen vom Abzug, der am Ende der Kühlzone angeordnet ist, den mit ihm geschwindigkeitsmäßig gekoppelten Kühl- (Glätt-)Walzen und der Fördergeschwindigkeit des Extruders einerseits und dem Abstand der Walzen andererseits bestimmt.

Als Extruder können sowohl Einschnecken- als auch Zweisneckenextruder eingesetzt werden.

Die Breitschlitzdüse besteht vorzugsweise aus dem zerlegbaren Werkzeugkörper, den Lippen und dem Staubalken zur Fließregulierung über die Breite. Dazu kann der Staubalken durch Zug- und Druckschrauben verbogen werden. Die Dickeneinstellung erfolgt durch Verstellen der Lippen. Wichtig ist es auf eine gleichmäßige Temperatur des PET und der Lippe zu achten, da sonst die PET-Schmelze durch die unterschiedlichen Fließwege verschieden dick ausfließt.

Das Kalibrierwerkzeug, d. h. der Glättkalandер gibt der PET-Schmelze die Form und die Abmessungen. Dies geschieht durch Einfrieren unterhalb der Glasübergangstemperatur mittels Abkühlung und Glätten. Verformt werden darf in diesem Zustand nicht mehr, da sonst in diesem abgekühlten Zustand

Oberflächenfehler entstehen würden. Aus diesem Grund werden die Kalandrierwalzen vorzugsweise gemeinsam angetrieben. Die Temperatur der Kalandrierwalzen muß zwecks Vermeidung des Anklebens der PET-Schmelze kleiner als die Kristallitschmelztemperatur sein. Die PET-Schmelze verläßt mit einer Temperatur von 240 bis 300 °C die Breitschlitzdüse. Die erste Glätt-Kühl-Walze hat je nach Ausstoß und Plattendicke eine Temperatur zwischen 50 °C und 80 °C. Die zweite etwas kühlere Walze kühlt die zweite oder andere Oberfläche ab.

Liegt die Temperatur der ersten Glätt-Kühlwalze außerhalb des angegebenen Bereichs von 50 °C bis 80°C, ist es schwierig, eine amorphe Platte mit einer Dicke von 1 mm oder mehr in der erwünschten Qualität zu erhalten.

Während die Kalibriereinrichtung die PET-Oberflächen möglichst glatt zum Einfrieren bringt und das Profil so weit abkühlt, daß es formsteif ist, senkt die Nachkühleinrichtung die Temperatur der PET-Platte auf nahezu Raumtemperatur ab. Die Nachkühlung kann auf einem Rollenbett erfolgen.

Die Geschwindigkeit des Abzugs sollte mit der Geschwindigkeit der Kalandrierwalzen genau abgestimmt sein, um Defekte und Dickenschwankungen zu vermeiden.

Als Zusatzeinrichtungen kann sich in der Extrusionsstraße zur Herstellung von Platten eine Trennsäge als Ablängereinrichtung, die Seitenbeschneidung, die Stapelanlage und eine Kontrollstelle befinden. Die Seiten- oder Randbeschneidung ist vorteilhaft, da die Dicke im Randbereich unter Umständen ungleichmäßig sein kann. An der Kontrollstelle werden Dicke und Optik der Platte gemessen.

Durch die überraschende Vielzahl ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die erfindungsgemäße, eingefärbte und amorphe Platte hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Verwendungen, beispielsweise für

Innenraumverkleidung, für Messebau und Messeartikel, für Schilder, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, als Menükartenständer und als Basketball-Zielbretter.

In der UV-stabilisierten Ausführungsform eignet sich die erfindungsgemäße Platte auch für Außenanwendungen, wie z.B. Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, für Anwendungen im Bausektor und Balkonverkleidungen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne dadurch beschränkt zu werden.

Die Messung der einzelnen Eigenschaften erfolgt dabei gemäß der folgenden Normen bzw. Verfahren.

Meßmethoden

Oberflächenglanz:

Der Oberflächenglanz wird nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wird der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Platte. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert beziehungsweise gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel zusammen angegeben werden.

Weißgrad

Die Bestimmung des Weißgrades erfolgt mit Hilfe des elektrischen

Remissionsphotometers "ELREPHO" der Firma Zeiss, Oberkochen (DE), Normlichtart C, 2° Normalbeobachter. Der Weißgrad wird definiert als

$$WG = RY + 3RZ - 3RX.$$

WG = Weißgrad, RY, RZ, RX = entsprechende Reflexionsfaktoren bei Einsatz des Y-, Z- und X-Farbmeßfilters. Als Weißstandard wird ein Preßling aus Bariumsulfat (DIN 5033, Teil 9) verwendet.

Oberflächendefekte:

Die Oberflächendefekte werden visuell bestimmt.

Schlagzähigkeit a_n nach Charpy:

Diese Größe wird nach ISO 179/1 D ermittelt.

Schlagzähigkeit a_k nach Izod:

Die Kerbschlagzähigkeit bzw. -festigkeit a_k nach Izod wird nach ISO 180/1A gemessen.

Dichte:

Die Dichte wird nach DIN 53479 bestimmt.

SV (DCE), IV (DCE):

Die Standardviskosität SV (DCE) wird angelehnt an DIN 53728 in Dichloressigsäure gemessen.

Die intrinsische Viskosität berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

Thermische Eigenschaften:

Die thermischen Eigenschaften wie Kristallschmelzpunkt T_m , Kristallisationstemperaturbereich T_c , Nach-(Kalt-)Kristallisationstemperatur T_{CN} und Glasübergangstemperatur T_g werden mittels Differential Scanning Calorimetrie (DSC) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ gemessen.

Molekulargewicht, Polydispersität:

Die Molekulargewichte M_w und M_n und die resultierende Polydispersität M_w/M_n werden mittels Gelpermeationschromatographie gemessen.

Bewitterung (beidseitig), UV-Stabilität:

Die UV-Stabilität wird nach der Testspezifikation ISO 4892 wie folgt geprüft

Testgerät	:	Atlas Ci 65 Weather Ometer
Testbedingungen	:	ISO 4892, d.h. künstliche Bewitterung
Bestrahlungszeit	:	1000 Stunden (pro Seite)
Bestrahlung	:	$0,5 \text{ W/m}^2$, 340 nm
Temperatur	:	63°C
Relative Luftfeuchte	:	50 %
Xenonlampe	:	innerer und äußerer Filter aus Borosilikat
Bestrahlungszyklen	:	102 Minuten UV-Licht, dann 18 Minuten UV-Licht mit Wasserbesprühung der Proben, dann wieder 102 Minuten UV-Licht usw.

In den nachfolgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um einschichtige, gedeckt eingefärbte Platten unterschiedlicher Dicke, die auf der beschriebenen Extrusionsstraße hergestellt werden.

Alle UV-stabilisierten Platten wurden nach der Testspezifikation ISO 4892, beidseitig je 1000 Stunden pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Ometer der Fa. Atlas bewittert und anschließend bezüglich der mechanischen Eigenschaften, der Verfärbung, der Oberflächendefekte, der Trübung und des Glanzes geprüft.

Beispiel 1:

Es wird eine 3 mm dicke, weiß eingefärbte, amorphe Platte hergestellt, die als Hauptbestandteil ein Polyethylenterephthalat-Polymer und 6 Gew.-% Titandioxid enthält.

Das Titandioxid ist vom Rutiltyp und ist mit einer anorganischen Beschichtung aus Al_2O_3 und mit einer organischen Beschichtung aus Polydimethylsiloxan gecoatet. Das Titandioxid hat einen mittleren Teilchendurchmesser von $0,2 \mu\text{m}$.

Das Polyethylenterephthalat, aus dem die eingefärbte Platte hergestellt wird, hat eine Standardviskosität SV (DCE) von 1010, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von $0,79 \text{ dl/g}$ entspricht. Der Feuchtigkeitsgehalt liegt bei $< 0,2 \%$ und die Dichte (DIN 53479) bei $1,41 \text{ g/cm}^3$. Die Kristallinität beträgt 59% , wobei der Kristallitschmelzpunkt nach DSC-Messungen bei 258°C liegt. Der Kristallisationstemperaturbereich T_c liegt zwischen 83°C und 258°C , wobei die Nachkristallisationstemperatur (auch Kaltkristallisationstemperatur) T_{CN} bei 144°C liegt. Die Polydispersität M_w/M_n des Polyethylenterephthalat-Polymeren beträgt $2,14$. Die Glasübergangstemperatur liegt bei 83°C .

Das Titandioxid wird in Form eines Masterbatches zugegeben. Das Masterbatch setzt sich aus 30 Gew.-% des beschriebenen Titandioxides als Wirkstoffkomponente und 70 Gew.-% des beschriebenen Polyethylenterephthalat-Polymeren als Trägermaterial zusammen.

Vor der Extrusion werden 80 Gew.-% des Polyethylenterephthalat-Polymeren und 20 Gew.-% des Titandioxid-Masterbatches 5 Stunden bei 170°C in einem Trockner getrocknet und dann in einem Einschneckenextruder bei einer Extrusionstemperatur von 286°C durch eine Breitschlitzdüse auf einen Glättkalandar, dessen Walzen S-förmig angeordnet sind, extrudiert und zu einer 3 mm dicken Platte geglättet. Die erste Kalandarwalze hat eine Temperatur von

73°C und die nachfolgenden Walzen haben jeweils eine Temperatur von 67°C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandervalzen liegt bei 6,5 m/min.

Nach der Nachkühlung wird die weiße, 3 mm dicke PET-Platte mit Trennsägen an den Rändern gesäumt, abgelängt und gestapelt.

Die hergestellte, weiß eingefärbte Platte zeigt folgende Eigenschaften:

- Dicke	: 3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	: 128
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	: 127
- Lichttransmission	: 0 %
- Weißgrad	: 110
- Einfärbung	: weiß, homogen
- Oberflächendefekte	: keine
(Stippen, Blasen, Orangenhaut)	
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	: kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	: 4,8 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	: gut
- Kristallinität	: 0 %

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird eine eingefärbte Platte hergestellt, wobei ein Polyethylenterephthalat eingesetzt wird, das folgende Eigenschaften aufweist:

SV (DCE)	: 1100
IV (DCE)	: 0,85 dl/g
Dichte	: 1,38 g/cm ³
Kristallinität	: 44 %
Kristallitschmelzpunkt T_m	: 245°C

Kristallisationstemperaturbereich T_c	: 82°C bis 245°C
Nach-(Kalt-) Kristallisationstemperatur T_{CN}	: 152°C
Polydispersität M_w/M_n	: 2,02
Glasübergangstemperatur	: 82°C

Das Titandioxid-Masterbatch setzt sich aus 30 Gew.-% des unter Beispiel 1 beschriebenen Titandioxids und aus 70 Gew.-% des Polyethylenterephthalats dieses Beispiels zusammen.

Die Extrusionstemperatur liegt bei 280°C. Die erste Kalendarwalze hat eine Temperatur von 66°C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 60°C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalendarwalzen liegt bei 2,9 m/min.

Die hergestellte, gedeckt weiß eingefärbte PET-Platte hat folgende Eigenschaften:

- Dicke	: 6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	: 121
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	: 118
- Lichttransmission	: 0 %
- Weißgrad	: 123
- Einfärbung	: weiß, homogen
- Oberflächendefekte	: keine
(Stippen, Blasen, Orangenhaut)	
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	: kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	: 5,1 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	: gut
- Kristallinität	: 0 %

Beispiel 3:

Analog Beispiel 2 wird eine eingefärbte Platte hergestellt. Die Extrusionstemperatur liegt bei 275°C. Die erste Kalandrierwalze hat eine Temperatur von 57°C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 50°C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandrierwalzen liegt bei 1,7 m/min.

Die hergestellte PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	: 10 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	: 116
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	: 114
- Lichttransmission	: 0 %
- Weißgrad	: 132
- Einfärbung	: weiß, homogen
- Oberflächendefekte	: keine
(Stippen, Blasen, Orangenhaut)	
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	: kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	: 5,3 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	: gut
- Kristallinität	: 0 %

Beispiel 4

Analog Beispiel 3 wird eine eingefärbte Platte hergestellt, wobei ein Polyethylenterephthalat eingesetzt wird, das folgende Eigenschaften aufweist:

SV (DCE)	: 1200
IV (DCE)	: 0,91 dl/g
Dichte	: 1,37 g/cm ³
Kristallinität	: 36 %

Kristallitschmelzpunkt T_m	: 242°C
Kristallisationstemperaturbereich T_c	: 82°C bis 242°C
Nach-(Kalt-) Kristallisationstemperatur T_{CN}	: 157°C
Polydispersität M_w/M_n	: 2,2
Glasübergangstemperatur	: 82°C

Das Titandioxid-Masterbatch setzt sich aus 30 Gew.-% des unter Beispiel 1 beschriebenen Titandioxids und aus 70 Gew.-% des Polyethylenterephthalat-Polymeren dieses Beispiels zusammen.

Die Extrusionstemperatur liegt bei 274°C. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 50°C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 45°C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandervalzen liegt bei 1,2 m/min.

Die hergestellte, weiß eingefärbte PET-Platte zeigt folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	: 15 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	: 112
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	: 111
- Lichttransmission	: 0 %
- Weißgrad	: 138
- Einfärbung	: weiß, homogen
- Oberflächendefekte	: keine
(Stippen, Blasen, Orangenhaut)	
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	: kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	: 5,4 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	: gut
- Kristallinität	: 0,4 %

Beispiel 5

Analog Beispiel 2 wird eine eingefärbte Platte hergestellt. 50 Gew.-% des Polyethylenterephthalat-Polymeren aus Beispiel 2 werden mit 30 Gew.-% Recyklat aus diesem Polyethylenterephthalat-Polymeren und 20 Gew.-% des Titandioxid-Masterbatches abgemischt.

Die hergestellte eingefärbte PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	: 6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	: 119
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	: 118
- Lichttransmission	: 0 %
- Weißgrad	: 125
- Einfärbung	: weiß, homogen
- Oberflächendefekte	: keine
(Stippen, Blasen, Orangenhaut)	
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	: kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	: 5,0 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	: gut
- Kristallinität	: 0 %

Beispiel 6

Analog Beispiel 1 wird eine eingefärbte Platte hergestellt. Die Platte ist nicht weiß, sondern grün eingefärbt. Die 3 mm dicke, grün eingefärbte Platte enthält als Hauptbestandteil das Polyethylenterephthalat-Polymere aus Beispiel 1 und 7 Gew.-% Pigmentgrün 17.

Pigmentgrün 17 ist ein Chromoxid (Cr_2O_3) der Fa. BASF (® Sicopalgrün 9996).

Das Chromoxid wird wie das Titandioxid in Form eines Masterbatches zugegeben. Das Masterbatch setzt sich aus 35 Gew.-% Chromoxid

(® Sicopalgrün 9996) und 65 Gew.-% des Polyethylterephthalat-Polymeren aus Beispiel 1 zusammen.

Vor der Extrusion werden 80 Gew.-% des Polyethylterephthalat-Polymeren aus Beispiel 1 mit 20 Gew.-% des Chromoxid-Masterbatches gemischt und 5 Stunden bei 170°C getrocknet.

Dann wird wie in Beispiel 1 beschrieben eine 3 mm dicke, grün eingefärbte Platte hergestellt, die folgende Eigenschaften aufweist:

- Dicke	: 3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	: 130
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	: 129
- Lichttransmission	: 0,5 %
- Einfärbung	: grün, homogen
- Oberflächendefekte	: keine
(Stippen, Blasen, Orangenhaut)	
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	: kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	: 4,6 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	: gut
- Kristallinität	: 0 %

Beispiel 7

Analog Beispiel 2 wird eine eingefärbte Platte hergestellt. Die Platte enthält 3 Gew.-% Titandioxid und 3,5 Gew.-% Chromoxid.

Das Titandioxid-Masterbatch setzt sich aus 30 Gew.-% des unter Beispiel 1 beschriebenen Titandioxids und aus 70 Gew.-% des Polyethylterephthalat-Polymeren aus Beispiel 2 zusammen.

Das Chromoxid-Masterbatch setzt sich aus 35 Gew.-% des unter Beispiel 6

beschriebenen Chromoxids (Sicopalgrün 9996) und aus 65 Gew.-% des Polyethylenterephthalat-Polymeren aus Beispiel 2 zusammen.

Vor der Extrusion werden 80 Gew.-% des Polyethylenterephthalat-Polymeren aus Beispiel 2 mit 10 Gew.-% des Titandioxid-Masterbatches und 10 % des Chromoxid-Masterbatches gemischt und 5 Stunden bei 170°C getrocknet. Dann wird wie in Beispiel 2 beschrieben eine 6 mm dicke Platte hergestellt, die folgendes Eigenschaftsprofil aufweist:

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|
| - Dicke | : 6 mm |
| - Oberflächenglanz 1. Seite | : 125 |
| (Meßwinkel 20°) 2. Seite | : 125 |
| - Lichttransmission | : 0 % |
| - Einfärbung | : gedecktes Hellgrün, homogen |
| - Oberflächendefekte | : keine |
| (Stippen, Blasen, Orangenhaut) | |
| - Schlagzähigkeit a_n nach Charpy | : kein Bruch |
| - Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod | : 5,3 kJ/m ² |
| - Kaltformbarkeit | : gut |
| - Kristallinität | : 0 % |

Vergleichsbeispiel 1

Analog Beispiel 1 wird eine eingefärbte Platte hergestellt. Das eingesetzte Polyethylenterephthalat hat eine Standardviskosität SV (DCE) von 760, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,62 dl/g entspricht. Die übrigen Eigenschaften sind im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Eigenschaften des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 1 identisch. Das Titandioxid-Masterbatch, die Verfahrensparameter und die Temperatur werden wie in Beispiel 1 gewählt. Infolge der niedrigen Viskosität ist keine Plattenherstellung möglich. Die Schmelzstabilität ist ungenügend, so daß die Schmelze vor dem Abkühlen auf

den Kalandrierwalzen zusammenfällt.

Vergleichsbeispiel 2:

Analog Beispiel 2 wird eine eingefärbte Platte hergestellt, wobei auch das Polyethylenterephthalat aus Beispiel 2 und das Titandioxid-Masterbatch aus Beispiel 2 eingesetzt werden. Die erste Kalandrierwalze hat eine Temperatur von 83°C und die nachfolgenden Walzen haben jeweils eine Temperatur von 77°C.

Der Glanz ist deutlich reduziert. Die Platte zeigt Oberflächendefekte und Strukturen. Die Optik ist für eine eingefärbte Anwendung unakzeptabel. Die hergestellte Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke : 6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite : 85 (Trüb- und Klarflecken)
(Meßwinkel 20°) 2. Seite : 82 (Trüb und Klarflecken)
- Lichttransmission : 0 %
- Einfärbung : scheint inhomogen, da die Oberfläche starke Strukturen, Blasen und Risse zeigt
- Oberflächendefekte : scheint inhomogen, da die Oberfläche starke Strukturen, Blasen und Risse zeigt
(Stippen, Blasen, Orangenhaut)
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy : kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod : 5,1 kJ/m²
- Kaltformbarkeit : gut
- Kristallinität : ca. 9 %

Beispiel 8:

Analog Beispiel 1 wird eine 3 mm dicke, UV-stabilisierte, weiß eingefärbte, amorphe Platte hergestellt, die als Hauptbestandteil das Polyethylenterephthalat gemäß Beispiel 1 und 6 Gew.-% Titandioxid sowie 1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol ([®] Tinuvin 1577 der Fa. Ciba-Geigy) enthält.

Tinuvin 1577 hat einen Schmelzpunkt von 149°C und ist bis ca. 330°C thermisch stabil.

1 Gew.-% des UV-Stabilisators Tinuvin werden direkt beim Rohstoffhersteller in das Polyethylenterephthalat eingearbeitet.

Vor der Extrusion werden 80 Gew.-% des mit 1,0 Gew.-% Tinuvin 1577 ausgerüsteten Polyethylenterephthalats und 20 Gew.-% des Titandioxid-Masterbatches 5 Stunden bei 170°C in einem Trockner getrocknet.

Die hergestellte, weiß eingefärbte Platte zeigt dieselben Eigenschaften wie die Platte nach Beispiel 1.

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	125
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	123
- Lichttransmission	:	0%
- Weißgrad	:	108 %
- Einfärbung	:	weiß, homogen
- Oberflächendefekte	:	keine

(Risse, Versprödung)

- | | | |
|---------------------------------------|---|-----------------------|
| - Schlagzähigkeit a_n nach Charpy | : | kein Bruch |
| - Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod | : | 4,6 kJ/m ² |
| - Kaltformbarkeit | : | gut |
| - Kristallinität | : | 0 % |

Beispiel 9

Analog Beispiel 8 wird eine mit 1 % Tinuvin 1577 UV-stabilisierte, eingefärbte Platte hergestellt, wobei das Polyethylenterephthalat gemäß Beispiel 2 eingesetzt wird.

Das Titandioxid-Masterbatch setzt sich aus 30 Gew.-% des unter Beispiel 1 beschriebenen Titandioxids und aus 70 Gew.-% des Polyethylenterephthalats dieses Beispiels zusammen.

Die Extrusionstemperatur liegt bei 280°C. Die erste Kalandarwalze hat eine Temperatur von 66°C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 60°C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandarwalzen liegt bei 2,9 m/min.

Das hier verwendete Verfahren entspricht dem nach Beispiel 2. Die hergestellte, gedeckt weiß eingefärbte PET-Platte hat dieselben Eigenschaften wie die Platte nach Beispiel 2.

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- | | | |
|-----------------------------|---|------|
| - Dicke | : | 6 mm |
| - Oberflächenglanz 1. Seite | : | 118 |
| (Meßwinkel 20°) 2. Seite | : | 117 |
| - Lichttransmission | : | 0% |

- Weißgrad	:	121 %
- Einfärbung	:	weiß, homogen
- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	keine
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	5,0 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut
- Kristallinität	:	0 %

Beispiel 10

Analog Beispiel 9 wird eine mit 1,0 Gew.-% Tinuvin 1577 UV-stabilisierte, eingefärbte Platte hergestellt. Die Extrusionstemperatur liegt bei 275°C. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 57°C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 50°C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandervalzen liegt bei 1,7 m/min.

Das hier eingesetzte Verfahren entspricht dem Verfahren nach Beispiel 3. Die hergestellte PET-Platte hat dasselbe Eigenschaftsprofil wie die Platte nach Beispiel 3.

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	10 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	115
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	112
- Lichttransmission	:	0%
- Weißgrad	:	128 %
- Einfärbung	:	weiß, homogen
- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	keine

- | | | |
|---------------------------------------|---|-----------------------|
| - Schlagzähigkeit a_n nach Charpy | : | kein Bruch |
| - Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod | : | 5,2 kJ/m ² |
| - Kaltformbarkeit | : | gut |
| - Kristallinität | : | 0 % |

Beispiel 11

Analog Beispiel 10 wird eine mit 1 Gew.-% Tinuvin 1577 UV-stabilisierte eingefärbte Platte hergestellt, wobei das in Beispiel 4 beschriebene Polyethylenterephthalat eingesetzt wird.

Das Titandioxid-Masterbatch setzt sich aus 30 Gew.-% des unter Beispiel 1 beschriebenen Titandioxids und aus 70 Gew.-% des Polyethylenterephthalats dieses Beispiels zusammen.

Die Extrusionstemperatur liegt bei 274°C. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 50°C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 45°C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandervalzen liegt bei 1,2 m/min.

Das hier eingesetzte Verfahren entspricht dem Verfahren nach Beispiel 4. Die hergestellte, weiß eingefärbte PET-Platte zeigt dasselbe Eigenschaftsprofil wie die Platte nach Beispiel 4.

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- | | | |
|-----------------------------|---|-------|
| - Dicke | : | 15 mm |
| - Oberflächenglanz 1. Seite | : | 110 |
| (Meßwinkel 20°) 2. Seite | : | 109 |
| - Lichttransmission | : | 0% |
| - Weißgrad | : | 134 % |

- Einfärbung	:	weiß, homogen
- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	keine
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	5,2 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut
- Kristallinität	:	0,4 %

Beispiel 12

Analog Beispiel 9 wird eine mit 1,0 Gew.-% [®] Tinuvin 1577 UV-stabilisierte, eingefärbte Platte hergestellt. 50 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 2 werden mit 30 Gew.-% Recyklat aus diesem Polyethylenterephthalat und 20 Gew.-% des Titandioxid-Masterbatches abgemischt.

Das hier eingesetzte Verfahren entspricht dem Verfahren nach Beispiel 5. Die hergestellte eingefärbte PET-Platte hat dasselbe Eigenschaftsprofil wie die Platte nach Beispiel 5.

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	116
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	116
- Lichttransmission	:	0%
- Weißgrad	:	122 %
- Einfärbung	:	weiß, homogen
- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	keine
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch

- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod : 4,7 kJ/m²
- Kaltformbarkeit : gut
- Kristallinität : 0 %

Beispiel 13

Analog Beispiel 9 wird eine weiß eingefärbte Platte hergestellt. Als UV-Stabilisator werden 0,8 Gew.-% des UV-Stabilisators 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)-phenol (® Tinuvin 360 der Fa. Ciba-Geigy), bezogen auf das Gewicht des Polymeren, eingesetzt.

Tinuvin 360 hat einen Schmelzpunkt von 195°C und ist bis ca. 350°C thermisch stabil.

Wie in Beispiel 8 werden 0,8 Gew.-% des UV-Stabilisators Tinuvin 360 direkt beim Rohstoffhersteller in das Polyethylenterephthalat eingearbeitet.

Die hergestellte, UV-stabilisierte Platte weist folgende Eigenschaften auf:

- Dicke : 6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite : 123
- (Meßwinkel 20°) 2. Seite : 122
- Lichttransmission : 0 %
- Weißgrad : 128
- Einfärbung : weiß, homogen
- Oberflächendefekte : keine
- (Stippen, Blasen, Orangenhaut)
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy : kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod : 5,2 kJ/m²
- Kaltformbarkeit : gut

- Kristallinität : 0 %

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	118
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	117
- Lichttransmission	:	0%
- Weißgrad	:	123 %
- Einfärbung	:	weiß, homogen
- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	keine
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	5,0 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut
- Kristallinität	:	0 %

Vergleichsbeispiel 3

Analog Beispiel 8 wird eine weiß eingefärbte, UV-stabilisierte Platte hergestellt. Das eingesetzte Polyethylenterephthalat hat eine Standardviskosität SV (DCE) von 760, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,62 dl/g entspricht. Die übrigen Eigenschaften sind im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Eigenschaften des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 1 identisch. Das Titandioxid-Masterbatch, die Verfahrensparameter und die Temperatur werden wie in Beispiel 1 gewählt. Infolge der niedrigen Viskosität ist keine Plattenherstellung möglich. Die Schmelzstabilität ist ungenügend, so daß die Schmelze vor dem Abkühlen auf den Kalandерwalzen zusammenfällt.

Vergleichsbeispiel 4

Die nach Beispiel 1 erhaltene Platte, die der Platte nach Beispiel 8 entspricht, jedoch keinen UV-Stabilisator enthält, wird der Bewitterung ausgesetzt.

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	88
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	86
- Lichttransmission	:	0%
- Weißgrad	:	81 %
- Einfärbung	:	weiß-gelblich
- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	Oberfläche ist stumpf und zeigt eine starke Vergilbung
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	vollkommener Bruch bei 44,2 kJ/m ²
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	1,6 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	Rißbildung
- Kristallinität	:	0 %

Visuell betrachtet zeigt die Platte eine starke Vergilbung.

Beispiel 14

Es wird eine 3 mm dicke, weiß eingefärbte, amorphe Platte hergestellt, die als Hauptbestandteil Polyethylenterephthalat und 6 Gew.-% Titandioxid enthält.

Das Titandioxid ist vom Rutiltyp und ist mit einer anorganischen Beschichtung aus Al_2O_3 und mit einer organischen Beschichtung aus Polydimethylsiloxan gecoatet. Das Titandioxid hat einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,2 μm .

Das Polyethylenterephthalat, aus dem die eingefärbte Platte hergestellt wird, hat eine Standardviskosität SV (DCE) von 3490, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 2,45 dl/g entspricht. Der Feuchtigkeitsgehalt liegt bei < 0,2 % und die Dichte (DIN 53479) bei 1,35 g/cm³. Die Kristallinität beträgt 19 %, wobei der Kristallitschmelzpunkt nach DSC-Messungen bei 243°C liegt. Der Kristallisationstemperaturbereich T_c liegt zwischen 82°C und 243°C. Die Polydispersität M_w/M_n des Polyethylenterephthalats beträgt 4,3, wobei M_w bei 225 070 g/mol und M_n bei 52 400 g/mol liegt. Die Glasübergangstemperatur liegt bei 83°C.

Das Titandioxid wird in Form eines Masterbatches zugegeben. Das Masterbatch setzt sich aus 30 Gew.-% des beschriebenen Titandioxides als Wirkstoffkomponente und 70 Gew.-% des beschriebenen Polyethylenterephthalats als Trägermaterial zusammen.

Vor der Extrusion werden 80 Gew.-% des Polyethylenterephthalats und 20 Gew.-% des Titandioxid-Masterbatches 5 Stunden bei 170°C in einem Trockner getrocknet und dann in einem Einschneckenextruder bei einer Extrusionstemperatur von 286°C durch eine Breitschlitzdüse auf einen Glättkalanders, dessen Walzen S-förmig angeordnet sind, extrudiert und zu einer 3 mm dicken Platte geglättet. Die erste Kalanderswalze hat eine Temperatur von 73°C und die nachfolgenden Walzen haben jeweils eine Temperatur von 67°C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalanderswalzen liegt bei 6,5 m/min.

Nach der Nachkühlung wird die weiße, 3 mm dicke PET-Platte mit Trennsägen an den Rändern gesäumt, abgelängt und gestapelt.

Die hergestellte, weiß eingefärbte Platte zeigt folgende Eigenschaften:

- | | |
|-----------------------------|--------|
| - Dicke | : 3 mm |
| - Oberflächenglanz 1. Seite | : 131 |
| (Meßwinkel 20°) 2. Seite | : 129 |

-	Lichttransmission	: 0 %
-	Weißgrad	: 112
-	Einfärbung	: weiß, homogen
-	Oberflächendefekte	: keine
	(Stippen, Blasen, Orangenhaut usw.)	
-	Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	: kein Bruch
-	Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	: 4,8 kJ/m ²
-	Kaltformbarkeit	: gut
-	Kristallinität	: 0 %

Beispiel 15

Analog Beispiel 14 wird eine eingefärbte Platte hergestellt, wobei ein Polyethylenterephthalat eingesetzt wird, das folgende Eigenschaften aufweist:

SV (DCE)	: 2717
IV (DCE)	: 1,9 dl/g
Dichte	: 1,38 g/cm ³
Kristallinität	: 44 %
Kristallitschmelzpunkt T_m	: 245°C
Kristallisationstemperaturbereich T_c	: 82°C bis 245°C
M_w	: 175 640 g/mol
M_n	: 49 580 g/mol
Polydispersität M_w/M_n	: 2,02
Glasübergangstemperatur	: 82°C

Das Titandioxid-Masterbatch setzt sich aus 30 Gew.-% des unter Beispiel 15 beschriebenen Titandioxids und aus 70 Gew.-% des Polyethylenterephthalats dieses Beispiels zusammen.

Die Extrusionstemperatur liegt bei 280°C. Die erste Kalandrierwalze hat eine Temperatur von 66°C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur

von 60°C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandervalzen liegt bei 2,9 m/min.

Die hergestellte, gedeckt weiß eingefärbte PET-Platte hat folgende Eigenschaften:

- Dicke : 6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite : 124
(Meßwinkel 20°) 2. Seite : 121
- Lichttransmission : 0 %
- Weißgrad : 125
- Einfärbung : weiß, homogen
- Oberflächendefekte : keine
(Stippen, Blasen, Orangenhaut usw.)
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy : kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod : 5,1 kJ/m²
- Kaltformbarkeit : gut
- Kristallinität : 0 %

Beispiel 16

Analog Beispiel 15 wird eine eingefärbte Platte hergestellt. Die Extrusionstemperatur liegt bei 275°C. Die erste Kalandervalze hat eine Temperatur von 57°C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 50°C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandervalzen liegt bei 1,7 m/min.

Die hergestellte PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke : 10 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite : 118
(Meßwinkel 20°) 2. Seite : 115

- Lichttransmission : 0 %
- Weißgrad : 134
- Einfärbung : weiß, homogen
- Oberflächendefekte : keine
(Stippen, Blasen, Orangenhaut usw.)
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy : kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod : 5,3 kJ/m²
- Kaltformbarkeit : gut
- Kristallinität : 0 %

Beispiel 17

Analog Beispiel 16 wird eine eingefärbte Platte hergestellt, wobei ein Polyethylenterephthalat eingesetzt wird, das folgende Eigenschaften aufweist:

SV (DCE)	: 3173
IV (DCE)	: 2,23 dl/g
Dichte	: 1,34 g/cm ³
Kristallinität	: 12 %
Kristallitschmelzpunkt T_m	: 240°C
Kristallisationstemperaturbereich T_c	: 82°C bis 240°C
M_w	: 204 660 g/mol
M_n	: 55 952 g/mol
Polydispersität M_w/M_n	: 3,66
Glasübergangstemperatur	: 82°C

Das Titandioxid-Masterbatch setzt sich aus 30 Gew.-% des unter Beispiel 14 beschriebenen Titandioxids und aus 70 Gew.-% des Polyethylenterephthalats dieses Beispiels zusammen.

Die Extrusionstemperatur liegt bei 274°C. Die erste Kalandervalze hat eine

Temperatur von 50°C und die nachfolgenden Walzen haben eine Temperatur von 45°C. Die Geschwindigkeit des Abzuges und der Kalandерwalzen liegt bei 1,2 m/min.

Die hergestellte, weiß eingefärbte PET-Platte zeigt folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke	: 15 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	: 115
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	: 112
- Lichttransmission	: 0 %
- Weißgrad	: 141
- Einfärbung	: weiß, homogen
- Oberflächendefekte	: keine
(Stippen, Blasen, Orangenhaut usw.)	
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	: kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	: 5,4 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	: gut
- Kristallinität	: 0 %

Beispiel 18

Analog Beispiel 15 wird eine eingefärbte Platte hergestellt. 50 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 15 werden mit 30 Gew.-% Recyklat aus diesem Polyethylenterephthalat und 20 Gew.-% des Titandioxid-Masterbatches abgemischt.

Die hergestellte eingefärbte PET-Platte hat folgendes Eigenschaftsprofil:

- Dicke : 6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite : 121
(Meßwinkel 20°) 2. Seite : 120
- Lichttransmission : 0 %
- Weißgrad : 127
- Einfärbung : weiß, homogen
- Oberflächendefekte : keine
(Stippen, Blasen, Orangenhaut usw.)
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy : kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod : 5,0 kJ/m²
- Kaltformbarkeit : gut
- Kristallinität : 0 %

Beispiel 19

Analog Beispiel 14 wird eine eingefärbte Platte hergestellt. Die Platte ist nicht weiß, sondern grün eingefärbt. Die 3 mm dicke, grün eingefärbte Platte enthält als Hauptbestandteil das Polyethylenterephthalat aus Beispiel 14 und 7 Gew.-% Pigmentgrün 17.

Pigmentgrün 17 ist ein Chromoxid (Cr_2O_3) der Fa. BASF (® Sicopalgrün 9996).

Das Chromoxid wird wie das Titandioxid in Form eines Masterbatches zugegeben. Das Masterbatch setzt sich aus 35 Gew.-% Chromoxid (® Sicopalgrün 9996) und 65 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 14 zusammen.

Vor der Extrusion werden 80 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 14 mit 20 Gew.-% des Chromoxid-Masterbatches gemischt und 5 Stunden bei 170°C getrocknet.

Dann wird wie in Beispiel 14 beschrieben eine 3 mm dicke, grün eingefärbte Platte hergestellt, die folgende Eigenschaften aufweist:

- Dicke : 3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite : 128
(Meßwinkel 20°) 2. Seite : 126
- Lichttransmission : 0,2 %
- Einfärbung : grün, homogen
- Oberflächendefekte : keine
(Stippen, Blasen, Orangenhaut usw.)
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy : kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod : 4,6 kJ/m²
- Kaltformbarkeit : gut
- Kristallinität : 0 %

Beispiel 20

Analog Beispiel 15 wird eine eingefärbte Platte hergestellt. Die Platte enthält 3 Gew.-% Titandioxid und 3,5 Gew.-% Chromoxid.

Das Titandioxid-Masterbatch setzt sich aus 30 Gew.-% des unter Beispiel 14 beschriebenen Titandioxids und aus 70 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 15 zusammen.

Das Chromoxid-Masterbatch setzt sich aus 35 Gew.-% des unter Beispiel 19 beschriebenen Chromoxids (Sicopalgrün 9996) und aus 65 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 15 zusammen.

Vor der Extrusion werden 80 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 15 mit 10 Gew.-% des Titandioxid-Masterbatches und 10 % des Chromoxid-Masterbatches gemischt und 5 Stunden bei 170°C getrocknet.

Dann wird wie in Beispiel 15 beschrieben eine 6 mm dicke Platte hergestellt, die folgendes Eigenschaftsprofil aufweist:

- Dicke	: 6 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	: 126
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	: 124
- Lichttransmission	: 0 %
- Einfärbung	: gedecktes Hellgrün, homogen
- Oberflächendefekte	: keine
(Stippen, Blasen, Orangenhaut usw.)	
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	: kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	: 5,3 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	: gut
- Kristallinität	: 0 %

Beispiel 21

Analog Beispiel 14 wird eine 3 mm dicke, eingefärbte, amorphe Platte hergestellt, die als Hauptbestandteil das Polyethylenterephthalat und das Titandioxid aus Beispiel 14 und 1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol (®) Tinuvin 1577 der Firma Ciba Geigy) enthält. Tinuvin 1577 hat einen Schmelzpunkt von 149°C und ist bis ca. 330°C thermisch stabil.

1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators werden direkt beim Rohstoffhersteller in das Polyethylenterephthalat eingearbeitet.

Die Trocknungs-, Extrusions- und Verfahrensparameter werden wie in Beispiel 14 gewählt.

Die hergestellte, weiß eingefärbte Platte zeigt folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	130
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	129

- Lichttransmission	:	0 %
- Weißgrad	:	114
- Einfärbung	:	weiß, homogen
- Oberflächendefekte	:	keine (Stippen, Blasen, Orangenhaut usw.)
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	4,8 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut
- Kristallinität	:	0 %

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	126
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	125
- Lichttransmission	:	0 %
- Weißgrad	:	110
- Einfärbung	:	weiß, homogen
- Oberflächendefekte	:	keine (Risse, Versprödung)
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	4,6 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut
- Kristallinität	:	0 %

Beispiel 22

Analog Beispiel 21 wird eine 3 mm dicke, eingefärbte, amorphe Platte hergestellt. Der UV-Stabilisator 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)-oxyphenol (®
Tinuvin 1577) wird in Form eines Masterbatches zudosiert. Das

Masterbatch setzt sich aus 5 Gew.-% Tinuvin 1577 als Wirkstoffkomponente und 95 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 14 zusammen.

Vor der Extrusion werden 60 Gew.-% des Polyethylenterephthalats und 20 Gew.-% des Titandioxid-Masterbatches aus Beispiel 14 mit 20 Gew.-% des Masterbatches 5 Stunden bei 170°C getrocknet. Die Extrusion und Plattenherstellung erfolgt analog zu Beispiel 14.

Die hergestellte, weiß eingefärbte Platte zeigt folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	129
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	128
- Lichttransmission	:	0 %
- Weißgrad	:	112
- Einfärbung	:	weiß, homogen
- Oberflächendefekte	:	keine
(Stippen, Blasen, Orangenhaut usw.)		
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	4,6 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut
- Kristallinität	:	0 %

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Platte folgende Eigenschaften:

- Dicke	:	3 mm
- Oberflächenglanz 1. Seite	:	126
(Meßwinkel 20°) 2. Seite	:	124

50

- Lichttransmission	:	0 %
- Weißgrad	:	109
- Einfärbung	:	weiß, homogen
- Oberflächendefekte (Risse, Versprödung)	:	keine
- Schlagzähigkeit a_n nach Charpy	:	kein Bruch
- Kerbschlagzähigkeit a_k nach Izod	:	4,3 kJ/m ²
- Kaltformbarkeit	:	gut
- Kristallinität	:	0 %

**Patentansprüche**

1. Eingefärbte, amorphe Platte, mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten und mindestens ein Farbmittel ausgewählt unter einem organischen und anorganischen Pigment enthält.
2. Platte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Pigments im Bereich von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.
3. Platte gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Platte zusätzlich einen löslichen Farbstoff enthält.
4. Platte gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des löslichen Farbstoffes im Bereich von 0,001 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.
5. Platte gemäß Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der lösliche Farbstoff ein fett- und aromatenlöslicher Azo- oder Anthrachinonfarbstoff ist.
6. Platte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20°) größer als 90 ist.
7. Platte gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichttransmission, gemessen nach ASTM D 1003, kleiner als 5 % ist.





8. Platte nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte kristallisierbare Thermoplast eine Standardviskosität SV (DCE), gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, aufweist, die im Bereich von 800 bis 6000 liegt.
9. Platte nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte kristallisierbare Thermoplast eine Standardviskosität SV (DCE), gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, aufweist, die im Bereich von 950 bis 5000 liegt.
10. Platte nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Platte einen Kristallinitätsgrad von weniger als 5 % hat.
11. Platte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast ausgewählt ist unter Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), einem Cycloolefinpolymer und einem Cycloolefincopolymer.
12. Platte gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als kristallisierbarer Thermoplast Polyethylenterephthalat verwendet wird.
13. Platte gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenterephthalat Polyethylenterephthalat-Recyklat enthält.
14. Platte gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Messung der Schlagzähigkeit a_n nach Charpy, gemessen nach ISO 179/1D, kein Bruch auftritt.
15. Platte gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Kerbschlagfestigkeit a_k nach Izod, gemessen nach ISO 180/1A,



im Bereich von 2,0 bis 8,0 kJ/m² liegt.

16. Platte gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenterephthalat einen Kristallitschmelzpunkt, gemessen durch DSC mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/min., im Bereich von 220° bis 280°C aufweist.
17. Platte gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylenterephthalat eine Kristallisationstemperatur, gemessen durch DSC mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°/min., im Bereich von 75° bis 280°C aufweist.
18. Platte gemäß einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Polyethylenterephthalat eine Kristallinität aufweist, die im Bereich von 5 bis 65 % liegt.
19. Platte nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Platte zusätzlich einen UV-Stabilisator enthält.
20. Platte nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des UV-Stabilisators im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.
21. Platte nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein UV-Stabilisator ausgewählt unter 2-Hydroxybenzotriazole und Triazine verwendet wird.
22. Platte nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein UV-Stabilisator ausgewählt unter 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol und 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol verwendet wird.



23. Verfahren zur Herstellung einer amorphen, eingefärbten Platte nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das die folgenden Schritte umfaßt: Aufschmelzen des kristallisierbaren Thermoplasten zusammen mit dem Farbmittel in einem Extruder, Ausformen der Schmelze durch eine Düse, und anschließend im Glättwerk, Kalibrieren, Glätten und Kühlen mit mindestens zwei Walzen bevor die Platte auf Maß gebracht wird, wobei die erste Walze des Glättwerkes eine Temperatur im Bereich von 50°C bis 80°C aufweist.
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der kristallisierbare Thermoplast vor dem Aufschmelzen getrocknet wird.
25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Stabilisator zusammen mit dem Farbmittel und dem Thermoplasten im Extruder aufgeschmolzen wird.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des Farbmittels und/oder des UV-Stabilisators über die Masterbatchtechnologie durchgeführt wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß als kristallisierbarer Thermoplast PET verwendet wird.
28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das PET vor dem Aufschmelzen für 4 bis 6 Stunden bei 160 bis 180°C getrocknet wird.
29. Verfahren nach Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der PET-Schmelze im Bereich von 250 bis 320°C liegt.

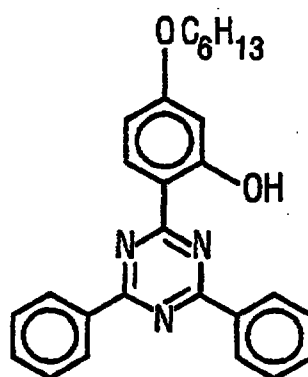


WO 96/38287

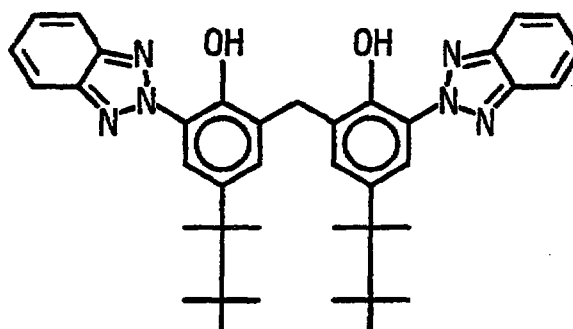
PCT/EP96/02175

55

- 30. Verwendung einer gefärbten, amorphen Platte nach einem der Ansprüche 1 bis 22 für Innenanwendungen und im Messebau.**
- 31. Verwendung der mit einem UV-Stabilisator ausgestatteten Platten nach einem der Ansprüche 19 bis 22 im Außenbereich.**

Fig. 1a

2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol

Fig. 1b

2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol

Fig. 2

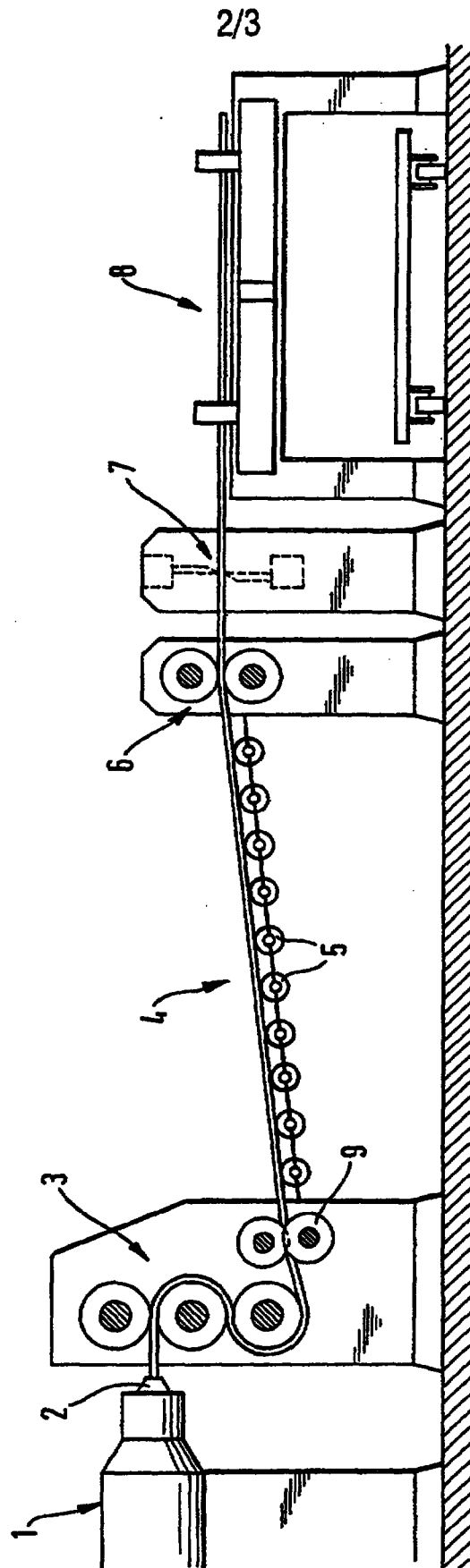
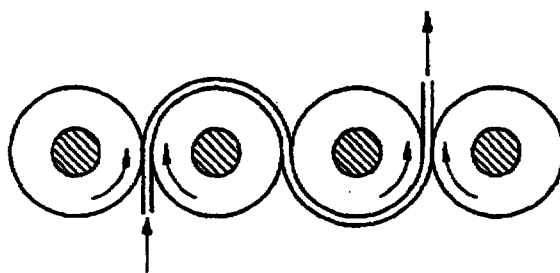
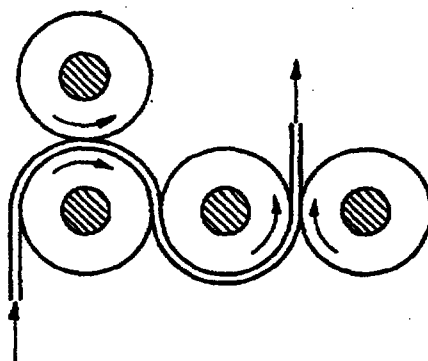


Fig. 3a



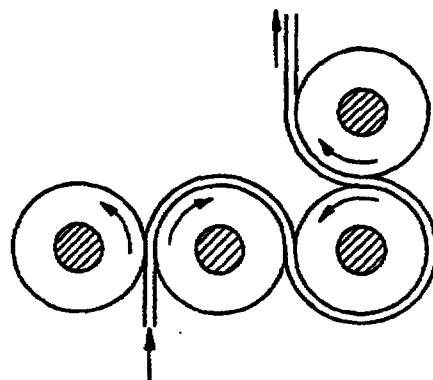
I-KALANDER

Fig. 3b



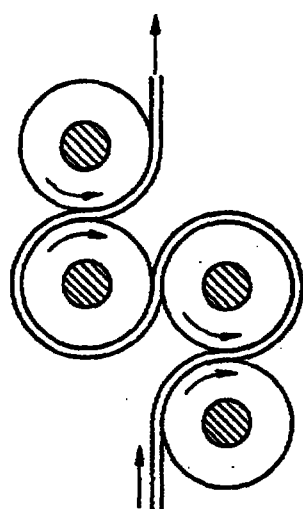
F-KALANDER

Fig. 3c



L-KALANDER

Fig. 3d



S-KALANDER

3/3

Fig. 3



Patentansprüche

1. Eingefärbte, amorphe Platte, mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten und mindestens ein Farbmittel ausgewählt unter einem organischen und anorganischen Pigment enthält, wobei die Konzentration des Pigments im Bereich von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.
2. Platte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Platte zusätzlich einen löslichen Farbstoff enthält.
3. Platte gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des löslichen Farbstoffes im Bereich von 0,001 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.
4. Platte gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der lösliche Farbstoff ein fett- und aromatenlöslicher Azo- oder Anthrachinonfarbstoff ist.
5. Platte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20°) größer als 90 ist.
6. Platte gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichttransmission, gemessen nach ASTM D 1003, kleiner als 5 % ist.
8. Platte nach einem der ~~vorhergehenden~~ Ansprüche, dadurch

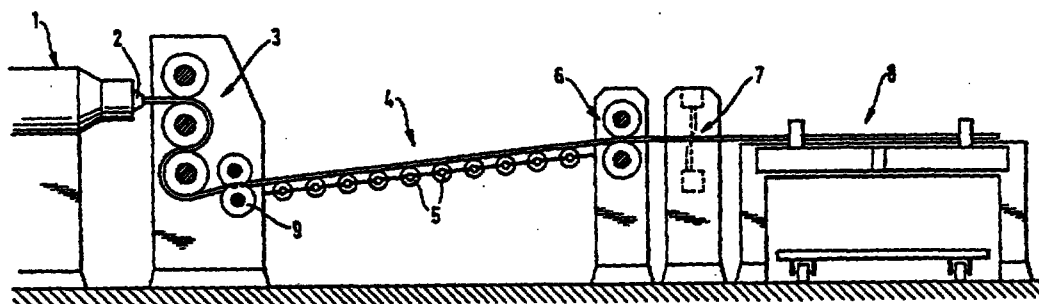
PCT WORLD ORGANISATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY
International Office
INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International patent classification: B29C 51/42, C08L 67/00, C08K 13/00	A1	(11) International publication number: WO 96/38287 (43) International publication date: 5 December 1996 (05.12.96)
(21) International application number: PCT/EP96/02175 (22) International filing date: 21 May 1996 (21.05.96) (30) Data relating to the priority: 195 19 577.9 29 May 1995 (29.05.95) DE 195 22 119.2 19 June 1995 (19.06.95) DE 195 28 333.3 2 August 1995 (02.08.95) DE (71) Applicant (for all designated States except US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (US only): Ursula MURSCHALL [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 15, D-55283 Nierstein (DE). Wolfgang GAWRISCH [DE/DE]; Am Dalberger 10, D-55296 Gau-Bischofsheim (DE). Rainer BRUNOW [DE/DE]; Weingasse 5, D-65817 Eppstein (DE).	(81) Designated States: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, UA, US, European Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published With the International Search Report.	

As printed

(54) Title: AMORPHOUS DYED PLATE OF A CRYSTALLISABLE THERMOPLASTIC

(54) Bezeichnung: AMORPHE EINGEFÄRBTE PLATTE AUS EINEM KRISTALLISIERBAREN THERMOPLAST



(57) Abstract

The invention relates to an amorphous, dyed plate with a thickness in the 1 to 20 mm range, in which the main component is a crystallisable thermoplastic and at least one organic and/or inorganic dye, a process for its production and its use. The plate of the invention may also contain a u/v stabiliser.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine amorphe, eingefärbte, mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten und mindestens ein organisches und/oder anorganisches Farbmittel enthält, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung. Zudem kann die erfindungsgemäße Platte einen UV-Stabilisator enthalten.

ONLY FOR INFORMATION

Codes used to identify the PCT member States on the flyleaves of the brochures in which international applications made under the PCT are published.

AM	Armenia	KZ	Kazakhstan
AT	Austria	LI	Liechtenstein
AU	Australia	LK	Sri Lanka
BB	Barbados	LR	Liberia
BE	Belgium	LK	Lithuania
BF	Burkina Fasso	LU	Luxembourg
BG	Bulgaria	LV	Latvia
BJ	Benin	MC	Monaco
BR	Brazil	MD	Republic of Moldova
BY	Belarus	MG	Madagascar
CA	Canada	ML	Mali
CF	Central African Republic	MN	Mongolia
CG	Congo	MR	Mauritania
CH	Switzerland	MW	Malawi
CI	Ivory Coast	MX	Mexico
CM	Cameroon	NE	Niger
CN	China	NL	Netherlands
CS	Czechoslovakia	NO	Norway
CZ	Czech Republic	NZ	New Zealand
DE	Germany	PL	Poland
DK	Denmark	PT	Portugal
EE	Estonia	RO	Romania
ES	Spain	RU	Russian Federation
FI	Finland	SD	Sudan
FR	France	SE	Sweden
GA	Gabon	SG	Singapore
GB	United Kingdom	SI	Slovenia
GE	Georgia	SK	Slovakia
GN	Guinea	SN	Senegal
GR	Greece	SZ	Swaziland
HU	Hungary	TD	Chad
IE	Ireland	TG	Togo
IT	Italy	TJ	Tajikistan
JP	Japan	TT	Trinidad and Tobago
KE	Kenya	UA	Ukraine
KG	Kyrgyzstan	UG	Uganda
KP	Democratic People's Republic of Korea	US	United States of America
KR	Republic of Korea	UZ	Uzbekistan
		VN	Vietnam

Description

AMORPHOUS COLORED SHEET OF A CRYSTALLIZABLE THERMOPLASTIC

The invention relates to an amorphous, colored sheet of a crystallizable thermoplastic, the thickness of which is in the range from 1 to 20 mm. The sheet comprises at least one organic and/or an inorganic pigment as colorant. It is distinguished by homogeneous optical and very good mechanical properties. The invention furthermore relates to a process for the production of this sheet and to its use.

Amorphous, colored sheets having a thickness of between 1 and 20 mm are adequately known. These sheet-like structures are made of amorphous, non-crystallizable thermoplastics. Typical examples of such thermoplastics which are processed to sheets are, for example, polyvinyl chloride (PVC), polycarbonate (PC) and polymethyl methacrylate (PMMA). These semi-finished products are produced on so-called extrusion lines (cf. Polymer Werkstoffe [polymeric materials], Volume II, Technology 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984). The pulverulent or granular raw material is melted in an extruder. After extrusion, the amorphous thermoplastics can easily be reshaped via polishing stacks or other shaping dies as a result of the constantly increasing viscosity with decreasing temperature. After shaping, amorphous thermoplastics then have an adequate stability, i.e. a high viscosity in order to "stand by themselves" in the sizing die. However, they are still soft enough to be able to be shaped by the die. The melt viscosity and internal rigidity of amorphous thermoplastics in the sizing die is so high that the semi-finished product does not collapse before cooling in the sizing die. In the case of materials which decompose easily, such as PVC, particular processing aids, such as, for example, processing stabilizers against decomposition and lubricants against too high an internal friction and therefore uncontrollable

heating, are needed during the extrusion step. External lubricants are necessary to prevent the material from sticking to walls and rolls.

5 In the processing of PMMA, for example, a devolatilizing extruder is employed for the purpose of removal of moisture.

10 In the production of sheets of amorphous thermoplastics, sometimes cost-intensive additives are necessary, which in some cases migrate and can lead to production problems as a result of evaporation and to surface deposits on the semi-finished product. PVC sheets are difficult to recycle or can be recycled only with special neutraliza-
15 tion or electrolysis processes. PC and PMMA sheets are likewise difficult to recycle and can be recycled only with a loss of or extreme deterioration in the mechanical properties.

In addition to these disadvantages, PMMA sheets also have an extremely poor impact strength and splinter when fractured or under mechanical stress. In addition, PMMA
20 sheets are readily combustible, so that these sheets may not be employed, for example, for interior applications and in exhibition construction.

PMMA and PC sheets furthermore cannot be shaped in the cold. During cold shaping, PMMA sheets break up into
25 hazardous splinters. During cold shaping of PC sheets, hair cracks and white fracture occur.

EP-A-0 471 528 describes a process for shaping an object from a polyethylene terephthalate (PET) sheet. The intrinsic viscosity of the PET employed is in the range
30 from 0.5 to 1.2. The PET sheet is heat-treated on both sides in a thermoforming mold in a temperature range between the glass transition temperature and the melting temperature. The shaped PET sheet is removed from the mold when the extent of crystallization of the shaped PET

sheet is in the range from 25% and 50%. The PET sheets disclosed in EP-A-0 471 528 have a thickness of 1 to 10 mm. Since the thermoformed shaped article produced from the PET sheet is partly crystalline and therefore no longer transparent and the surface properties of the shaped article are determined by the thermoforming process and the temperatures and shapes given by this, the optical properties (for example gloss, clouding and light transmission) of the PET sheets employed are unimportant. As a rule, the optical properties of these sheets are poor and in need of optimization. The sheets comprise neither a dyestuff nor an organic or inorganic pigment.

US-A-3,496,143 describes vacuum thermoforming of a 3 mm thick PET sheet, the crystallization of which should be in the range from 5% to 25%. The crystallinity of the thermoformed shaped article is greater than 25%. On these PET sheets also, no requirements are imposed in respect of optical properties. Since the crystallinity of the sheets employed is already between 5% and 25%, these sheets are cloudy and nontransparent. The sheets comprise no dyestuff and no organic or inorganic pigments at all as colorants.

Since said sheets comprise no light stabilizer, they are only to a limited extent suitable for application outdoors.

Moreover, to date it has been possible to obtain amorphous sheets of crystallizable thermoplastics as the main constituent having a thickness of 1 mm or more only with unsatisfactory optical and mechanical properties, if at all.

The object of the present invention was to provide an amorphous, colored sheet having a thickness of 1 to 20 mm which has both good mechanical and good optical properties.

The good optical properties include, for example, a low light transmission and a high surface gloss.

The good mechanical properties include, inter alia, a high impact strength and a high fracture strength.

- 5 Furthermore, the sheet according to the invention should be recyclable, in particular without loss of mechanical properties, and poorly combustible, so that, for example, it can also be used for interior applications and in exhibition construction.
- 10 The object is achieved by an amorphous, colored sheet having a thickness in the range from 1 to 20 mm, which comprises, as the main constituent, a crystallizable thermoplastic and at least one organic and/or inorganic pigment as colorant.
- 15 The present invention furthermore relates to a process for the production of this sheet having the features of claim 23. Preferred embodiments of this process are explained in the subclaims 24 to 29.

20 The concentration of the colorant is preferably in the range from 0.5 to 30% by weight, based on the weight of the crystallizable thermoplastic.

When considering colorants, a distinction is made in accordance with DIN 55944 between dyes and pigments. Pigments are virtually insoluble in the polymer under the
25 respective processing conditions, whereas dyes are soluble (DIN 55949). The coloring action of the pigments is brought about by the particles themselves. The term pigment is in general linked to a particle size from 0.01 μm to 1.0 μm . According to DIN 53206, when defining
30 pigment particles a distinction is made between primary particles, aggregates and agglomerates.

Primary particles as are generally produced in the

synthesis possess a pronounced tendency to aggregate as a result of their extremely small particle size. This produces, by areal aggregation of the primary particles, the aggregates, which thus have a smaller surface area than that corresponding to the sum of the surface area of their primary particles. As a result of the agglomeration of primary particles and/or aggregates at corners and edges, agglomerates are formed, whose total surface areas differs only little from the sum of the individual areas. If one refers to pigment particle size without more detailed indications, this refers to the aggregates as are essentially present following coloration.

In pigments which are in powder form the aggregates have always come together to form agglomerates, which during the process of coloration must be disrupted, wetted by the polymer and homogeneously distributed. These simultaneously occurring processes are termed dispersions. In the case of coloring with dyes, on the other hand, the process involved is one of solution, as a result of which the dye is present in molecularly dissolved form.

In contrast to the inorganic pigments, in the case of certain organic pigments complete insolubility is not the case, especially not in the instance of pigments of simple composition having low molecular weights.

Dyes are adequately described by their chemical structure. Pigments which are in each case of identical chemical composition, however, can be prepared in and exist in different crystal modifications. A typical example of this is the white pigment titanium dioxide, which can exist in the rutile form and in the anatase form.

In the case of pigments it is possible by coating, i.e. by aftertreating the pigment particle surface, using organic or inorganic agents, to improve the utility properties. This improvement consists in particular in

facilitating dispersion and in raising the light stability and resistance to weathering and chemicals. Typical coating agents for pigments are fatty acids, fatty acid amides, siloxanes and aluminum oxides, for example.

Examples of suitable inorganic pigments are the white pigments titanium dioxide, zinc sulfide and tin sulfide, which may be coated with organic and/or inorganic substances.

10 The titanium dioxide particles can comprise anatase or rutile, but preferably predominantly rutile which in comparison to anatase exhibits greater opacity. In a preferred embodiment, at least 95% by weight of the titanium dioxide particles consist of rutile. They can be
15 prepared by a customary process, for example by the chloride or the sulfate process. The mean particle size is relatively low and is preferably in the range from 0.10 to 0.30 μm .

By using titanium dioxide of the type described, no
20 vacuoles form within the polymer matrix during production of sheets.

The titanium dioxide particles can have a coating of inorganic oxides as is usually employed as a coating for TiO_2 , white pigment in papers or coating compositions, to
25 improve the light fastness. TiO_2 is known to be photo-active. Under the action of UV rays, free radicals form on the surface of the particles. These free radicals may migrate to the film-forming constituents of the coating composition, leading to degradation reactions and yellow-
30 ing. Particularly suitable oxides include the oxides of aluminum, silicon, zinc or magnesium, or mixtures of two or more of these compounds. TiO_2 particles having a coating of two or more of these compounds are described, for example, in EP-A-0 044 515 and in EP-A 0 078 633. The
35 coating can also comprise organic compounds having polar

and apolar groups. During the preparation of the sheet by extrusion of the polymer melt, the organic compounds must be of sufficient thermal stability. Examples of polar groups are -OH, -OR, -COOX, (X = R, H or Na, R = alkyl
5 having 1 to 34 carbon atoms). Preferred organic compounds are alkanols and fatty acids having 8 to 30 carbon atoms in the alkyl group, especially fatty acids and primary n-alkanols having 12 to 24 carbon atoms, and also polydiorganosiloxanes and/or polyorganohydridosiloxanes, for example
10 polydimethylsiloxane and polymethylhydridosiloxane.

The coating on the titanium dioxide particles usually consists of from 1 to 12 g, in particular from 2 to 6 g, of inorganic oxides and from 0.5 to 3 g, in particular
15 from 0.7 to 1.5 g, of organic compound, based on 100 g of titanium dioxide particles. The coating is applied to the particles in aqueous suspension. The inorganic oxides are precipitated in the aqueous suspension from water-soluble compounds, for example alkali metal aluminate, especially
20 sodium aluminate, aluminum hydroxide, aluminum sulfate, aluminum nitrate, sodium silicate (waterglass) or silicic acid.

The term inorganic oxides, such as Al_2O_3 and SiO_2 , should also be understood as including the hydroxides or their
25 various dehydration stages, for example oxide hydrates, without their precise compositional structure being known. The oxide hydrates of, for example, aluminum and/or silicon are precipitated onto the TiO_2 pigment after calcining and grinding in aqueous suspension, and
30 the pigments are then washed and dried. This precipitation can therefore take place directly in a suspension as is produced in the synthesis process following calcining and the subsequent wet grinding. The precipitation of the oxides and/or oxide hydrates of the respective metals
35 takes place from the water-soluble metal salts within the known pH range; for aluminum, for example, aluminum sulfate in aqueous solution (pH less than 4) is employed,

- and the oxide hydrate is precipitated by adding aqueous ammonia solution or sodium hydroxide in the pH range between 5 and 9, preferably between 7 and 8.5. Starting from a waterglass or alkali metal aluminate solution, the pH of the initially charged TiO_2 suspension should be in the strongly alkaline range (pH greater than 8). In this case precipitation is effected by adding mineral acid, such as sulfuric acid, in the pH range from 5 to 8. Following precipitation of the metal oxides, the suspension is subsequently stirred for from 15 minutes to about 2 hours, during which the precipitated coats undergo aging. The coated product is separated off from the aqueous dispersion and, after washing, is dried at elevated temperature, especially at from 70 to 110°C.
- 15 Typical inorganic black pigments are carbon black modifications which may likewise be coated, carbon pigments which differ from the carbon black pigments by a higher ash content, and black oxide pigments, such as iron oxide black and copper, chromium and iron oxide mixtures (mixed phase pigments).

Suitable inorganic color pigments are colored oxide pigments, hydroxyl-containing pigments, sulfide pigments and chromates.

- Examples of colored oxide pigments are iron oxide red, titanium dioxide-nickel oxide-antimony oxide mixed phase pigments, titanium dioxide-chromium oxide, antimony oxide mixed phase pigments, mixtures of the oxides of iron, zinc and titanium, chromium oxide iron oxide brown, spinels of the system cobalt-aluminum-titanium-nickel-zinc oxide, and mixed phase pigments based on other metal oxides.

Examples of typical hydroxyl-containing pigments are oxide hydroxides of trivalent iron, such as FeOOH .

Examples of sulfide pigments are cadmium sulfide

selenides, cadmium-zinc sulfides, sodium aluminum silicate containing sulfur bonded polysulfide-style in the lattice.

5 Examples of chromates are the lead chromates, which can exist in the crystal forms monoclinic, rhombic and tetragonal.

All color pigments can, like the white and black pigments, be either uncoated, or coated with inorganic and/or organic substances.

10 The organic color pigments are generally divided into azo pigments and so-called nonazo pigments.

The characteristic feature of the azo pigments is the azo group ($-N=N-$). Azo pigments include monoazo pigments, disazo pigments, disazo condensation pigments, salts of
15 azo dye acids and mixtures of the azo pigments.

The amorphous colored sheet comprises at least one inorganic and/or organic pigment. In specific embodiments the amorphous sheet can also comprise mixtures of inorganic and/or organic pigments, and also soluble dyes as
20 well. In this context the concentration of the soluble dye is preferably in the range from 0.001 to 20% by weight, preferably from 0.01 to 20% by weight, and with particular preference in the range from 0.5 to 10% by weight, based on the weight of the crystallizable
25 thermoplastic.

Among the soluble dyes, particular preference is given to those dyes which are soluble in fats and aromatic substances. These are azo dyes or anthraquinone dyes.

Suitable soluble dyes are, for example: Solvent Yellow
30 93, a pyrazolone derivative, Solvent Yellow 16, a fat-soluble azo dye, Fluorol Green-Gold, a fluorescent polycyclic dye, Solvent Red 1, an azo dye, azo dyes such as

Thermoplastic Red BS, Sudan Red BB, Solvent Red 138, an anthraquinone derivative, fluorescent benzopyran dyes, such as Fluorol Red GK and Fluorol Orange GK, Solvent Blue 35, an anthraquinone dye, Solvent Blue, a phthalocyanine dye, and many others.

Mixtures of two or more of these soluble dyes are also suitable.

The amorphous, colored sheet comprises, as the main constituent, a crystallizable thermoplastic. Suitable crystallizable or partly crystalline thermoplastics are, for example, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, cycloolefin polymers and cycloolefin copolymers, polyethylene terephthalate being preferred.

According to the invention, crystallizable thermoplastic is understood as meaning

- crystallizable homopolymers,
- crystallizable copolymers,
- crystallizable compound materials,
- crystallizable recycled material and
- other variations of crystallizable thermoplastics.

Amorphous sheet in the context of the present invention is understood as meaning those sheets which are non-crystalline, although the crystallizable thermoplastic employed has a crystallinity of between 5% and 65%, preferably between 25% and 65%. Noncrystalline, i.e. essentially amorphous, means that the degree of crystallinity is in general below 5%, preferably below 2%, and particularly preferably is 0%. The amorphous sheet according to the invention is essentially non-orientated.

The standard viscosity of the thermoplastic according to the invention SV (DCA), measured in dichloroacetic acid in accordance with DIN 53728, is between 800 and 6000, preferably between 950 and 5000 and particularly preferably between 1000 and 4000.

The intrinsic viscosity IV (DCA) is calculated as follows from the standard viscosity:

$$IV (DCA) = 6.67 \times 10^{-4} SV (DCA) + 0.118$$

5 In a particularly preferred embodiment, the colored amorphous sheet according to the invention comprises, as the main constituent, crystallizable polyethylene terephthalate.

Processes for the preparation of the crystallizable thermoplastics are known to the expert.

10 Polyethylene terephthalates are usually prepared by polycondensation in the melt or by a two-stage polycondensation, the first step being carried out in the melt up to a moderate molecular weight - corresponding to a moderate intrinsic viscosity IV of about 0.5 to 0.7 - and
15 the further condensation being carried out by solid condensation. The polycondensation is in general carried out in the presence of known polycondensation catalysts or catalyst systems. In the solid condensation, PET chips are heated at temperatures in the range from 180 to 320°C
20 under reduced pressure or under an inert gas until the desired molecular weight is reached.

The preparation of polyethylene terephthalate is described in detail in a large number of patents, such as, for example, in JP-A-60-139 717, DE-C-2 429 087,
25 DE-A-27 07 491, DE-A-23 19 089, DE-A-16 94 461, JP-63-41 528, JP-62-39 621, DE-A-41 17 825, DE-A-42 26 737, JP-60-141 715, DE-A-27 21 501 and US-A-5,296,586.

30 Polyethylene terephthalates having particularly high molecular weights can be prepared by polycondensation of dicarboxylic acid-diol precondensates (oligomers) at elevated temperature in a liquid heat transfer medium in the presence of customary polycondensation catalysts and,

if appropriate, cocondensable modifying agents, if the liquid heat transfer medium is inert and free from aromatic structural groups and has a boiling point in the range from 200 to 320°C, the weight ratio of dicarboxylic acid-diol precondensate (oligomer) employed to liquid heat transfer medium is in the range from 20:80 to 80:20, and the polycondensation is carried out in a boiling reaction mixture in the presence of a dispersion stabilizer.

The surface gloss of the sheet according to the invention, measured in accordance with DIN 67530 (measurement angle 20°) is preferably greater than 90, particularly preferably greater than 100 and the light transmission, measured in accordance with ASTM D 1003, is preferably less than 5%, particularly preferably less than 3%.

The sheet according to the invention furthermore has opaque, homogeneous optical properties.

In the case of polyethylene terephthalate, preferably no fracture occurs on the sheet during measurement of the Charpy impact strength a_n (measured in accordance with ISO 179/1D). Furthermore, the Izod notched impact strength a_k (measured in accordance with ISO 180/1A) of the sheet is preferably in the range from 2.0 to 8.0 kJ/m², particularly preferably in the range from 4.0 to 6.0 kJ/m².

Polyethylene terephthalate polymers having a crystallite melting point T_m , measured by DSC (Differential Scanning Calorimetry) with a heating-up rate of 10°C/minute, of from 220°C to 280°C, preferably from 230°C to 270°C, a crystallization temperature range T_c of between 75°C and 280°C, preferably 75°C and 260°C, a glass transition temperature T_g of between 65°C and 90°C and a density, measured in accordance with DIN 53479, of 1.30 to 1.45 g/cm³ and a crystallinity of between 5% and 65%, preferably 25% to 65%, are preferred polymers as starting

materials for production of the sheet.

The bulk density, measured in accordance with DIN 53466, is preferably between 0.75 kg/dm³ and 1.0 kg/dm³, and particularly preferably between 0.80 kg/dm³ and 0.90 kg/dm³.

The polydispersity M_w/M_n of the polyethylene terephthalate measured by means of GPC is preferably between 1.5 and 6.0, preferably between 2.5 and 6.0, and particularly preferably between 3.0 and 5.0.

10 In a particularly preferred embodiment, the sheet according to the invention is provided with a UV stabilizer as light stabilizer.

The concentration of the light stabilizer is preferably in the range from 0.01 to 5% by weight, based on the weight of the crystallizable thermoplastic.

Light, in particular the ultraviolet portion of solar radiation, i.e. the wavelength range from 280 to 400 nm, initiates degradation processes in thermoplastics, as a consequence of which not only does the visual appearance change, owing to a change in color or yellowing, but the mechanical-physical properties are also adversely affected.

Inhibition of these photooxidative degradation processes is of considerable industrial and economic importance, since otherwise the possible uses of numerous thermoplastics are limited drastically.

Polyethylene terephthalates, for example, start to absorb UV light even at below 360 nm, and their absorption increases considerably below 320 nm and is very pronounced below 300 nm. The maximum absorption is between 280 and 300 nm.

In the presence of oxygen, chiefly chain splitting but no crosslinking is observed. Carbon monoxide, carbon dioxide and carboxylic acids are the predominant photooxidation products in terms of amount. In addition to direct
5 photolysis of the ester groups, oxidation reactions which likewise result in the formation of carbon dioxide via peroxide radicals must also be taken into consideration.

The photooxidation of polyethylene terephthalates can also lead, via splitting of hydrogen in the α -position of
10 the ester groups, to hydroperoxides and decomposition products thereof and to associated chain splitting (H. Day, D.M. Wiles: J. Appl. Polym. Sci. 16, 1972, page 203).

UV stabilizers or UV absorbers as light stabilizers are
15 chemical compounds which can intervene in the physical and chemical processes of light-induced degradation. Carbon black and other pigments can partly have the effect of light protection. However, these substances are unsuitable for sheets, since they lead to a change in
20 color. Only organic and organometallic compounds which impart no or only an extremely slight change in color to the thermoplastic to be stabilized are suitable for amorphous sheets.

Suitable light stabilizers or UV stabilizers are, for
25 example, 2-hydroxybenzophenones, 2-hydroxybenzotriazoles, organonickel compounds, salicylic esters, cinnamic acid ester derivatives, resorcinol monobenzoates, oxalic acid anilides, hydroxybenzoic esters, sterically hindered amines and triazines, 2-hydroxybenzotriazoles and
30 triazines being preferred.

In a particularly preferred embodiment, the colored, amorphous sheet according to the invention comprises, as the main constituent, a crystallizable polyethylene terephthalate and 0.01% by weight to 5.0% by weight of
35 2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol

(structure in Figure 1a) or 0.01 % by weight to 5.0% by weight of 2,2'-methylene-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol (structure in Figure 1b). In a preferred embodiment, mixtures of these
5 two UV stabilizers or mixtures of at least one of these two UV stabilizers with other UV stabilizers can also be employed, the total concentration of light stabilizers preferably being between 0.01% by weight and 5.0% by weight, based on the weight of crystallizable polyethy-
10 lene terephthalate.

Weathering tests have shown that after 5 to 7 years of external use, the UV-stabilized sheets should show no yellowing, no embrittlement, no loss of gloss on the surface, no cracking on the surface and no deterioration
15 in the mechanical properties.

In addition, a good ability to be shaped in the cold without fracture, without hair cracks and/or without white fracture was found completely unexpectedly, so that the sheet according to the invention can be shaped and
20 bent without the action of temperature.

Furthermore, measurements have shown that the sheet according to the invention is poorly combustible and poorly flammable, so that it is suitable, for example, for interior applications and in exhibition construction.

25 The sheet according to the invention furthermore can be recycled without problems, without pollution of the environment and without loss in the mechanical properties, which means that it is particularly suitable for use as short-lived advertising signs or other advertising
30 articles.

In the UV-stabilized embodiment, the sheet possesses enhanced weathering stability and increased UV stability. This means that the sheets are damaged only to an extremely low extent or not at all by weathering and

sunlight or by other UV radiation, making the sheets suitable for exterior applications and/or critical interior applications. In particular, after a number of years of external use, the sheets should not show any yellowing, any embrittlement or cracking of the surface, nor any deterioration in the mechanical properties.

The production of the colored, amorphous sheet according to the invention can be carried out, for example, by an extrusion process in an extrusion line.

- 10 Such an extrusion line is shown in diagram form in Figure 2. It essentially comprises
- an extruder (1) as a plasticizing unit,
 - a slot die (2) as a die for shaping,
 - a polishing stack/calender (3) as a sizing die,
 - 15 - a cooling bed (4) and/or a roller conveyor (5) for after-cooling,
 - take-off rolls (6),
 - a separating saw (7),
 - an edge trimming device (9) and, if appropriate,
 - 20 - a stacking device (8).

The process comprises drying the crystallizable thermoplastic, if appropriate, and then melting it in the extruder, together with the colorant and, if appropriate, with the UV stabilizer, shaping the melt through a die and then sizing it, polishing it and cooling it in the polishing stack, before the sheet is cut to dimension.

The process for the production of the sheet according to the invention is described in detail below using the example of polyethylene terephthalate.

- 30 The polyethylene terephthalate is preferably dried, before the extrusion, at 160 to 180°C for 4 to 6 hours.

The polyethylene terephthalate is melted in the extruder. The temperature of the PET melt is preferably in the

range from 250 to 320°C, it then being possible for the temperature of the melt to be established essentially both by the temperature of the extruder and by the residence time of the melt in the extruder.

5 The colorants (inorganic and/or organic pigments and, if desired, soluble dyes) and, if appropriate, the light stabilizer can be metered in in the desired concentration by the actual manufacturer of the raw material or can be metered into the extruder in the course of production of
10 the sheets.

Particular preference, however, is given to the addition of the coloring additive or additives by way of masterbatch technology or by way of the solid pigment preparation. In this case the organic and/or inorganic
15 pigment and, if desired, the soluble dye and/or the light stabilizer are dispersed completely in a solid carrier material. Suitable carriers are certain resins, the polymer to be colored itself, or else other polymers which are sufficiently compatible with the crystallizable
20 thermoplastic.

It is important that the particle size and bulk density of the solid pigment preparation or masterbatch are similar to the particle size and bulk density of the crystallizable thermoplastic, in order that homogeneous
25 distribution and thus coloration can take place.

The melt then leaves the extruder through a die. This die is preferably a slot die.

The PET melted by the extruder and shaped by a slot die is sized by polishing calender rolls, i.e. cooled intensively and polished. The calender rolls can be arranged,
30 for example, in an I-, F-, L- or S-shape (Figure 3).

The PET material can then be after-cooled on a roller conveyor, trimmed to size at the edges, cut to length and

finally stacked.

The thickness of the PET sheet is essentially determined by the take-off, which is positioned at the end of the cooling zone, the cooling (polishing) rolls coupled to this in terms of speed, and the conveying speed of the extruder on the one hand and the distance between the rolls on the other hand.

Both single-screw and twin-screw extruders can be employed as the extruder.

The slot die preferably comprises the dismountable die body, the lips and the restrictor bar for flow regulation via the width. For this, the restrictor bar can be bent by tension and pressure screws. The thickness is set by adjusting the lips. It is important to ensure that the PET and the lip have a uniform temperature, since otherwise the PET melt flows out in different thicknesses as a result of the different flow paths.

The sizing die, i.e. the polishing calender, gives the PET melt the shape and the dimensions. This is effected by freezing to below the glass transition temperature by means of cooling and polishing. Shaping should no longer take place in this state, since otherwise surface defects would form in this cooled state. For this reason, the calender rolls are preferably driven jointly. The temperature of the calender rolls must be lower than the crystallite melting temperature in order to avoid sticking of the PET melt. The PET melt leaves the slot die with a temperature of 240 to 300°C. The first polishing/cooling roll has a temperature of between 50°C and 80°C, depending on the output and sheet thickness. The second, somewhat cooler roll cools the second or other surface.

If the temperature of the first polishing/cooling roll is outside the stated range of 50°C to 80°C, it is difficult

to obtain an amorphous sheet having a thickness of 1 mm or more in the desired quality.

While the sizing device freezes the PET surfaces as smoothly as possible and cools the profile to the extent that it is dimensionally stable, the after-cooling device lowers the temperature of the PET sheet to virtually room temperature. After-cooling can take place on a roller board. The speed of the take-off should be coordinated precisely with the speed of the calender rolls in order to avoid defects and variations in thickness.

As additional devices, the extrusion line for production of sheets can comprise a separating saw as a device for cutting to length, the edge trimmer, the stacking unit and a control station. The edge or margin trimmer is advantageous, since under certain circumstances the thickness in the margin region may be nonuniform. The thickness and visual properties of the sheet are measured at the control station.

As a result of the surprising large number of excellent properties, the colored and amorphous sheet according to the invention is outstandingly suitable for a large number of various uses, for example for interior paneling, for exhibition construction and exhibition articles, for signs, in shop fitting and shelf construction, as advertising articles, as menu stands and as basketball target boards.

In the UV-stabilized embodiment, the sheet according to the invention is also suitable for external applications, such as, for example, roofing, exterior paneling, coverings, for applications in the building sector and balcony paneling.

The invention is illustrated in more detail in the following with the aid of embodiment examples, without being limited by these.

Measurement of the individual properties is carried out here in accordance with the following standards or techniques.

5 Measurement methods

Surface gloss:

The surface gloss is determined in accordance with DIN 67 530. The reflector value is measured as the optical parameter for the surface of a sheet. In accordance with 10 the standards ASTM-D 523-78 and ISO 2813, the angle of incidence was set at 20°. Under the angle of incidence set, a ray of light strikes the flat test surface and is reflected or scattered by this. The rays of light incident on the photoelectronic receiver are indicated as a 15 proportional electrical value. The measurement value is dimensionless and must be stated together with the angle of incidence.

Whiteness

The whiteness is determined with the aid of the electric 20 remission photometer "ELREPHO" from Zeiss, Oberkochen (DE), standard light source C, 2° normal observer. The whiteness is defined as

$$WG = RY + 3RZ - 3RX.$$

WG = whiteness, RY, RZ, RX = corresponding reflection 25 factors when using the Y, Z and X color measurement filter. The white standard used is a compression molding formed from barium sulfate (DIN 5033, Part 9).

Surface defects:

The surface defects are determined visually.

30 Charpy impact strength a_u :

This value is determined in accordance with ISO 179/1 D.

Izod impact strength a_k :

The Izod notched impact strength or resistance a_k is measured in accordance with ISO 180/1A.

Density:

- 5 The density is determined in accordance with DIN 53479.

SV (DCA), IV (DCA):

The standard viscosity SV (DCA) is measured in dichloroacetic acid in accordance with DIN 53728.

- 10 The intrinsic viscosity is calculated as follows from the standard viscosity

$$IV (DCA) = 6.67 \times 10^{-4} SV (DCA) + 0.118$$

Thermal properties:

- 15 The thermal properties, such as crystallite melting point T_m , crystallization temperature range T_c , after-(cold-) crystallization temperature T_{CN} and glass transition temperature T_g , are measured by means of differential scanning calorimetry (DSC) at a heating-up rate of 10°C/minute.

Molecular weight, polydispersity:

- 20 The molecular weights M_w and M_n and the resulting polydispersity M_w/M_n are measured by means of gel permeation chromatography.

Weathering (both sides), UV stability:

- 25 The UV stability is tested as follows in accordance with test specification ISO 4892:

- | | |
|------------------|---------------------------------------|
| Test apparatus | : Atlas Ci 65 Weather Ometer |
| Test conditions | : ISO 4892, i.e. simulated weathering |
| Irradiation time | : 1000 hours (per side) |
| 30 Irradiation | : 0.5 W/m ² , 340 nm |
| Temperature | : 63°C |

Relative atmospheric

humidity : 50%

Xenon lamp : Inner and outer filter of borosilicate

- 5 Irradiation cycles : 102 minutes UV light, then 18 minutes UV light with spraying of the specimens with water, then 102 minutes UV light again and so on.

- 10 In the following examples and comparison examples, the sheets are in each case single-layered, opaquely colored sheets of different thickness produced on the extrusion line described.

- 15 All the UV-stabilized sheets were weathered on both sides for 1000 hours each per side with the Atlas Ci 65 [lacuna] Ometer from Atlas in accordance with the test specification ISO 4892, and were then tested in respect of mechanical properties, discoloration, surface defects, clouding and gloss.

- 20 Example 1:

A 3 mm thick, white colored, amorphous sheet which comprises, as the main constituent, a polyethylene terephthalate polymer and 6% by weight of titanium dioxide is produced.

- 25 The titanium dioxide is of the rutile type and is coated with an inorganic coating of Al_2O_3 and with an organic coating of polydimethylsiloxane. The titanium dioxide has a mean particle diameter of 0.2 μm .

- 30 The polyethylene terephthalate from which the colored sheet is produced has a standard viscosity SV (DCA) of 1010, which corresponds to an intrinsic viscosity IV (DCA) of 0.79 dl/g. The moisture content is < 0.2% and the density (DIN 53479) is 1.41 g/cm³. The crystallinity

is 59%, the crystallite melting point according to DSC measurements being 258°C. The crystallization temperature range T_c is between 83°C and 258°C, the after-crystallization temperature (also cold-crystallization temperature) T_{CN} being 144°C. The polydispersity M_w/M_n of the polyethylene terephthalate polymer is 2.14. The glass transition temperature is 83°C.

The titanium dioxide is added in the form of a masterbatch. The masterbatch is composed of 30% by weight of the titanium dioxide described as the active compound component and 70% by weight of the polyethylene terephthalate polymer described as the carrier material.

Before the extrusion, 80% by weight of the polyethylene terephthalate polymer and 20% by weight of the titanium dioxide masterbatch are dried in a drier at 170°C for 5 hours, and then extruded in a single-screw extruder at an extrusion temperature of 286°C through a slot die onto a polishing calender, the rolls of which are arranged S-shaped, and polished to a sheet 3 mm thick. The first calender roll has a temperature of 73°C and the subsequent rolls each have a temperature of 67°C. The speed of the take-off and of the calender rolls is 6.5 m/minute.

After the after-cooling, the white, 3 mm thick PET sheet is trimmed at the edges with separating saws, cut to length and stacked.

The sheet produced, which is colored white, shows the following properties:

-	Thickness	:	3 mm
-	Surface gloss 1st side	:	128
30	(Measurement angle 20°)		
	2nd side	:	127
-	Light transmission	:	0%
-	Whiteness	:	110
-	Coloration	:	white, homogeneous

- Surface defects : none
(specks, bubbles,
orange peel)
- Charpy impact strength
- 5 a_k : no fracture
- Izod notched impact
strength a_k : 4.8 kJ/m²
- Cold shaping : good
- Crystallinity : 0%

10 Example 2

A colored sheet is produced analogously to Example 1, a polyethylene terephthalate which has the following properties being employed:

- SV (DCA) : 1100
- 15 IV (DCA) : 0.85 dl/g
- Density : 1.38 g/cm³
- Crystallinity : 44%
- Crystallite melting point T_m : 245°C
- Crystallization temperature
- 20 range T_c : 82°C to 245°C
- After-(cold-)crystall-
ization temperature T_{CN} : 152°C
- Polydispersity M_w/M_n : 2.02
- Glass transition temperature: 82°C

- 25 The titanium dioxide masterbatch is composed of 30% by weight of the titanium dioxide described under Example 1 and of 70% by weight of the polyethylene terephthalate of this Example.

- 30 The extrusion temperature is 280°C. The first calender roll has a temperature of 66°C and the subsequent rolls have a temperature of 60°C. The speed of the take-off and of the calender rolls is 2.9 m/minute.

The PET sheet produced, which is colored an opaque white, has the following properties:

- Thickness : 6 mm
- Surface gloss 1st side : 121
- 5 (Measurement angle 20°)
- 2nd side : 118
- Light transmission : 0%
- Whiteness : 123
- Coloration : white, homogeneous
- 10 - Surface defects : none
- (specks, bubbles, orange peel)
- Charpy impact strength
- a_n : no fracture
- 15 - Izod notched impact
- strength a_k : 5.1 kJ/m²
- Cold shaping : good
- Crystallinity : 0%

Example 3:

- 20 A colored sheet is produced analogously to Example 2. The extrusion temperature is 275°C. The first calender roll has a temperature of 57°C and the subsequent rolls have a temperature of 50°C. The speed of the take-off and of the calender rolls is 1.7 m/minute.

- 25 The PET sheet produced has the following profile of properties:

- Thickness : 10 mm
- Surface gloss 1st side : 116
- (Measurement angle 20°)
- 30 2nd side : 114
- Light transmission : 0%
- Whiteness : 132
- Coloration : white, homogeneous

- Surface defects : none
(specks, bubbles,
orange peel)
- Charpy impact strength
- 5 a_n : no fracture
- Izod notched impact
strength a_k : 5.3 kJ/m²
- Cold shaping : good
- Crystallinity : 0%

10 Example 4

A colored sheet is produced analogously to Example 3, a polyethylene terephthalate which has the following properties being employed:

- SV (DCA) : 1200
- 15 IV (DCA) : 0.91 dl/g
- Density : 1.37 g/cm³
- Crystallinity : 36%
- Crystallite melting point T_m : 242°C
- Crystallization temperature
- 20 range T_c : 82°C to 242°C
- After-(cold-)crystall-
- ization temperature T_{CN} : 157°C
- Polydispersity M_w/M_n : 2.2
- Glass transition temperature: 82°C

- 25 The titanium dioxide masterbatch is composed of 30% by weight of the titanium dioxide described under Example 1 and of 70% by weight of the polyethylene terephthalate polymer of this example.

- 30 The extrusion temperature is 274°C. The first calender roll has a temperature of 50°C and the subsequent rolls have a temperature of 45°C. The speed of the take-off and of the calender rolls is 1.2 m/minute.

The white colored PET sheet produced shows the following

profile of properties:

	-	Thickness	:	15 mm
	-	Surface gloss 1st side	:	112
		(Measurement angle 20°)		
5		2nd side	:	111
	-	Light transmission	:	0%
	-	Whiteness	:	138
	-	Coloration	:	white, homogeneous
	-	Surface defects	:	none
10		(specks, bubbles, orange peel)		
	-	Charpy impact strength		
		a_k	:	no fracture
	-	Izod notched impact		
15		strength a_k	:	5.4 kJ/m ²
	-	Cold shaping	:	good
	-	Crystallinity	:	0.4%

Example 5

20 A colored sheet is produced analogously to Example 2. 50% by weight of the polyethylene terephthalate polymer from Example 2 are mixed with 30% by weight of recycled material of this polyethylene terephthalate polymer and 20% by weight of the titanium dioxide masterbatch.

25 The colored PET sheet produced has the following profile of properties:

	-	Thickness	:	6 mm
	-	Surface gloss 1st side	:	119
		(Measurement angle 20°)		
		2nd side	:	118
30	-	Light transmission	:	0%
	-	Whiteness	:	125
	-	Coloration	:	white, homogeneous
	-	Surface defects	:	none
35		(specks, bubbles, orange peel)		

- Charpy impact strength
 - a_k : no fracture
- Izod notched impact strength a_k : 5.0 kJ/m²
- 5 - Cold shaping : good
- Crystallinity : 0%

Example 6

10 A colored sheet is produced analogously to Example 1. The plate is not white but is colored green. The 3 mm thick, green colored sheet comprises as the main constituent the polyethylene terephthalate polymer from Example 1 and 7% by weight of Pigment Green 17.

Pigment Green 17 is a chromium oxide (Cr₂O₃) from BASF (®Sicopalgrün 9996).

15 Like the titanium dioxide, the chromium oxide is added in the form of a masterbatch. The masterbatch is composed of 35% by weight of chromium oxide (®Sicopalgrün 9996) and 65% by weight of the polyethylene terephthalate polymer from Example 1.

20 Prior to extrusion, 80% by weight of the polyethylene terephthalate polymer from Example 1 are mixed with 20% by weight of the chromium oxide masterbatch, and the mixture is dried at 170°C for 5 hours.

25 Then a 3 mm thick, green colored sheet is prepared, as described in Example 1, which has the following properties:

- Thickness : 3 mm
- Surface gloss 1st side : 130
(Measurement angle 20°)
- 30 2nd side : 129
- Light transmission : 0.5%
- Coloration : green, homogeneous

- Surface defects : none
(specks, bubbles,
orange peel)
- Charpy impact strength
- 5 a_2 : no fracture
- Izod notched impact
strength a_k : 4.6 kJ/m²
- Cold shaping : good
- Crystallinity : 0%

10 Example 7

A colored sheet is produced analogously to Example 2. The sheet comprises 3% by weight of titanium dioxide and 3.5% by weight of chromium oxide.

15 The titanium dioxide masterbatch is composed of 30% by weight of the titanium dioxide described under Example 1 and of 70% by weight of the polyethylene terephthalate polymer from Example 2.

20 The chromium oxide masterbatch is composed of 35% by weight of the chromium oxide described under Example 6 (Sicopalgrün 9996) and of 65% by weight of the polyethylene terephthalate polymer from Example 2.

25 Prior to extrusion, 80% by weight of the polyethylene terephthalate polymer from Example 2 are mixed with 10% by weight of the titanium dioxide masterbatch, and 10% by weight of the chromium oxide masterbatch and the mixture is dried at 170°C for 5 hours.

Then a 6 mm thick sheet is prepared, as described in Example 2, which has the following properties:

- Thickness : 6 mm
- 30 - Surface gloss 1st side : 125
(Measurement angle 20°)
- 2nd side : 125
- Light transmission : 0%

	-	Coloration	:	opaque light green, homogeneous
	-	Surface defects (specks, bubbles, orange peel)	:	none
5	-	Charpy impact strength a_n	:	no fracture
	-	Izod notched impact strength a_k	:	5.3 kJ/m ²
10	-	Cold shaping	:	good
	-	Crystallinity	:	0%

Comparison Example 1

A colored sheet is produced analogously to Example 1. The polyethylene terephthalate employed has a standard viscosity SV (DCA) of 760, which corresponds to an intrinsic viscosity IV (DCA) of 0.62 dl/g. The other properties are identical to the properties of the polyethylene terephthalate from Example 1 in the context of measurement accuracy. The titanium dioxide masterbatch, the process parameters and the temperature are chosen as in Example 1. As a result of the low viscosity, no sheet production is possible. The stability of the melt is inadequate, so that the melt collapses before cooling on the calender rolls.

25 Comparison Example 2:

A colored sheet is produced analogously to Example 2, the polyethylene terephthalate from Example 2 and the titanium dioxide masterbatch from Example 2 also being employed. The first calender roll has a temperature of 83°C and the subsequent rolls each have a temperature of 77°C.

The gloss is significantly reduced. The sheet shows surface defects and structures. Optical properties are unacceptable for a colored application.

The sheet produced has the following profile of properties:

	-	Thickness	:	6 mm
	-	Surface gloss 1st side	:	85
5				(cloudy and clear spots)
		(Measurement angle 20°)		
		2nd side	:	82
				(cloudy and clear spots)
	-	Light transmission	:	0%
10	-	Coloration	:	appears inhomogeneous, as the surface shows significant structures, bubbles and cracks
	-	Surface defects	:	appears inhomogeneous, as the surface shows significant structures bubbles and cracks
15				(specks, bubbles, orange peel)
20	-	Charpy impact strength		
		a_n	:	no fracture
	-	Izod notched impact strength a_k	:	5.1 kJ/m ²
	-	Cold shaping	:	good
25	-	Crystallinity	:	about 9%

Example 8:

A 3 mm thick, UV-stabilized, white colored, amorphous sheet which comprises, as the main constituent, the polyethylene terephthalate according to Example 1 and 6% by weight of titanium dioxide and 1.0% by weight of the UV stabilizer 2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol (@Tinuvin 1577 from Ciba-Geigy) is produced analogously to Example 1.

Tinuvin 1577 has a melting point of 149°C and is heat-stable up to about 330°C.

1% by weight of the UV stabilizer Tinuvin is incorporated into the polyethylene terephthalate directly by the producer of the raw material.

5 Before the extrusion, 80% by weight of the polyethylene terephthalate treated with 1.0% by weight of Tinuvin 1577 and 20% by weight of the titanium dioxide masterbatch are dried in a dryer at 170°C for 5 hours.

The white colored sheet produced shows the same properties as the sheet according to Example 1.

10 After weathering for in each case 1000 hours per side with [lacuna] Atlas Ci 65 Weather Ometer, the PET sheet shows the following properties:

- Thickness : 3 mm
- Surface gloss 1st side : 125
- 15 (Measurement angle 20°)
- 2nd side : 123
- Light transmission : 0%
- Whiteness : 108%
- Coloration : white, homogeneous
- 20 - Surface defects : none
- (cracks, embrittlement)
- Charpy impact strength
- a_n : no fracture
- Izod notched impact
- 25 strength a_k : 4.6 kJ/m²
- Cold shaping : good
- Crystallinity : 0%

Example 9

30 A colored sheet UV-stabilized using 1% Tinuvin 1577 is produced analogously to Example 8, the polyethylene terephthalate according to Example 2 being employed.

The titanium dioxide masterbatch is composed of 30% by weight of the titanium dioxide described under Example 1

and of 70% by weight of the polyethylene terephthalate of this Example.

The extrusion temperature is 280°C. The first calender roll has a temperature of 66°C and the subsequent rolls
5 have a temperature of 60°C. The speed of the take-off and of the calender rolls is 2.9 m/minute.

The process used here corresponds to that according to Example 2. The sheet produced, which is colored an opaque white, has the same properties as the sheet according to
10 Example 2.

After weathering for in each case 1000 hours per side with [lacuna] Atlas Ci 65 Weather Ometer, the PET sheet has the following properties:

- | | | | | |
|----|---|-------------------------|---|-----------------------|
| | - | Thickness | : | 6 mm |
| 15 | - | Surface gloss 1st side | : | 118 |
| | | (Measurement angle 20°) | | |
| | | 2nd side | : | 117 |
| | - | Light transmission | : | 0% |
| | - | Whiteness | : | 121% |
| 20 | - | Coloration | : | white, homogeneous |
| | - | Surface defects | : | none |
| | | (cracks, embrittlement) | | |
| | - | Charpy impact strength | | |
| | | a_n | : | no fracture |
| 25 | - | Izod notched impact | | |
| | | strength a_k | : | 5.0 kJ/m ² |
| | - | Cold shaping | : | good |
| | - | Crystallinity | : | 0% |

Example 10

30 A colored sheet UV-stabilized using 1.0% by weight of Tinuvin 1577 is produced analogously to Example 9. The extrusion temperature is 275°C. The first calender roll has a temperature of 57°C and the subsequent rolls have a temperature of 50°C. The speed of the take-off and of

the calender rolls is 1.7 m/minute.

The process employed here corresponds to the process according to Example 3. The PET sheet produced has the same profile of properties as the sheet according to
5 Example 3.

After weathering for in each case 1000 hours per side with [lacuna] Atlas Ci 65 Weather Ometer, the PET sheet has the following properties:

	-	Thickness	:	10 mm
10	-	Surface gloss 1st side	:	115
		(Measurement angle 20°)		
		2nd side	:	112
	-	Light transmission	:	0%
	-	Whiteness	:	128%
15	-	Coloration	:	white, homogeneous
	-	Surface defects	:	none
		(cracks, embrittlement)		
	-	Charpy impact strength		
		a _n	:	no fracture
20	-	Izod notched impact		
		strength a _k	:	5.2 kJ/m ²
	-	Cold shaping	:	good
	-	Crystallinity	:	0%

Example 11

25 A colored sheet UV-stabilized using 1% by weight of Tinuvin 1577 is produced analogously to Example 10, the polyethylene terephthalate described in Example 4 being employed.

30 The titanium dioxide masterbatch is composed of 30% by weight of the titanium dioxide described under Example 1 and of 70% by weight of the polyethylene terephthalate of this example.

The extrusion temperature is 274°C. The first calender

roll has a temperature of 50°C and the subsequent rolls have a temperature of 45°C. The speed of the take-off and of the calender rolls is 1.2 m/minute.

5 The process used here corresponds to the process according to Example 4. The white colored PET sheet produced shows the same profile of properties as the sheet according to Example 4.

10 After weathering for in each case 1000 hours per side with [lacuna] Atlas Ci 65 Weather Ometer, the PET sheet has the following properties:

- Thickness : 15 mm
- Surface gloss 1st side : 110
(Measurement angle 20°)
- 2nd side : 109
- 15 - Light transmission : 0%
- Whiteness : 134%
- Coloration : white, homogeneous
- Surface defects : none
(cracks, embrittlement)
- 20 - Charpy impact strength
- a_n : no fracture
- Izod notched impact strength a_k : 5.2 kJ/m²
- Cold shaping : good
- 25 - Crystallinity : 0.4%

Example 12

A colored sheet UV-stabilized using 1.0% by weight of ®Tinuvin 1577 is produced analogously to Example 9. 50% by weight of the polyethylene terephthalate from
30 Example 2 are mixed with 30% by weight of recycled material of this polyethylene terephthalate and 20% by weight of the titanium dioxide masterbatch.

The process employed here corresponds to the process according to Example 5. The colored PET sheet produced

has the same profile of properties as the sheet according to Example 5.

- After weathering for in each case 1000 hours per side with [lacuna] Atlas Ci 65 Weather Ometer, the PET sheet
- 5 has the following properties:
- Thickness : 6 mm
 - Surface gloss 1st side : 116
(Measurement angle 20°)
 - 2nd side : 116
 - 10 - Light transmission : 0%
 - Whiteness : 122%
 - Coloration : white, homogeneous
 - Surface defects : none
(cracks, embrittlement)
 - 15 - Charpy impact strength
 - a_n : no fracture
 - Izod notched impact
 - strength a_k : 4.7 kJ/m²
 - Cold shaping : good
 - 20 - Crystallinity : 0%

Example 13

A white colored sheet is produced analogously to Example 9. 0.8% by weight of the UV stabilizer 2,2'-methylene-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-

25 tetramethylbutyl)-phenol ([®]Tinuvin 360 from Ciba-Geigy), based on the weight of the polymer, is employed as the UV stabilizer.

Tinuvin 360 has a melting point of 195°C and is heat-stable up to about 350°C.

30 As in Example 8, 0.8% by weight of the UV stabilizer Tinuvin 360 is incorporated into the polyethylene terephthalate directly by the producer of the raw materials.

The UV-stabilized sheet produced has the following properties:

	-	Thickness	:	6 mm
	-	Surface gloss 1st side	:	123
5		(Measurement angle 20°)		
		2nd side	:	122
	-	Light transmission	:	0%
	-	Whiteness	:	128
	-	Coloration	:	white, homogeneous
10	-	Surface defects	:	none
		(specks, bubbles, orange peel)		
	-	Charpy impact strength		
		a_n	:	no fracture
15	-	Izod notched impact strength a_k	:	5.2 kJ/m ²
	-	Cold shaping	:	good
	-	Crystallinity	:	0%

After weathering for in each case 1000 hours per side with the Atlas Ci 65 Weather Ometer, the PET sheet has the following properties:

	-	Thickness	:	6 mm
	-	Surface gloss 1st side	:	118
		(Measurement angle 20°)		
25		2nd side	:	117
	-	Light transmission	:	0%
	-	Whiteness	:	123%
	-	Coloration	:	white, homogeneous
	-	Surface defects	:	none
30		(cracks, embrittlement)		
	-	Charpy impact strength		
		a_n	:	no fracture
	-	Izod notched impact strength a_k	:	5.0 kJ/m ²
35	-	Cold shaping	:	good
	-	Crystallinity	:	0%

Comparison Example 3

A white colored, UV-stabilized sheet is produced analogously to Example 8. The polyethylene terephthalate employed has a standard viscosity SV (DCA) of 760, which
5 corresponds to an intrinsic viscosity IV (DCA) of 0.62 dl/g. The other properties are identical to the properties of the polyethylene terephthalate from Example 1 in the context of measurement accuracy. The
10 titanium dioxide masterbatch, the process parameters and the temperature are chosen as in Example 1. As a result of the low viscosity, no sheet production is possible. The stability of the melt is inadequate, so that the melt collapses before cooling on the calender rolls.

Comparison Example 4

15 The sheet which was obtained according to Example 1 and corresponds to the sheet according to Example 8, but comprises no UV stabilizer, is exposed to weathering.

After weathering for in each case 1000 hours per side with [lacuna] Atlas Ci 65 Weather Ometer, the PET sheet
20 has the following properties:

- Thickness : 3 mm
- Surface gloss 1st side : 88
(Measurement angle 20°)
- 25 - 2nd side : 86
- Light transmission : 0%
- Whiteness : 81%
- Coloration : whitish-yellow
- Surface defects : surface is dull and
(cracks, embrittlement) shows significant
30 yellowing
- Charpy impact strength
a_n : complete fracture
at 44.2 kJ/m²
- Izod notched impact
35 strength a_k : 1.6 kJ/m²

- Cold shaping : crack formation
- Crystallinity : 0%

Considered visually, the sheet shows a significant yellowing.

5 Example 14

A 3 mm thick, white colored, amorphous sheet which comprises, as the main constituent, polyethylene terephthalate and 6% by weight of titanium dioxide is produced.

- 10 The titanium dioxide is of the rutile type and is coated with an inorganic coating of Al_2O_3 and with an organic coating of polydimethylsiloxane. The titanium dioxide has a mean particle diameter of $0.2 \mu\text{m}$.
- 15 The polyethylene terephthalate from which the colored sheet is produced has a standard viscosity SV (DCA) of 3490, which corresponds to an intrinsic viscosity IV (DCA) of 2.45 dl/g. The moisture content is $< 0.2\%$ and the density (DIN 53479) is 1.35 g/cm^3 . The crystallinity
- 20 is 19%, the crystallite melting point according to DSC measurements being 243°C . The crystallization temperature range T_c is between 82°C and 243°C . The polydispersity M_w/M_n of the polyethylene terephthalate is 4.3, M_w being 225,070 g/mol and M_n being 52,400 g/mol. The glass
- 25 transition temperature is 83°C .

- The titanium dioxide is added in the form of a masterbatch. The masterbatch is composed of 30% by weight of the titanium dioxide described as the active compound component and 70% by weight of the polyethylene terephthalate described as the carrier material.
- 30

Before the extrusion, 80% by weight of the polyethylene terephthalate and 20% by weight of the titanium dioxide masterbatch are dried in a dryer at 170°C for 5 hours,

and are then extruded in a single-screw extruder at an extrusion temperature of 286°C through a slot die onto a polishing calender, the rolls of which are arranged S-shaped, and polished to a sheet 3 mm thick. The first
5 calender roll has a temperature of 73°C and the subsequent rolls each have a temperature of 67°C. The speed of the take-off and of the calender rolls is 6.5 m/minute.

After the after-cooling, the white, 3 mm thick PET sheet
10 is trimmed at the edges with separating saws, cut to length and stacked.

The white sheet produced, which is colored shows the following properties:

	-	Thickness	:	3 mm
15	-	Surface gloss 1st side	:	131
		(Measurement angle 20°)		
		2nd side	:	129
	-	Light transmission	:	0%
	-	Whiteness	:	112
20	-	Coloration	:	white, homogeneous
	-	Surface defects	:	none
		(specks, bubbles, orange peel and the like)		
	-	Charpy impact strength		
25		a _n	:	no fracture
	-	Izod notched impact strength a _k	:	4.8 kJ/m ²
	-	Cold shaping	:	good
	-	Crystallinity	:	0%

30 Example 15

A colored sheet is produced analogously to Example 14, a polyethylene terephthalate which has the following properties being employed:

	SV (DCA)	:	2717
35	IV (DCA)	:	1.9 dl/g

	Density	:	1.38 g/cm ³
	Crystallinity	:	44%
	Crystallite melting point T _m	:	245°C
	Crystallization temperature		
5	range T _c	:	82°C to 245°C
	M _w	:	175,640 g/mol
	M _n	:	49,580 g/mol
	Polydispersity M _w /M _n	:	2.02
	Glass transition temperature:		82°C
10	The titanium dioxide masterbatch is composed of 30% by weight of the titanium dioxide described under Example 15 and of 70% by weight of the polyethylene terephthalate of this Example.		
15	The extrusion temperature is 280°C. The first calender roll has a temperature of 66°C and the subsequent rolls have a temperature of 60°C. The speed of the take-off and of the calender rolls is 2.9 m/minute.		
	The PET sheet produced, which is colored an opaque white, has the following properties:		
20	- Thickness	:	6 mm
	- Surface gloss 1st side	:	124
	(Measurement angle 20°)		
	2nd side	:	121
	- Light transmission	:	0%
25	- Whiteness	:	125
	- Coloration	:	white, homogeneous
	- Surface defects	:	none
	(specks, bubbles, orange peel and the like)		
30	- Charpy impact strength		
	a _n	:	no fracture
	- Izod notched impact strength a _k	:	5.1 kJ/m ²
	- Cold shaping	:	good
35	- Crystallinity	:	0%

Example 16

A colored sheet is produced analogously to Example 15. The extrusion temperature is 275°C. The first calender roll has a temperature of 57°C and the subsequent rolls have a temperature of 50°C. The speed of the take-off and of the calender rolls is 1.7 m/minute.

The PET sheet produced has the following profile of properties:

	-	Thickness	:	10 mm
10	-	Surface gloss 1st side	:	118
		(Measurement angle 20°)		
		2nd side	:	115
	-	Light transmission	:	0%
	-	Whiteness	:	134
15	-	Coloration	:	white, homogeneous
	-	Surface defects	:	none
		(specks, bubbles, orange peel and the like)		
	-	Charpy impact strength		
20		a_n	:	no fracture
	-	Izod notched impact strength a_k	:	5.3 kJ/m ²
	-	Cold shaping	:	good
	-	Crystallinity	:	0%

25 Example 17

A colored sheet is produced analogously to Example 16, a polyethylene terephthalate which has the following properties being employed:

	SV (DCA)	:	3173
30	IV (DCA)	:	2.23 dl/g
	Density	:	1.34 g/cm ³
	Crystallinity	:	12%
	Crystallite melting point T_m	:	240°C

Crystallization temperature

	range T_c	:	82°C to 240°C
	M_w	:	204,660 g/mol
	M_n	:	55,952 g/mol
5	Polydispersity M_w/M_n	:	3.66
	Glass transition temperature:	:	82°C

10 The titanium dioxide masterbatch is composed of 30% by weight of the titanium dioxide described under Example 14 and of 70% by weight of the polyethylene terephthalate of this example.

The extrusion temperature is 274°C. The first calender roll has a temperature of 50°C and the subsequent rolls have a temperature of 45°C. The speed of the take-off and of the calender rolls is 1.2 m/minute.

15 The white colored PET sheet produced shows the following profile of properties:

	- Thickness	:	15 mm
	- Surface gloss 1st side	:	115
	(Measurement angle 20°)		
20	2nd side	:	112
	- Light transmission	:	0%
	- Whiteness	:	141
	- Coloration	:	white, homogeneous
	- Surface defects	:	none
25	(specks, bubbles, orange peel and the like)		
	- Charpy impact strength		
	a_1	:	no fracture
	- Izod notched impact		
30	strength a_1	:	5.4 kJ/m ²
	- Cold shaping	:	good
	- Crystallinity	:	0%

Example 18

A colored sheet is produced analogously to Example 15. 50% by weight of the polyethylene terephthalate from Example 15 are mixed with 30% by weight of recycled material from this polyethylene terephthalate and 20% by weight of the titanium dioxide masterbatch.

The colored PET sheet produced has the following profile of properties:

	-	Thickness	:	6 mm
10	-	Surface gloss 1st side	:	121
		(Measurement angle 20°)		
		2nd side	:	120
	-	Light transmission	:	0%
	-	Whiteness	:	127
15	-	Coloration	:	white, homogeneous
	-	Surface defects	:	none
		(specks, bubbles, orange peel and the like)		
	-	Charpy impact strength		
20		a _n	:	no fracture
	-	Izod notched impact strength a _k	:	5.0 kJ/m ²
	-	Cold shaping	:	good
	-	Crystallinity	:	0%

25 Example 19

A colored sheet is produced analogously to Example 14. The sheet is not white, but is colored green. The 3 mm thick, green colored sheet comprises as the main constituent the polyethylene terephthalate from Example 14 and 7% by weight of Pigment Green 17.

Pigment Green 17 is a chromium oxide (Cr₂O₃) from BASF (®Sicopalgrün 9996).

Like the titanium dioxide, the chromium oxide is added in

the form of a masterbatch. The masterbatch is composed of 35% by weight of chromium oxide (®Sicopalgrün 9996) and 65% by weight of the polyethylene terephthalate from Example 14.

- 5 Prior to extrusion, 80% by weight of the polyethylene terephthalate from Example 14 are mixed with 20% by weight of chromium oxide masterbatch and the mixture is dried at 170°C for 5 hours.
- Then a 3 mm thick, green colored sheet is prepared as described in Example 14, which has the following properties:
- 10

	-	Thickness	:	3 mm
	-	Surface gloss 1st side	:	128
		(Measurement angle 20°)		
15		2nd side	:	126
	-	Light transmission	:	0.2%
	-	Coloration	:	green, homogeneous
	-	Surface defects	:	none
		(specks, bubbles,		
20		orange peel and the like)		
	-	Charpy impact strength		
		a _n	:	no fracture
	-	Izod notched impact		
		strength a _k	:	4.6 kJ/m ²
25	-	Cold shaping	:	good
	-	Crystallinity	:	0%

Example 20

- A colored sheet is produced analogously to Example 15. The sheet contains 3% by weight of titanium dioxide and 3.5% by weight of chromium oxide.
- 30

The titanium dioxide masterbatch is composed of 30% by weight of the titanium dioxide described under Example 14 and of 70% by weight of the polyethylene terephthalate from Example 15.

The chromium oxide masterbatch is composed of 35% by weight of the chromium oxide described under Example 19 (Sicopalgrün 9996) and of 65% by weight of the polyethylene terephthalate from Example 15.

- 5 Prior to extrusion, 80% by weight of the polyethylene terephthalate from Example 15 are mixed with 10% by weight of titanium dioxide masterbatch and 10% of chromium oxide masterbatch and the mixture is dried at 170°C for 5 hours.
- 10 Then a 6 mm thick sheet is prepared as described in Example 15, which has the following profile of properties:
- | | | | |
|----|--|---|------------------------------------|
| - | Thickness | : | 6 mm |
| - | Surface gloss 1st side | : | 126 |
| 15 | (Measurement angle 20°) | | |
| | 2nd side | : | 124 |
| - | Light transmission | : | 0% |
| - | Coloration | : | opaque light green,
homogeneous |
| 20 | Surface defects | : | none |
| | (specks, bubbles,
orange peel and the like) | | |
| - | Charpy impact strength | | |
| | a_n | : | no fracture |
| 25 | Izod notched impact | | |
| | strength a_k | : | 5.3 kJ/m ² |
| - | Cold shaping | : | good |
| - | Crystallinity | : | 0% |

Example 21

- 30 A 3 mm thick, colored, amorphous sheet which comprises, as the main constituent, the polyethylene terephthalate and the titanium dioxide from Example 14 and 1.0% by weight of the UV stabilizer 2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol (®Tinuvin 1577 from
- 35 Ciba-Geigy) is produced analogously to Example 14.

Tinuvin 1577 has a melting point of 149°C and is heat-stable up to about 330°C.

1.0% by weight of the UV stabilizer is incorporated into the polyethylene terephthalate directly by the producer
5 of the raw materials.

The drying, extrusion and process parameters are chosen as in Example 14.

The sheet produced, which is colored white, shows the following properties:

10	-	Thickness	:	3 mm
	-	Surface gloss 1st side	:	130
		(Measurement angle 20°)		
		2nd side	:	129
	-	Light transmission	:	0%
15	-	Whiteness	:	114
	-	Coloration	:	white, homogeneous
	-	Surface defects	:	none
		(specks, bubbles, orange peel and the like)		
20	-	Charpy impact strength		
		a _n	:	no fracture
	-	Izod notched impact strength a _k	:	4.8 kJ/m ²
	-	Cold shaping	:	good
25	-	Crystallinity	:	0%

After weathering for in each case 1000 hours per side with the Atlas Ci 65 Weather Ometer, the PET sheet has the following properties:

	-	Thickness	:	3 mm
30	-	Surface gloss 1st side	:	126
		(Measurement angle 20°)		
		2nd side	:	125
	-	Light transmission	:	0%
	-	Whiteness	:	110
35	-	Coloration	:	white, homogeneous

- Surface defects : none
(cracks, embrittlement)
- Charpy impact strength
a_n : no fracture
- 5 - Izod notched impact
strength a_k : 4.6 kJ/m²
- Cold shaping : good
- Crystallinity : 0%

Example 22

- 10 A 3 mm thick, colored, amorphous sheet is produced analogously to Example 21. The UV stabilizer 2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)-oxyphenol (®Tinuvin 1577) is metered in in the form of a masterbatch. The masterbatch is composed of 5% by weight
15 of ®Tinuvin 1577 as the active compound component and 95% by weight of the polyethylene terephthalate from Example 14.

- Before the extrusion, 60% by weight of the polyethylene terephthalate and 20% by weight of the titanium dioxide
20 masterbatch from Example 14 are dried with 20% by weight of the masterbatch at 170°C for 5 hours. The extrusion and sheet production are carried out analogously to Example 14.

- 25 The white colored sheet produced shows the following properties:

- Thickness : 3 mm
- Surface gloss 1st side : 129
(Measurement angle 20°)
- 2nd side : 128
- 30 - Light transmission : 0%
- Whiteness : 112
- Coloration : white, homogeneous
- Surface defects : none
(specks, bubbles,

orange peel and the like)

- Charpy impact strength
 - a_n : no fracture
- Izod notched impact strength a_k : 4.6 kJ/m²
- Cold shaping : good
- Crystallinity : 0%

After weathering for in each case 1000 hours per side with the Atlas Ci 65 Weather Ometer, the PET sheet has the following properties:

- Thickness : 3 mm
- Surface gloss 1st side : 126
(Measurement angle 20°)
- 2nd side : 124
- Light transmission : 0%
- Whiteness : 109
- Coloration : white, homogeneous
- Surface defects : none
(cracks, embrittlement)
- Charpy impact strength
 - a_n : no fracture
- Izod notched impact strength a_k : 4.3 kJ/m²
- Cold shaping : good
- Crystallinity : 0%



Patent Claims

**THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED**

1. A colored, amorphous sheet having a thickness in the range from 1 to 20 mm, which comprises, as the main constituent, a crystallizable thermoplastic and at least one colorant selected from an organic and inorganic pigment.
5
2. A sheet as claimed in claim 1, wherein the concentration of the pigment is in the range from 0.5 to 30% by weight, based on the weight of the crystallizable thermoplastic.
10
3. A sheet as claimed in claim 1 or 2, wherein the sheet additionally comprises a soluble dye.
4. A sheet as claimed in claim 3, wherein the concentration of the soluble dye is in the range from 0.001 to 20% by weight, based on the weight of the crystallizable thermoplastic.
15
5. A sheet as claimed in claim 3 or 4, wherein the soluble dye is a fat- and aromatics-soluble azo or anthraquinone dye.
- 20 6. A sheet as claimed in one of the preceding claims, wherein the surface gloss, measured in accordance with DIN 67530 (measurement angle 20°) is greater than 90.
- 25 7. A sheet as claimed in at least one of the preceding claims, wherein the light transmission, measured in accordance with ASTM D 1003, is less than 5%.
- 30 8. A sheet as claimed in one of the preceding claims, wherein the crystallizable thermoplastic employed has a standard viscosity SV (DCA), measured in dichloroacetic acid in accordance with DIN 53728, which is in the range from 800 to 6000.

This Sheet Has Been Replaced





* C L M S *

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

- 5
9. A sheet as claimed in claim 8, wherein the crystallizable thermoplastic employed has a standard viscosity SV (DCA), measured in dichloroacetic acid in accordance with DIN 53728, which is in the range from 950 to 5000.
- 10
10. A sheet as claimed in one of the preceding claims, which has a degree of crystallinity of less than 5%.
- 10
11. A sheet as claimed in one of the preceding claims, wherein the crystallizable thermoplastic is chosen from polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate (PBT), a cycloolefin polymer and a cycloolefin copolymer.
- 15
12. A sheet as claimed in claim 11, wherein polyethylene terephthalate is used as the crystallizable thermoplastic.
- 20
13. A sheet as claimed in claim 12, wherein the polyethylene terephthalate comprises polyethylene terephthalate recycled material.
- 20
14. A sheet as claimed in claim 12 or 13, wherein no fracture occurs during measurement of the Charpy impact strength a_k , measured in accordance with ISO 179/1D.
- 25
15. A sheet as claimed in one of claims 12 to 14, wherein the Izod notched impact strength a_k , measured in accordance with ISO 180/1A, is in the range from 2.0 to 8.0 kJ/m².
- 30
16. A sheet as claimed in one of claims 12 to 15, wherein the polyethylene terephthalate has a crystallite melting point, measured by DSC at a heating-up rate of 10°C/minute, in the range from 220° to 280°C.

This Sheet Has Been Replaced





17. A sheet as claimed in one of claims 12 to 16,
wherein the polyethylene terephthalate has a
crystallization temperature, measured by DSC with a
heating-up rate of 10°/minute, in the range from 75°
to 280°C.
18. A sheet as claimed in one of claims 12 to 17,
wherein the polyethylene terephthalate employed has
a crystallinity in the range from 5 to 65%.
19. A sheet as claimed in one of the preceding claims,
which additionally comprises a UV stabilizer.
20. A sheet as claimed in claim 19, wherein the concen-
tration of the UV stabilizer is in the range from
0.01 to 5% by weight, based on the weight of the
crystallizable thermoplastic.
21. A sheet as claimed in claim 19 or 20, wherein at
least one UV stabilizer chosen from 2-hydroxybenzo-
triazoles and triazines is used.
22. A sheet as claimed in claim 21, wherein at least one
UV stabilizer chosen from 2-(4,6-diphenyl-1,3,5-
triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol and 2,2'-
methylene-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-
tetramethylbutyl)-phenol is used.
23. A process for the production of an amorphous,
colored sheet as claimed in one of the preceding
claims, which comprises the following steps: melting
of the crystallizable thermoplastic together with
the colorant in an extruder, shaping of the melt
through a die and subsequent sizing, polishing and
cooling with at least two rolls in the polishing
stack, before the sheet is cut to size, the first
roll of the polishing stack having a temperature in
the range from 50°C to 80°C.





THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

- 53 -

24. The process as claimed in claim 23, wherein the crystallizable thermoplastic is dried before being melted.
- 5 25. The process as claimed in claim 23 or 24, wherein the UV stabilizer is melted in the extruder together with the colorant and the thermoplastic.
- 10 26. The process as claimed in one of claims 23 to 25, wherein the addition of the colorant and/or of the UV stabilizer is carried out via masterbatch technology.
27. The process as claimed in one of claims 23 to 26, wherein PET is used as the crystallizable thermoplastic.
- 15 28. The process as claimed in claim 27, wherein the PET is dried at 160 to 180°C for 4 to 6 hours before being melted.
29. The process as claimed in claim 27 or 28, wherein the temperature of the PET melt is in the range from 250 to 320°C.
- 20 30. The use of a colored, amorphous sheet as claimed in one of claims 1 to 22 for interior applications and in exhibition construction.
31. The use outdoors of the sheets treated with a UV stabilizer as claimed in one of claims 19 to 22.

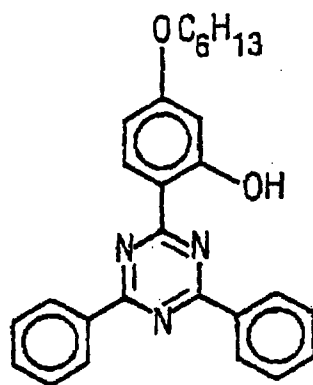
This Sheet Has Been Replaced



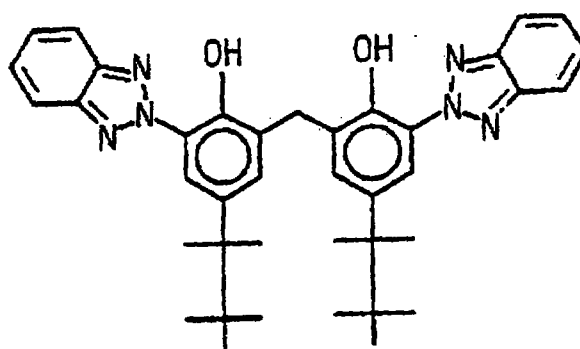
**Abstract:**

Amorphous, colored sheet of a crystallizable thermoplastic

The invention relates to an amorphous, colored sheet having a thickness in the range from 1 to 20 mm, which comprises, as the main constituent, a crystallizable thermoplastic and at least one organic and/or inorganic colorant, to a process for its production and to its use. The sheet according to the invention can moreover comprise a UV stabilizer.

Fig. 1a.

2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol

Fig. 1b

2,2'-methylene-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol

Fig. 2

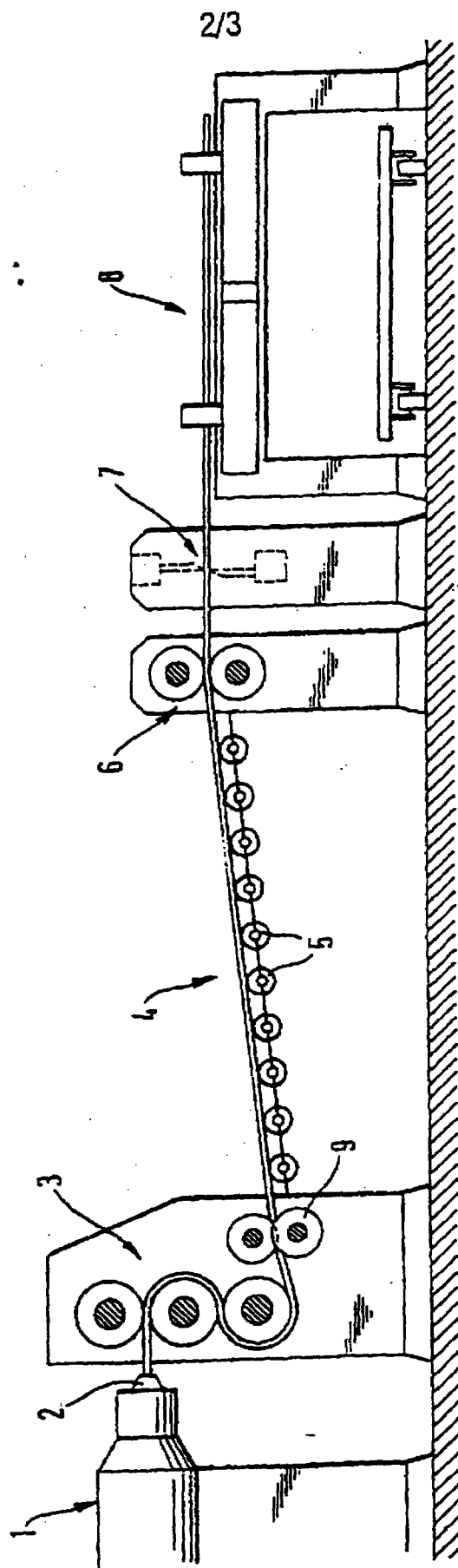
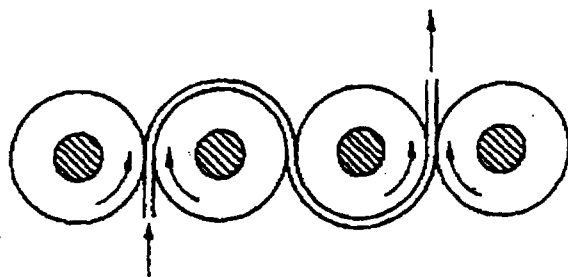
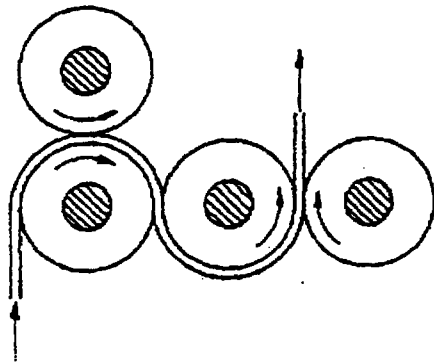


Fig. 3a



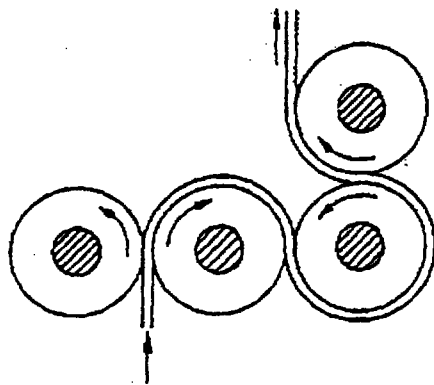
I-CALENDER

Fig. 3b



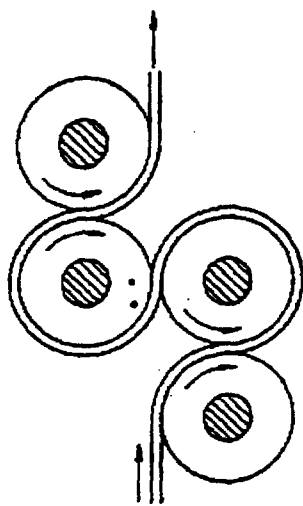
F-CALENDER

Fig. 3c



L-CALENDER

Fig. 3d



S-CALENDER

3/3

Fig. 3



THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

Patent Claims

1. A colored, amorphous sheet having a thickness in the range from 1 to 20 mm, which comprises, as the main constituent, a crystallizable thermoplastic and at least one colorant selected from an organic and inorganic pigment, the concentration of the pigment being in the range from 0.5 to 30% by weight, based on the weight of the crystallizable thermoplastic.
2. A sheet as claimed in claim 1, wherein the sheet additionally comprises a soluble dye.
3. A sheet as claimed in claim 2, wherein the concentration of the soluble dye is in the range from 0.001 to 20% by weight, based on the weight of the crystallizable thermoplastic.
4. A sheet as claimed in claim 2 or 3, wherein the soluble dye is a fat- and aromatics-soluble azo or anthraquinone dye.
5. A sheet as claimed in one of the preceding claims, wherein the surface gloss, measured in accordance with DIN 67530 (measurement angle 20°) is greater than 90.
6. A sheet as claimed in at least one of the preceding claims, wherein the light transmission, measured in accordance with ASTM D 1003, is less than 5%.
8. A sheet as claimed in one of the preceding claims,

AMENDED SHEET

This Sheet Has Been Replaced





- 50 -

Patent Claims

REPLACEMENT SHEETS		SG
☐ Description	: paged to paged	
☒ Claim(s)	: paged 50 to paged 53	
☐ Drawing(s)	: paged to paged	
☐ Abstract	: paged to paged	
DATE OF RECEIPT		09 MAY 1998

1. A colored, amorphous sheet having a thickness in the range from 1 to 20 mm, which comprises, as the main constituent, a crystallizable thermoplastic and at least one colorant selected from an organic and inorganic pigment, the concentration of the pigment being in the range from 0.5 to 30% by weight, based on the weight of the crystallizable thermoplastic.
2. A sheet as claimed in claim 1, wherein the sheet additionally comprises a soluble dye.
3. A sheet as claimed in claim 2, wherein the concentration of the soluble dye is in the range from 0.001 to 20% by weight, based on the weight of the crystallizable thermoplastic.
4. A sheet as claimed in claim 2 or 3, wherein the soluble dye is a fat- and aromatics-soluble azo or anthraquinone dye.
5. A sheet as claimed in one of the preceding claims, wherein the surface gloss, measured in accordance with DIN 67530 (measurement angle 20°) is greater than 90.
6. A sheet as claimed in at least one of the preceding claims, wherein the light transmission, measured in accordance with ASTM D 1003, is less than 5%.
7. A sheet as claimed in one of the preceding claims, wherein the crystallizable thermoplastic employed has a standard viscosity SV (DCA), measured in dichloroacetic acid in accordance with DIN 53728, which is in the range from 800 to 6000.

This is the replacement sheet

Date: 09 MAY 1998



8. A sheet as claimed in claim 8, wherein the crystallizable thermoplastic employed has a standard viscosity SV (DCA), measured in dichloroacetic acid in accordance with DIN 53728, which is in the range from 950 to 5000.
9. A sheet as claimed in one of the preceding claims, which has a degree of crystallinity of less than 5%.
10. A sheet as claimed in one of the preceding claims, wherein the crystallizable thermoplastic is chosen from polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate (PBT), a cycloolefin polymer and a cycloolefin copolymer.
11. A sheet as claimed in claim 11, wherein polyethylene terephthalate is used as the crystallizable thermoplastic.
12. A sheet as claimed in claim 12, wherein the polyethylene terephthalate comprises polyethylene terephthalate recycled material.
13. A sheet as claimed in claim 12 or 13, wherein no fracture occurs during measurement of the Charpy impact strength a_k , measured in accordance with ISO 179/1D.
14. A sheet as claimed in one of claims 12 to 14, wherein the Izod notched impact strength a_k , measured in accordance with ISO 180/1A, is in the range from 2.0 to 8.0 kJ/m².
15. A sheet as claimed in one of claims 12 to 15, wherein the polyethylene terephthalate has a crystallite melting point, measured by DSC at a heating-up rate of 10°C/minute, in the range from 220° to 280°C.

This is the replacement sheet

Date: 09 MAY 1998



16. A sheet as claimed in one of claims 12 to 16,
wherein the polyethylene terephthalate has a
crystallization temperature, measured by DSC with a
heating-up rate of 10°/minute, in the range from 75°
to 280°C.
17. A sheet as claimed in one of claims 12 to 17,
wherein the polyethylene terephthalate employed has
a crystallinity in the range from 5 to 65%.
18. A sheet as claimed in one of the preceding claims,
which additionally comprises a UV stabilizer.
19. A sheet as claimed in claim 19, wherein the concen-
tration of the UV stabilizer is in the range from
0.01 to 5% by weight, based on the weight of the
crystallizable thermoplastic.
20. A sheet as claimed in claim 19 or 20, wherein at
least one UV stabilizer chosen from 2-hydroxybenzo-
triazoles and triazines is used.
21. A sheet as claimed in claim 21, wherein at least one
UV stabilizer chosen from 2-(4,6-diphenyl-1,3,5-
triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol and 2,2'-
methylene-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-
tetramethylbutyl)-phenol is used.
22. A process for the production of an amorphous,
colored sheet as claimed in one of the preceding
claims, which comprises the following steps: melting
of the crystallizable thermoplastic together with
the colorant in an extruder, shaping of the melt
through a die and subsequent sizing, polishing and
cooling with at least two rolls in the polishing
stack, before the sheet is cut to size, the first
roll of the polishing stack having a temperature in
the range from 50°C to 80°C.

This is the replacement sheet

Date: 09 MAY 1998



23. The process as claimed in claim 23, wherein the crystallizable thermoplastic is dried before being melted.
- 5 24. The process as claimed in claim 23 or 24, wherein the UV stabilizer is melted in the extruder together with the colorant and the thermoplastic.
- 10 25. The process as claimed in one of claims 23 to 25, wherein the addition of the colorant and/or of the UV stabilizer is carried out via masterbatch technology.
26. The process as claimed in one of claims 23 to 26, wherein PET is used as the crystallizable thermoplastic.
- 15 27. The process as claimed in claim 27, wherein the PET is dried at 160 to 180°C for 4 to 6 hours before being melted.
28. The process as claimed in claim 27 or 28, wherein the temperature of the PET melt is in the range from 250 to 320°C.
- 20 29. The use of a colored, amorphous sheet as claimed in one of claims 1 to 22 for interior applications and in exhibition construction.
30. The use outdoors of the sheets treated with a UV stabilizer as claimed in one of claims 19 to 22.

This is the replacement sheet

Date: 09 MAY 1998



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B29C 51/42, C08L 67/00, C08K 13/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/38287 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. December 1996 (05.12.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02175 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Mai 1996 (21.05.96) (30) Prioritätsdaten: 195 19 577.9 29. Mai 1995 (29.05.95) DE 195 22 119.2 19. Juni 1995 (19.06.95) DE 195 28 333.3 2. August 1995 (02.08.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brünningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MURSCHALL, Ursula [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 15, D-55283 Nierstein (DE). GAWRISCH, Wolfgang [DE/DE]; Am Dalberger 10, D-55296 Gau-Bischofsheim (DE). BRUNOW, Rainer [DE/DE]; Weingasse 5, D-65817 Eppstein (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: AMORPHOUS DYED PLATE OF A CRYSTALLISABLE THERMOPLASTIC		
(54) Bezeichnung: AMORPHE EINGEFÄRBTE PLATTE AUS EINEM KRISTALLISIERBAREN THERMOPLAST		
(57) Abstract The invention relates to an amorphous, dyed plate with a thickness in the 1 to 20 mm range, in which the main component is a crystallisable thermoplastic and at least one organic and/or inorganic dye, a process for its production and its use. The plate of the invention may also contain a u/v stabiliser. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft eine amorphe, eingefärbte, mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 mm, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten und mindestens ein organisches und/oder anorganisches Farbmittel enthält, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung. Zudem kann die erfindungsgemäße Platte einen UV-Stabilisator enthalten.		