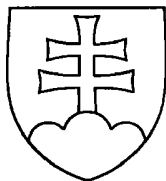


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

802-99

- (22) Dátum podania 19.11.97
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 19652757.0
(32) Dátum priority. 18.12.96
(33) Krajina priority. DE
(40) Dátum zverejnenia. 18.01.2000
(86) Číslo PCT. PCT/EP97/06457, 19 11 97

(13) Druh dokumentu. A3

(51) Int. Cl.7 :

C 08L 67/02 //
(C 08L 67/02
C 08L 33:12)

- (71) Prihlasovateľ: RÖHM GmbH, Darmstadt, DE;
(72) Pôvodca vynálezu: May Michael, Zwingenberg, DE;
Wicker Michael, Seeheim-Jugenheim, DE;
(74) Zástupca: Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Modifikované polyestery**

- (57) Anotácia:
Opisuje sa použité kopolyméru skladujúceho sa zo 60 až 98 % hmotn. metylmetakrylátu, 2 až 40 % hmotn. styrénu a prípadne do 20 % hmotn. maleinanhidridu ako modifikačného prostriedku na zvýšenie viskozity taveniny čiastočne kryštalických, čiastočne aromatických polyesterov s výnimkou polybutylénterftalátu obsahujúceho stužovadlo.

Modifikované polyestery

Oblasť techniky

Vynález sa týka použitia kopolymérov metylmetakrylátu a styrénu ako reologických modifikátorov tavenín čiastočne kryštalických, čiastočne aromatických polyesterov. Vynález sa ďalej týka modifikovaných polyesterov a z nich vyrobených tvarovaných výliskov.

Doterajší stav techniky

Na základe mimoriadne dobrej odolnosti proti rozpúšťadlám a v zásade dobrej spracovateľnosti pri malom zmršťovaní majú čiastočne kryštalické, čiastočne aromatické polyestery, napríklad polyetyléntereftalát a polybutyléntereftalát, široké využitie najmä v priemysle obalových materiálov, napríklad na obalové materiály na potraviny, pri konštrukcii automobilov alebo v textilnom priemysle, napríklad pri výrobe vlákien. Mnoho tvarovaných výliskov, ako napríklad fľaše na nápoje, nádrže na benzín, nasávacie systémy atď., sa vyrába z týchto materiálov vstrekaním alebo extrúznym vyfukovaním.

US-PS 4 179 479 popisuje zmesi plastov, ktoré sa môžu skladať z aspoň 40 % hmotn. polyuretánu a nanajvýš 60 % hmotn. polybutyléntereftalátu a ktoré môžu ako pomocný prostriedok na spracovanie obsahovať 0,5 až 10 % hmotn. polyakrylátových polymérov s molekulovou hmotnosťou (číselný priemer) 500 000 až 1 500 000. Pri polyakryláte sa môže jednať medzi inými o terpolymér metylmetakrylátu, n-butylakry-

látu a styrénu. Údaje o podieloch množstiev monomérnych zložiek v polymére sa neuvádzajú.

EP 0 328 273 B1 popisuje reologické modifikátory tavenín termoplastických živíc skladajúcich sa z polymérov s priemernou molekulovou hmotnosťou 1 500 000 až 10 000 000 zložených z (met)akrylových monomérov so zvyškami, ktorými môžu byť alkyl, substituované alkyly, cykloalkyl, aryl, aralkyl alebo alkylaryl. Príklad 58A popisuje modifikáciu polybutyléntereftalátu pomocou 10 % hmotn. polyméru skladajúceho sa zo 74 % metylmetakrylátu, 24 % butylmetakrylátu a 2 % kyseliny metakrylovej s molekulovou hmotnosťou $4,9 \times 10^6$. Pomocou modifikačnej prísady sa zvýši čas extrúzneho previsnutia v sekundách (miera viskozity taveniny) v porovnaní s nemodifikovaným polybutyléntereftalátom z 5,2 na 10,5.

US 5 352 500 si nárokuje vyfukované výrobky z termoplastickej živice obsahujúcej približne 1 až 25 % hmotn. metakrylátového polyméru, ktorý obsahuje 70 % hmotn. (met)akrylových monomérov so zvyškami, ktorými môžu byť alkyl, substituované alkyly, cykloalkyl, aryl, aralkyl alebo alkylaryl. V príkladoch 2 až 4 sa demonštruje modifikácia zmesi polybutyléntereftalátu a polykarbonátu (43/57) modifikačným prostriedkom rázovej húževnatosti na báze polymetylmakrylátu a styrénu so štruktúrou „jadro-obal“. Modifikácia vedie k zvýšeniu extrúzneho času previsnutia v sekundách (miera viskozity taveniny).

DE-OS 23 64 318 popisuje modifikáciu poly-1,4-butyléntereftalátu alebo jeho kopolyesterov s menším množstvom alifatickej alebo aromatickej dikarboxylovej kyseliny alebo alifatického polyolu obsahujúcich 1 až 80 % hmotn. stužovad-

la vo forme stužujúcich kovov, keramických materiálov, silikátov, kremeňa, skla a uhlíka pomocou prísady zmiešaných polymerizátov alebo kopolymerizátov, ktoré obsahujú styrenové zlúčeniny. Príkladná prísada zmiešaného polymerizátu z polypropylénu a kaučukom modifikovaného styrenu k polybutyléntereftalátu vystuženému skleným vláknom spôsobuje tvarovú stálosť za tepla a zlepšenú húževnatosť plastu. Medzi veľkým počtom vhodných kopolymerizátov sa uvádzajú aj také, ktoré pozostávajú z metylmetakrylátu a styrenu. O efekte zvýšenia viskozity taveniny sa neinformuje a ani nenaznačuje, pretože mnoho z uvedených prísad vedie naopak k zníženiu viskozity taveniny.

Zásadný problém pri spracovaní čiastočne kryštalických, čiastočne aromatických typov polyesterov, napríklad polyetyléntereftalátu alebo polybutyléntereftalátu, spočíva v tom, že viskozita po prekročení teploty tavenia veľmi rýchlo klesá. To môže viesť k výrobným chybám, najmä k vytváraniu dier pri extrúznom vyfukovaní, alebo k pretrhnutiu vlákien pri extrudovaní alebo pri spriadaní vlákien.

Úlohou vynálezu bolo modifikovať čiastočne kryštalické, čiastočne aromatické polyesterové typy tak, aby sa viskozita taveniny výrazne zvýšila, avšak aby sa ostatné vlastnosti týchto polyesterov, najmä čiastočne kryštalický charakter plastu, nezmenili alebo zmenili len nepatrne.

Podstata vynálezu

Úloha sa riešila pomocou použitia kopolyméru skladajúceho sa z

- a) 60 až 98 % hmotn. metylmetakrylátu

- a
- b) 2 až 40 % hmotn. styrénu
a poprípade
- c) 0 až 20 % hmotn. maleínanhydridu

ako modifikačného prostriedku na zvýšenie viskozity taveniny čiastočne kryštalických, čiastočne aromatických polyesterov, pričom výnimkou sú poly-1,4-butyléntereftalát alebo jeho kopolyestery s menším množstvom alifatickej alebo aromatickej dikarboxylovej kyseliny alebo alifatického polyolu obsahujúce 1 až 80 % hmotn. stužovadla vo forme stužujúcich kovov, keramických materiálov, silikátov, kremeňa, skla a uhlíka.

Použitie kopolyméru podľa vynálezu ako modifikačného prostriedku (reologického modifikátora tavenín) umožňuje zlepšenú spracovateľnosť čiastočne kryštalických, čiastočne aromatických polyesterov, najmä polyetyléntereftalátu a polybutyléntereftalátu (pričom podľa nárokov je vylúčený polybutyléntereftalát obsahujúci stužovadlo podľa DE-OS 23 64 318), pretože viskozita ich tavenín značne stúpne. Zároveň sa zachovávajú ostatné pozitívne vlastnosti polyesterov, predovšetkým čiastočná kryštalinita.

Toto je prekvapujúce, lebo aj keď čistý polymetylmetakrylát napríklad s viskozitou roztoku v chloroforme podľa ISO 1628-6 približne 50 ml/g má výrazne vyššiu viskozitu taveniny η_s , približne 800 Pas pri 230 °C/5 MPa, ako majú kopolyméry polymetylmetakrylátu a styrénu, želaný účinok vzniká len pri použití kopolymérov podľa vynálezu. Predpokladá sa, že toto sa môže odvodiť zo správania pri zmiešavaní tavenín polymérov zmesi.

Pomocou použitia kopolymérov ako modifikačných prostriedkov na zvýšenie viskozity tavenín sa získa taktiež nárokovaný modifikovaný čiastočne kryštalický, čiastočne aromatický polyester. Tento je vhodný na výrobu tvarovaných výliskov, najmä tvarovaných výliskov vyrobených vyfukovaním.

Pod čiastočne kryštalickými, čiastočne aromatickými typmi polyesterov sa v zmysle vynálezu rozumejú kondenzačné produkty kyseliny tereftalovej so zložkami alifatického diolu, ako je etylénglykol alebo 1,4-butándiol, alebo so zmesami diolov. Príkladmi sú tu polyetyléntereftalát a polybutyléntereftalát. Vynález je vhodný najmä pre polyetyléntereftalát a polybutyléntereftalát. Osobitne prednostný je polybutyléntereftalát.

Pod polybutyléntereftalátom sa v zmysle vynálezu rozumejú polyméry, ktoré sa v podstate skladajú z butyléntereftalátových jednotiek. Sú to polyméry s obsahom približne aspoň 95, prednostne aspoň 98 % hmotn. butyléntereftalátu alebo viac. Polybutyléntereftaláty môžu poprípade obsahovať ešte malé podiely ďalších diolových zložiek, ako napríklad etylénglykolu. Poprípade môžu obsahovať aj zmesi s malými podielmi, napríklad 5 až 20 % znášateľných polymérov, ako je napríklad polykarbonát a/alebo kopolyméry akrylonitrilu, butadiénu a styrénu (ABS).

Pod polyetyléntereftalátom sa v zmysle vynálezu rozumejú polyméry, ktoré sa skladajú v podstate z etyléntereftalátových jednotiek. Sú to polyméry s obsahom približne aspoň 95, prednostne 98 % hmotn. etyléntereftalátu alebo viac. Polyetyléntereftaláty môžu poprípade obsahovať ešte malé podiely ďalších diolových zložiek, ako napríklad butándiolu.

Môžu obsahovať taktiež anorganické plnivá, ako napríklad mastenec alebo sklené vlákna. Poprípade môžu obsahovať aj zmesi s malými podielmi, napríklad 5 až 20 % hmotn. znášateľných polymérov, ako napríklad polykarbonátu a/alebo kopolymérov akrylonitrilu, butadiénu a styrénu (ABS).

Modifikačné prostriedky na zvýšenie viskozity tavenín čiastočne kryštalických, čiastočne aromatických polyesterov

Kopolyméry sa skladajú z a) 60 až 98 % hmotn. metylmetakrylátu a b) 2 až 40 % hmotn. styrénu a poprípade c) 0 až 20 % hmotn. maleínanhydridu a môžu sa vyrábať o sebe známym spôsobom z monomérov a), b) a c) radikálovou, aniónovou polymerizáciou alebo polymerizáciou s prenosom skupín. Polymerizácia sa môže uskutočňovať v bloku, suspenzii, emulzii alebo v roztoku.

Na výrobu zmesí reologických modifikátorov tavenín s polybutyléntereftalátom (PBT) sa môže predbežne zmiešať napríklad granulát polybutyléntereftalátu s kopolymerizátom, ktorý môže byť vo forme produktu mletia alebo granulátu, v pomaly pracujúcich miešacích agregátoch, ako je napríklad bubnová miesička, miesička s Rhönovým kolesom alebo dvojkomorová miesička s pluhovou radlicou.

Takto vyrobené predzmesi sa potom spracujú na homogénne zmesi plastov vo vykurovateľných miešacích agregátoch pri vhodných teplotách, napríklad medzi 180 °C a 300 °C, v hnetáčoch alebo najmä v extrudéroch, napríklad v jednozávitkových alebo viaczávitkových extrudéroch alebo poprípade v extrudéroch s oscilujúcou závitovkou a s kolíkmi na odšmyknutie (hnetáč od firmy Buss).

Prednostnou je radikálová polymerizácia monomérov za prítomnosti iniciátorov polymerizácie a popripade regulátorov molekulovej hmotnosti. Priemerná molekulová hmotnosť M_r (priemer hmotností) je približne 100 000 až 1 000 000, prednostne je v rozsahu 150 000 až 500 000, obzvlášť prednostne v rozsahu 200 000 až 400 000. Stanovenie molekulovej hmotnosti sa môže uskutočňovať napríklad gélovou permeačnou chromatografiou alebo metódou s rozptýleným svetlom (viď napríklad H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2. vyd., zv. 10, strany 1 a ďalšie, J. Wiley, 1989).

Prednostné sú reologické modifikátory tavenín s obsahom 70 až 95 % hmotn., najmä 80 až 90 % hmotn. metylmetakrylátu, 5 až 30 % hmotn., najmä 10 až 20 % hmotn. styrénu a popripade 0 až 15 % hmotn. maleínanhydridu. Najmä pri reologických modifikátoroch tavenín s väčšou molekulovou hmotnosťou od približne 180 000, prednostne od 200 000, sa môže spravidla vynechať maleínanhydrid ako komonomér.

Nie je naliehavo potrebné, ale popripade je možné, aby boli zahrnuté ďalšie kopolymerizovateľné monoméry, ako napríklad alkyl(met)akryláty s 2 až 8 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku v množstvách 0 až 10 % hmotn., prednostne nanajvyš 5 % hmotn.

Pri ďalších komonoméroch, popripade sa nachádzajúcich v podieloch 0 až 10 % hmotn., sa môže jednať o metylakrylát, etylakrylát, etylmetakrylát, n-butylakrylát, n-butylmetakrylát, hexylmetakrylát, cyklohexylakrylát alebo cyklohexylmetakrylát.

Modifikované čiastočne kryštalické, čiastočne aromatické polyestery

Modifikované čiastočne kryštalické, čiastočne aromatické polyestery sa získajú primiešaním reologických modifikátorov tavenín. To môže nastať v najjednoduchšom prípade predbežným zmiešaním granulátu alebo produktu mletia a jeho následnou extrúziou. Takto získaná formovacia hmota sa môže buď spracovať priamo, alebo sa môže opäť granulovať na zmes modifikovaného čiastočne kryštalického, čiastočne aromatického polyesteru.

Použitá množstvá reologických modifikátorov tavenín sú v rozsahu 0,5 až 40 % hmotn., prednostne 2 až 35 % hmotn. vzhľadom na celkovú hmotnosť zmesi. Žiadané zvýšenie viskozity taveniny je možné zistiť práve už od približne 0,5 % hmotn. Prednostne sú použité množstvá 5 až 35 % hmotn., najmä 10 až 35 % hmotn. a obzvlášť prednostne 15 až 35 % hmotn.

Spracovanie modifikovaných čiastočne kryštalických, čiastočne aromatických polyesterov sa môže v zásade uskutočňovať ako pri nemodifikovaných polyesteroch extrúziou, vstrekaním, tvárnením za tepla, zvlákňovaním z taveniny alebo prednostne tvarovaním vyfukovaním. Zvyčajné teploty spracovania sú v rozsahu 250 až 290 °C.

Modifikované čiastočne kryštalické, čiastočne aromatické polyestery podľa vynálezu sa dajú obzvlášť dobre spracovať pri vyšších teplotách, ako je teplota tavenia, pretože viskozita taveniny sa podstatne zvyšuje. Súčasne sa zostáva takmer nezmenená entalpia taveniny, stanovená podľa DSC (Differential Scanning Methode, porov. k tomu Brandrup, J. a

Immergut, E. H., (1975): Polymer Handbook, III, str. 144 - 148, Wiley, J.) ako indícia pre odolnosť voči rozpúšťadlám, zodpovedajúc hmotnostnému zlomku. Najmä pri tvarovaní vyfukovaním, kde sa vyžadujú veľmi rovnomerné hrúbky stien vyrobených výtvarkov, sa poskytujú výrazné výhody. Tavenina roz-tavených hadíc vyrobených extrúziou má menší sklon na to, aby sa pôsobením tiaže skrivila. Tolerovateľný teplotný rozsah, v ktorom sa môžu spracovať výtvarky bez nepodarkov, sa rozširuje. To umožňuje spoľahlivejšiu výrobu a dovoľuje zvýšiť aj teploty spracovania, a tým doby taktu, čo vedie k celkovo lepšej hospodárnosti.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Vynález sa vysvetľuje pomocou nasledovných príkladov, ktorých výsledky sú zhrnuté v tabuľke 1.

Viskozity roztokov (ml/g) sa stanovili v chloroforme podľa ISO 1628-6. Viskozita taveniny η_s (Pas) sa stanovila podľa postupu B DIN 54 811. Entalpia taveniny (J/g) sa stanovila pomocou DSC (Differential Scanning Methode).

V príkladoch 1 až 29 sa použil polybutyléntereftalátový homopolymér (Vestodur 1000 od firmy Hüls AG, Marl, Nemecko). Kopolyméry v príkladoch 2 až 29 sa, ako sa uvádza nižšie, syntetizovali, rozdrvili, predbežne zmiešali s polybutyléntereftalátovým granulátom a potom spracovali v jednozávitovkovom extrudéri pri 280 °C na homogénnu taveninu. Merania sa uskutočňovali na granulátových vzorkách.

Príklad 1

Porovnávací príklad s čistým polybutyléntereftalátom (PBT)

Príklady 2 až 5

Kopolymér skladajúci sa z 90 % hmotn. metylmetakrylátu a 10 % hmotn. styrénu

K zmesi monomérov: 7200 g metylmetakrylátu a 800 g styrénu sa pridalo 16 g dilauroylperoxidu a 4 g 2,2-bis(terc-butylperoxy)butánu ako iniciátorov polymerizácie a 28 g n-dodecylmerkaptánu ako regulátora molekulovej hmotnosti. Tento roztok sa najprv úplne zbaví kyslíka v priebehu 15 minút pomocou suchého ľadu a zavedenia vákua. Potom sa 5 hodín polymerizuje na vodnom kúpeli pri 65 °C a 17 hodín pri 55 °C. Na dokončovanie polymerizácie sa produkt potom temperuje 12 hodín v skriňovej sušiarňi pri 120 °C. Polymerizát má viskozitu roztoku v chloroforme podľa ISO 1628-6 66 ml/g.

Príklady 6 až 9

Kopolymér skladajúci sa z 90 % hmotn. metylmetakrylátu a 10 % hmotn. styrénu

Príprava sa uskutočňuje podobne ako pri vyššie popísanom postupe. Ako regulátor molekulovej hmotnosti sa použije 16 g n-dodecylmerkaptánu. Polymerizát má viskozitu roztoku v chloroforme podľa ISO 1628-6 99 ml/g.

Príklady 10 až 13

Kopolymér skladajúci sa z 85 % hmotn. metylmetakrylátu a 15 % hmotn. styrénu

Príprava sa uskutočňuje podobne ako pri vyššie popísanom postupe. Ako regulátor molekulovej hmotnosti sa použije 28 g n-dodecylmerkaptánu. Polymerizát má viskozitu roztoku v chloroforme podľa ISO 1628-6 77 ml/g.

Príklady 14 až 17

Kopolymér skladajúci sa z 85 % hmotn. metylmetakrylátu a 15 % hmotn. styrénu

Príprava sa uskutočňuje podobne ako pri vyššie popísanom postupe. Ako regulátor molekulovej hmotnosti sa použije 16,8 g n-dodecylmerkaptánu. Polymerizát má viskozitu roztoku v chloroforme podľa ISO 1628-6 105 ml/g.

Príklady 18 až 21

Kopolymér skladajúci sa z 80 % hmotn. metylmetakrylátu a 20 % hmotn. styrénu

Príprava sa uskutočňuje podobne ako pri vyššie popísanom postupe. Ako regulátor molekulovej hmotnosti sa použije 28 g n-dodecylmerkaptánu. Polymerizát má viskozitu roztoku v chloroforme podľa ISO 1628-6 77 ml/g.

Príklady 22 až 25

Kopolymér skladajúci sa z 80 % hmotn. metylmetakrylátu a 20 % hmotn. styrénu

Príprava sa uskutočňuje podobne ako pri vyššie popísanom postupe. Ako regulátor molekulovej hmotnosti sa použije 16 g n-dodecylmerkaptánu. Polymerizát má viskozitu roztoku v chloroforme podľa ISO 1628-6 106 ml/g.

Príklady 26 až 29

Kopolymér skladajúci sa zo 75 % hmotn. metylmetakrylátu, 15 % hmotn. styrénu a 10 % hmotn. maleínanhydridu

Príprava sa uskutočňuje podobne ako pri vyššie popísanom postupe. Použije sa 3,36 g dilauroylperoxidu a 0,8 g terc-butylperizononanoátu ako iniciátor polymerizácie a ako regulátor molekulovej hmotnosti 13,4 g 2-merkaptoetanolu. Polymerizácia sa uskutočňuje na vodnom kúpeli 6 hodín pri 60 °C a 25 hodín pri 50 °C. Polymerizát má viskozitu roztoku v chloroforme podľa ISO 1628-6 65 ml/g.

Tabuľka 1: Zhrnutie výsledkov z príkladov 1 až 29

Pr. č.	SRM: MA/SR/MSA	LV ml/g	Pomer miešania SRM : PBT	Viskozita taveniny 230°C/5MPa η_s (Pas)	Entalpia taveniny (J/g)
1	-	-	0 : 100	264	33,6
2	90 / 10 / 0	66	5 : 95	290	
3	90 / 10 / 0	66	10 : 90	314	
4	90 / 10 / 0	66	20 : 80	415	
5	90 / 10 / 0	66	30 : 70	518	
6	90 / 10 / 0	99	5 : 95	356	
7	90 / 10 / 0	99	10 : 90	398	
8	90 / 10 / 0	99	20 : 80	429	
9	90 / 10 / 0	99	30 : 70	582	
10	85 / 15 / 0	77	5 : 95	354	
11	85 / 15 / 0	77	10 : 90	398	40,6
12	85 / 15 / 0	77	20 : 80	684	33,9
13	85 / 15 / 0	77	30 : 70	870	34,8
14	85 / 15 / 0	105	5 : 95	318	
15	85 / 15 / 0	105	10 : 90	556	
16	85 / 15 / 0	105	20 : 80	609	
17	85 / 15 / 0	105	30 : 70	705	
18	80 / 20 / 0	77	5 : 95	428	
19	80 / 20 / 0	77	10 : 90	381	
20	80 / 20 / 0	77	20 : 80	698	
21	80 / 20 / 0	77	30 : 70	683	
22	80 / 20 / 0	106	5 : 95	424	
23	80 / 20 / 0	106	10 : 90	464	
24	80 / 20 / 0	106	20 : 80	536	
25	80 / 20 / 0	106	30 : 70	718	
26	75 / 15 / 10	65	5 : 95	398	
27	75 / 15 / 10	65	10 : 90	463	
28	75 / 15 / 10	65	20 : 80	507	
29	75 / 15 / 10	65	30 : 70	486	

Skratky:

LV = viskozita roztoku v chloroforme podľa ISO 1628-6

SRM = reologický modifikátor tavenín

MA = metylmetakrylát, SR = styrén, MSA = maleínanhydrid

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Použitie kopolyméru skladajúceho sa z

a) 60 až 98 % hmotn. metylmetakrylátu

a

b) 2 až 40 % hmotn. styrénu

a poprípade

c) 0 až 20 % hmotn. maleínanhydridu

ako modifikačného prostriedku na zvýšenie viskozity taveniny čiastočne kryštalických, čiastočne aromatických polyesterov, pričom sa vylučuje poly-1,4-butyléntereftalát alebo jeho kopolyestery s menším množstvom alifatickej alebo aromatickej dikarboxylovej kyseliny alebo alifatického polyolu obsahujúce 1 až 80 % hmotn. stužovadla vo forme stužujúcich kovov, keramických materiálov, silikátov, kremeňa, skla a uhlíka.

2. Použitie kopolyméru podľa nároku 1 ako modifikačného prostriedku na zvýšenie viskozity taveniny polybutyléntereftalátu.

3. Použitie kopolyméru podľa nároku 1 ako modifikačného prostriedku na zvýšenie viskozity taveniny polyetyléntereftalátu.

4. Použitie kopolyméru podľa nároku 1 v množstve 0,5 až 40 % hmotn. vzhľadom na polyester.

5. Modifikovaný, čiastočne kryštalický, čiastočne aromatický polyester, pričom sa vylučuje poly-1,4-butyléntereftalát alebo jeho kopolyestery s menším množstvom alifatic-

kej alebo aromatickej dikarboxylovej kyseliny alebo alifatického polyolu obsahujúce 1 až 80 % hmotn. stužovadla vo forme stužujúcich kovov, keramických materiálov, silikátov, kremeňa, skla a uhlíka, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že obsahuje 0,5 až 40 % hmotn. kopolyméru skladajúceho sa z .

a) 60 až 98 % hmotn. metylmetakrylátu

a

b) 2 až 40 % hmotn. styrénu

a popripade

c) 0 až 20 % hmotn. maleínanhydridu.

6. Modifikovaný polyester podľa nároku 5, v y z n a - č u j ú c i s a t ý m , že polyesterom je polybutylénte-reftalát.

7. Modifikovaný polyester podľa nároku 5, v y z n a - č u j ú c i s a t ý m , že polyesterom je polyetylénte-reftalát.

8. Tvarovaný výlisok z modifikovaného polyesteru podľa nároku 5.

9. Tvarovaný výlisok podľa nároku 8, v y z n a č u j ú - c i s a t ý m , že je vyrobený extrúznym vyfukovaním.