



(19)  Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: AT 404 134 B

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 28/97

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : C08G 81/00  
C08G 63/85, 63/183

(22) Anmeldedato: 10. 1.1997

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 1.1998

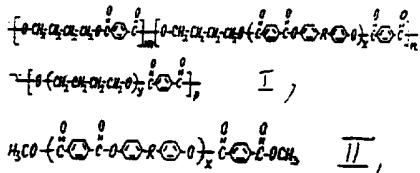
(45) Ausgabetag: 25. 8.1998

(73) Patentinhaber:

MAC POLYMER PRODUKTIONS GMBH  
A-1020 WIEN (AT).

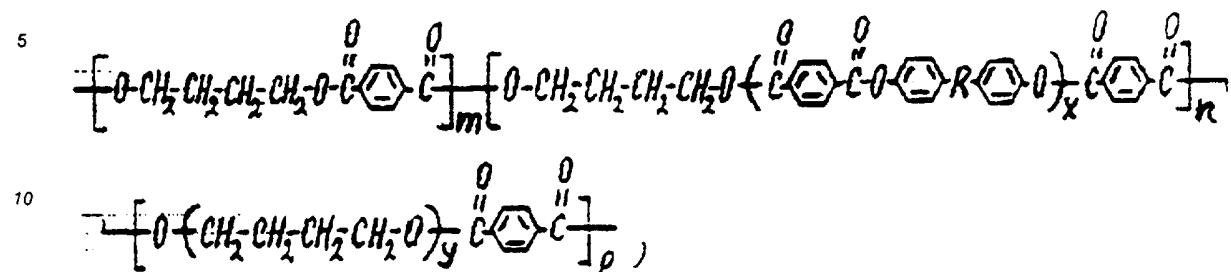
(54) NEUE POLYMERE VOM TYP POLYBUTYLENTEREPHTHALAT

(57) Vorgeschlagen werden neue Polybutylenterephthalat-Polyarylat-Polytetramethylenoxid-Block-Copolymere der allgemeinen Formel I,  
in der  $x = 1 - 20$ ,  $y = 8 - 40$  und R eine C-C-Bindung,  $-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -sind. Diese Block-Copolymere werden erfindungsgemäß in der Schmelze in Anwesenheit eines Antioxydans und eines Katalysators erhalten durch Wechselwirkung von 1,4-Butandiol, Oligotetramethylenoxiddiol und eines Oligoarylats der allgemeinen Formell II  
und besitzen hohe dauerhafte Verformungs- und thermische Eigenschaften, und sind für die Herstellung von gegossenen und geblasenen Konstruktionsmaterialien, für Extrusionsfolien und für Oberflächen geeignet.



AT 404 134 B

Die Erfindung betrifft die Polymerchemie und hat zum Gegenstand neue Polymere vom Typ Polybutylenterephthalat-Polyarylat-Polytetramethylenoxid-Block-Copolymere der allgemeinen Formel:



15 in der  $x = 1-20$ ,  $y 8-40$  und R eine C-C-Bindung, -CH<sub>2</sub>- oder



25 ist, mit einem Masseanteil an Polybutylenterephthalatblöcken von 20 - 65 %, an Polyarylatblöcken von 5 - 20 % und an Polytetramethylenoxydblöcken von 30 - 60 %, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Diese Polymere können äusserst vorteilhaft als gegen Benzol, Fett und Frost beständige Polyester-Thermoelast-Plasten mit verbesserten deformationsbeständigen und thermischen Eigenschaften zur Herstellung von Guss-, Extrusions- und blasextrudierten Erzeugnissen für Konstruktionszwecke eingesetzt werden.

30 Die genannten Block-Copolymere, ihre Eigenschaften sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der Literatur nicht beschrieben.

Bekannt sind Polyester-Thermoelast-Plaste aus Block-Copolymeren, die aus harten und elastischen Polyesterblöcken verschiedenen chemischen Aufbaus bestehen (A. Noshay, J.E. McGrath, J.E. Block Copolymers, Overview and critical survey, Academic Press, New York 1977).

35 Die Bock-Copolymere dieses Typs vereinigen in sich die Eigenschaften von Thermoplasten und vulkanisierten Kantschuken, sie besitzen eine hohe Frost- und Wärmebeständigkeit, gute mechanische und isolierende Eigenschaften sowie eine hohe Öl- und Fettbeständigkeit.

Am bekanntesten sind die von der Firma E.I. du Pont de Nemours (US-Patente 3.651.014, 3.763.109 und 3.766.146 IPK 5 C 08 G 17/08) entwickelten Polybutylenterephthalat-Polytetramethylenoxid-Block-Copolymere.

40 Diese Block-Copolymere werden von dieser Firma unter den Handelsnamen "Hytrell" hergestellt und für die Herstellung von Erzeugnissen, die man durch Guss unter Druck oder durch Extrusion erhält, im Maschinenbau, in der Autoherstellung und in der Elektrotechnik verwendet. Ein Nachteil solcher Polymere sind jedoch ihre unzureichende Bruchfestigkeit sowie ihre Unbeständigkeit gegen Hitze und ihr hoher Verformungsrest.

45 Diese erwähnten Nachteile versucht man durch verschiedene Massnahmen zu beseitigen, z. B. durch Verwendung von Ausganespolymeren (Oligotetramethylenoxyddiolen) mit einer engen molekularen Massenverteilung (US Patent 4.251.652 C 08 G 63/66) durch Verwendung von Dimersäuren (US-Patent 4.254.001 C 08 G 63/66) sowie durch Verwendung von Bernsteinsäureanhydrid (US Patent 3.891.604 C 08 G 17/08).

50 Diese Versuche führen jedoch nicht zu einer gleichzeitigen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Wärmebeständigkeit der Polyester-Polyether-Block-Copolymere.

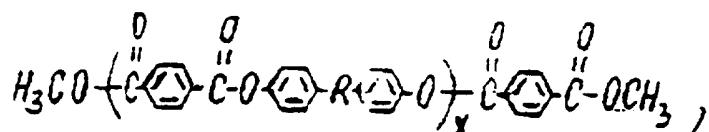
Bekannt sind komplizierte aromatische Polyester auf der Basis von Bisphenolen und aromatischen Dicarbonsäure-Polyarylaten (K.U. Bühler: Spezialplaste, Akademie-Verlag, Berlin, 1978). Diese Polymere besitzen eine hohe Wärmebeständigkeit und gute mechanische Eigenschaften. Einige Polymere, z. B. die auf Basis von 4,4' - Dioxydiphenyl-2,2-propan, von 4,4'-Dioxydiphenyl, von 4,4'-Dioxydiphenylimethan und von Terephthalsäure besitzen einen hohen Grad an Kristallisationsfähigkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit und können für die Bildung von bruchwiderstandsfähigen Fasern und Folien mit einer Wärmebeständigkeit bis zu 300 ° C verwendet werden. Allerdings haben sie wegen der hohen Strukturhärté der

Polymere eine niedrige Elastizität und als Folge davon eine hohe Sprödigkeit.

Ziel der genannten Erfindung ist es, neue Polymere zu erhalten, die die thermoplastischen und elastomeren Eigenschaften der Polybutylenterephthalat-Polytetramethylenoxid-Block-Copolymere mit der Beständigkeit und den thermischen Eigenschaften der Polyarylate verbinden.

- 5 Dieses Ziel wird dadurch erreicht, dass man Polymere der oben genannten Formel erhält, indem man in der Schmelze bei 150 - 220 ° C abwechselnd die Reaktion der Umesterung von Dimethylterephthalat und von Oligoarylats der allgemeinen Formel

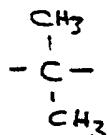
10



15

in der  $x = 1-20$ , R eine C-C-Bindung,-CH<sub>2</sub>- oder

20



- 25 ist, von 1,4-Butandiol und von Oligotetramethylenoxiddiol mit einem Molekulargewicht von 600 bis 3000 und die Reaktion der Polykondensation der erhaltenen Produkte unter Vakuum bei 220 - 250 ° C durchführt.

Den Syntheseprozess der Block-Copolymere kann man entweder in einem einzigen Reaktor durchführen, indem man zuerst die Umesterung und dann die Polykondensation durchführt oder in zwei aufeinanderfolgend verbundenen Reaktoren - einen für die Umesterung und den zweiten für die Polykondensation.

Als Katalysator des Prozesses wurde sowohl für die Umesterung als auch für die Polykondensation reaktives Tetrabutoxytitan gewählt. Die optimale Katalysationsmenge beträgt 0,20 % von der Masse des in die Reaktion genommenen Dimethylterephthalats und Oligoarylats mit terminalen Methylterephthalatgruppen.

- 35 Als Stabilisator des Prozesses wurde das bei der Synthese von Polyäthylenterephthalat und Polybutylenterephthalat wirksame Pentaerythryl-tetrakis-(3,5-di-*tert*.butyl-4-oxyphenyl)-propionat gewählt, das unter dem Handelsnamen "Irganox 1010" bekannt ist. Es gehört zu den Antioxydantien von Typ der sterisch gehinderten Phenole und sein Wert besteht darin, dass es das fertige Produkt nicht färbt und dass es nicht sublimiert. Die optimale Stabilisatormenge für die Synthese der genannten Block-Copolymere beträgt 0,75 % der Masse des erhaltenen Polymers.

40 Die Synthese der Polybutylenterephthalat-Polyarylat-Polytetramethylenoxid-Block-Copolymere wird in den Beispielen 1 - 4 beschrieben. Die Struktur der erhaltenen Polymere wird durch Infrarotspektroskopie und Kernmagnetresonanz bestätigt. Die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Polymere sind in der Tabelle dargestellt. Die Versuchsmuster erhielt man durch Giessen in Formen bei einer Temperatur zwischen 220 - 225 ° C. Die Wärmebeständigkeit nach Vicat wurde unter Belastung von 0,1 Martens-Penski-Einheiten bestimmt.

45 Die Synthese der Oligoarylate mit terminalen Methylterephthalatgruppen auf der Basis von Bisphenolen verschiedenen chemischen Aufbaus und auf Basis des Terephthalsäuredichlorids wird in den Beispielen 5-7 dargestellt. Die Oligoarylate erhält man durch zwischenphasige Polykondensation bei Raumtemperatur. Das Verhältnis zwischen der wässrigen und organischen Phase (Methylenchloridphase) beträgt 1:1. Als Reaktionskatalysator verwendet man das im gegebenen Falle wirksame Triäthylamin (2 % der Masse des Oligomers). Als Akzeptor des entstehenden Chlorwasserstoffs wurde Natriumhydroxid gewählt. Zur Erzielung des notwendigen Kontakts zwischen der wässrigen und der organischen Phase darf die Vermischungsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches nicht unter 2000 Umdrehungen pro Minute liegen. Die Molekularmasse der Oligomere wird durch den gemäß Formel  $x/x + 1$  angegebenen Überschuss an Terephthalsäuredichlorid reguliert. Für die Vollständigkeit des Verlaufs der Reaktion der im ersten Prozessstadium mit Methylalkohol erhaltenen terminalen Dichloridgruppen der Oligoarylate verwendet man einen dreifachen Überschuss des letzteren und eine bis zu 5% im Verhältnis zum Alkohol erhöhte Menge des Katalysators.

Die erhaltenen Oligoarylate bilden ein weisses Pulver mit einer Erweichungstemperatur auf dem Heiztisch von 250 - 290 ° C. Der Aufbau der Oligomere wird durch Infrarotspektroskopie und Kernmagnetresonanz bestätigt.

Für den Vergleich der physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Polybutylenterephthalat-Polytetramethylenoxid-Block-Copolymere mit den früher beschriebenen (US Patent 3.651.014, 3.763,109, 3.766.146 und 4.251652) und unter identischen Versuchsbedingungen erhaltenen Polybutylenterephthalat-Polytetramethylenoxiden wurden vergleichende Synthesen der Polymere, die 50 -60 Gewichtsprozent der Polytetramethylenoxidblöcke enthalten, durchgeführt (s. Beispiel 8 und 9). Die Eigenschaften der Zweikomponenten-Block-Copolymere sind in der Tabelle angegeben.

10

### Beispiel 1

In einen 12-Liter-Reaktor aus Metall mit elektrischer Heizung, der mit einem mechanischen Gitterrührer ausgerüstet ist, gibt man, berechnet auf 5 kg Block-Copolymer:

15      1076 g     Dimethylterephthalat,  
 1000 g    Oligoaryl mit terminalen Methylterephthalatgruppen auf Basis von 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-Propan und Terephthalatsäuredichlorid mit  $x = 20$  und einem Molekulargewicht von 7362, des Stabilisators Irganox 1010 (0,75 % der erhaltenen Polymermasse),  
 37,50 g    4,15 g    des Katalysators Tetrabutoxytitan (0,20 % der Masse des verwendeten Dimethylterephthalats und des Oligoarylats),  
 20      3000 g    Oligotetramethylenoxid mit einem Molekulargewicht von 3000 und  $y = 40$  und  
 548 g    1,4-Butandiol (einschliesslich 30% Überschuss).

Das Reaktionsgemisch wird in einer Stickstoffatmosphäre ohne Vermischen auf 100 ° C erhitzt. Danach wird der Rührer eingeschaltet und die Temperatur allmählich auf 160 ° C erhöht. Die Umesterungsreaktion wird durch die Menge des abdestillierenden Methanols kontrolliert. Die Alkoholdestillation verläuft bei allmählicher Erhöhung der Temperatur auf 220 ° C und dauert eine Stunde und 30 Minuten.

Danach wird die Reaktionsmasse langsam im Verlauf von 45 Minuten auf 255 ° C erhöht. Gleichzeitig wird Vakuum angelegt und der Druck auf 0,2 mm Quecksilbersäule gesenkt. Im Verlauf der Polykondensationsreaktion kontrolliert man die Destillation von 1,4-Butandiol und den Rührwiderstand des Rührers. Nach 30      3 Stunden, wenn der Rührwiderstand des Rührers den Maximalwert erreicht hat, schaltet man den Rührer aus, füllt mit Stickstoffdruck auf, drückt die Polymerschmelze durch eine spaltförmige oder gelochte Düse ins Wasser und zerkleinert das Polymer in einem Zerkleinerungsgerät oder einem Granulator.

Die relative Viskosität der 0,5 %igen Polymerlösung in o-Chlorphenol bei 25 ° C betrug 1,15. Die Masse des Block-Copolymers besteht zu 50% aus Polybutylenterephthalat und zu 50% aus Polytetramethylenoxidblöcken.

### Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 führt man nacheinander die Umesterung und Polykondensation mit den nachfolgenden Ansatzmengen durch:

40      2028 g    Dimethylterephthalat,  
 750 g    Oligoaryl auf Basis von 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-Propan und Terephthalsäuredichlorid mit  $x = 10$  und einem Molekulargewicht von 3778, des Stabilisators Irganox 1010 (0,75 %)  
 45      5,56 g    des Katalysators Tetrabutoxytitan (0,20 %)  
 2500 g    Oligotetramethylenoxid mit einem Molekulargewicht von 1000 und  $y = 14$  und  
 954 g    1,4-Butandiol (einschliesslich 30% Überschuss).

Die relative Viskosität der 0,5 %igen Polymerlösung in o-Chlorphenol bei 25 ° C betrug 1,56. Die Masse des Block-Copolymers besteht zu 35% aus Polybutylenterephthalat- und zu 60% aus Polytetramethylenoxidblöcken.

### Beispiel 3

Analog zu Beispiel 1 führt man nacheinander die Umesterung und Polykondensation mit den nachfolgenden Ansatzmengen durch:

55      1958 g    Dimethylterephthalat,  
 1000 g    Oligoaryl auf Basis von 4,4'-Dioxydiphenyl und Terephthalatsäuredichlorid mit  $x = 1$  und einem Molekulargewicht von 510,5,

## AT 404 134 B

- 37,50 g des Stabilisators Irganox 1010 (0,75 %)  
5,92 g des Katalysators Tetrabutoxytitan (0,20 %)  
2000 g Oligotetramethylenoxid mit einem Molekulargewicht von 2000 und  $y = 28$  und  
1294 g 1,4-Butandiol (einschliesslich 30% Überschuss).
- 5 Die relative Viskosität der 0,5 %igen Polymerlösung in o-Chlorphenol bei 25 ° C betrug 1,20. Die Masse des Block-Copolymers besteht zu 40% aus Polybutylenterephthalat- zu 20 % aus Polyarylat- und zu 40% aus Polytetramethylenoxidblöcken.

### Beispiel 4

10 Analog zu Beispiel 1 führt man nacheinander die Umesterung und Polykondensation mit den nachfolgenden Ansatzmengen durch:

- 2943 g Dimethylterephthalat,  
250 g Oligoarylat auf Basis von 4,4'-Dioxydiphenylmethan und Terephthalatsäuredichlorid mit  $x = 16$   
15 und einem Molekulargewicht von 5480,  
37,50 g des Stabilisators Irganox 1010 (0,75 %)  
6,40 g des Katalysators Tetrabutoxytitan (0,20 %)  
1500 g Oligotetramethylenoxid mit einem Molekulargewicht von 600 und  $y = 8$  und  
1734 g 1,4-Butandiol (einschliesslich 30% Überschuss).

20 Die relative Viskosität der 0,5 %igen Polymerlösung in o-Chlorphenol bei 25 ° C betrug 1,42. Die Masse des Block-Copolymers besteht zu 65 % aus Polybutylenterephthalat-, zu 5 % aus Polyarylat- und zu 30% aus Polytetramethylenoxidblöcken.

### Beispiel 5

25 Die Synthese von Oligoarylaten mit terminalen Methylterephthalatgruppen auf Basis von 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-Propan.

In einen 12-Liter Reaktor aus Metall, der mit einem mechanischen Rührer und zusätzlichen Messgefassen ausgerüstet ist, gibt man :

- 30 228,29 g (1,00 Grammol) 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-Propan und  
5000 ml einer wässrigen Lösung von 87,99 (2,20 Grammol) Natriumhydroxid.  
Man stellt den Rührer an und bringt nach vollständiger Auflösung des 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2 -Propans bei 20 °C in den Reaktor eine Lösung von 7,55 g (10,4 ml) Triäthylamin in 1000 ml Methylenchlorid ein, was 2 % des Katalysators, berechnet auf die Masse des erhaltenen Oligoarylats, ausmacht (theoretische Ausbeute 377,82 g). Danach lässt man aus dem Messgefäß in den Reaktor eine zuvor hergestellte Lösung aus 223,33 g (1,10 Grammol) Terephthalsäuredichlorid in 3800 ml Methylenchlorid einlaufen. Die Vermischungsgeschwindigkeit wird rasch auf 2000 Umdrehungen pro Minute gesteigert, und die Synthese des Oligoarylats mit den terminalen Chloranhydridgruppen erfolgt bei 20 °C im Verlauf von 30 Minuten. Danach bringt man in den Reaktor eine Lösung von 19,23 g (24,3 ml) Methanol (das bedeutet den dreifachen Überschuss im Verhältnis zu den terminalen Säurechloridgruppen des Oligomers) und 0,96 g (1,3 ml) Triäthylamin (das bedeutet 5 % des Katalysators im Verhältnis zu den verwendeten Methanol) in 200 ml Methylenchlorid. Die Reaktion lässt man noch 20 Minuten laufen, dann drückt man das Reaktionsgemisch in das gleiche Volumen kochenden Wassers, destilliert das Methylenchlorid über den Kühler, filtriert das Oligomer, wäscht mit Wasser die Salze aus und trocknet bei 120 °C während 3 Stunden.
- 45 Die Ausbeute an Oligomer mit  $x = 10$  und einem Molekulargewicht von 3778 betrug 95% der Theorie. Die relative Viskosität seiner 5 % igen Lösung in o-Chlorphenol bei 25 ° C entspricht 0,12. Die Erweichungstemperatur des Oligoarylats bei Erhitzung an der Luft ohne Belastung beträgt 250 - 265 ° C.

### Beispiel 6

50 Synthese von Oligoarylaten mit terminalen Methylterephthalatgruppen auf Basis von 4,4'-Dioxydiphenyl. Die Synthese wird analog Beispiel 5 mit den nachfolgenden Ansatzmengen durchgeführt:

- 186,21 g (1 Grammol) 4,4'-Dioxydiphenyl  
5000 ml destilliertes Wasser  
55 87,99 g (2,2 Grammol) Natriumhydroxid  
10,21 g (14,0 ml) Triäthylamin (2 % auf die Oligomermasse)  
5000 ml Methylenchlorid  
406,05 (2 Grammol) Terephthalsäuredichlorid

192,25 g (243 ml) Methanol  
 9,61 g (13,2 ml) Triäthylamin (5% auf die Masse des Methanols)  
 Die Ausbeute an Oligomer mit  $x = 1$  und einem Molekulargewicht von 510,5 betrug 92% der Theorie.  
 Die relative Viskosität seiner 5 % igen Lösung in o-Chlorphenol bei 25 ° C entspricht 0,04. Die  
 5 Erweichungstemperatur des Oligoarylates bei Erhitzung an der Luft ohne Belastung beträgt 275-280 ° C.

**Beispiel 7**

Synthese von Oligoarylaten mit terminalen Methylterephthalatgruppen auf Basis von 4,4'-Dioxydiphenylmethan.

10 Die Synthese wird analog Beispiel 5 mit den nachfolgenden Ansatzmengen durchgeführt:

200,24 g (1 Grammol)	4,4'-Dioxydiphenylmethan
5000 ml	destilliertes Wasser
87,99 g (2,2 Grammol)	Natriumhydroxid
15 6,85 g (9,4 ml)	Triäthylamin (2 % auf die Oligomermasse)
5000 ml	Methylenchlorid
215,71 (1,06 Grammol)	Terephthalsäuredichlorid
12,02 g (15,2 ml)	Methanol
0,60 g (0,8 ml)	Triäthylamin (5 % auf die Masse des Methanols)

20 Die Ausbeute an Oligomer mit  $x = 16$  und einem Molekulargewicht von 5480 betrug 95% der Theorie (342,5). Die relative Viskosität seiner 5 % igen Lösung in o-Chlorphenol bei 25 ° C entspricht 0,17. Die Erweichungstemperatur des Oligoarylates bei Erhitzung an der Luft ohne Belastung beträgt 275-286 ° C.

**Beispiel 8**

25 Synthese von Polybutylenterephthalat-Polytetramethylenoxid-Block-Copolymeren nach einem Verfahren, das dem in den US-Patenten 3.651.014, 3.763.109, 3.766.146 und 4.251.652 beschriebenen Verfahren ähnlich ist.

In einen 12-Liter-Reaktor aus Metall mit elektrischer Heizung, der mit einem mechanischen Gitterrührer ausgerüstet ist, gibt man, berechnet auf 5 kg Block-Copolymer:

1958 g	Dimethylterephthalat,
37,50 g	des Stabilisators Irganox 1010 (0,75 % der erhaltenen Polymermasse),
3,92 g	des Katalysators Tetrabutoxytitan (0,20 % der Masse des verwendeten Dimethylterephthalats).
35 3000 g	Oligotetramethylenoxid mit einem Molekulargewicht von 3000 und $y = 40$ und
1064 g	1,4-Butandiol (einschliesslich 30% Überschuss).

40 Das Reaktionsgemisch wird in einer Stickstoffatmosphäre ohne Vermischen auf 100 ° C erhitzt. Danach wird der Rührer eingeschaltet und die Temperatur allmählich auf 160 ° C erhöht. Die Umesterungsreaktion wird aufgrund der abdestillierten Methanolmenge kontrolliert. Die Alkoholdestillation verläuft bei allmählicher Erhöhung der Temperatur auf 220 ° C und dauert eine Stunde und 20 Minuten.

45 Danach wird die Reaktionsmasse langsam im Verlauf von 45 Minuten auf 255 ° C erhöht. Gleichzeitig wird Vakuum angelegt und der Druck auf 0,2 mm Quecksilbersäule gesenkt. Im Verlauf der Polykondensationsreaktion kontrolliert man die Destillation von 1,4-Butandiol und den Rührwiderstand des Rührers. Nach 3 Stunden, wenn der Rührwiderstand des Rührers den Maximalwert erreicht hat, schaltet man den Rührer aus, füllt mit Stickstoffdruck auf, drückt die Polymerschmelze durch eine spaltförmige oder gelochte Düse ins Wasser und zerkleinert das Polymer in einem Zerkleinerungsgerät oder einem Granulator.

50 Die relative Viskosität der 0,5 %igen Polymerlösung in o-Chlorphenol bei 250 ° C betrug 1,45. Die Masse des Block-Copolymers besteht zu 40 % aus Polybutylenterephthalat- und zu 60% aus Polytetramethylenoxidblöcken.

Analog zu Beispiel 8 führt man die Synthese von Polybutylenterephthalat-Polytetramethylenchlorid-Block-Copolymeren mit folgenden Ansatzmengen durch:

55 2690 g	Dimethylterephthalat,
37,50 g	des Stabilisators Irganox 1010 (0,75 % der erhaltenen Polymermasse),
5,38 g	des Katalysators Tetrabutoxytitan (0,20 % der erhaltenen Polymermasse).
2500 g	Oligotetramethylenoxid mit einem Molekulargewicht von 1000 und $y = 14$ und

1330 g 1,4-Butandiol.

Die relative Viskosität der 0,5 %igen Polymerlösung in o-Chlorphenol bei 25 ° C betrug 1,38. Die Masse des Block-Copolymers besteht zu 50 % aus Polybutylenterephthalat- und zu 50% aus Polytetramethylenoxidblöcken.

5

## Tabelle

10

15

### Mechanische Eigenschaften und Hitzebeständigkeit der Block-Copolymere

20

25

30

35

Beispiel	Gehalt an	Blöcken	in %	$\zeta$ D	$\Sigma$ B	$\Sigma$ Rest	Shore-Härte	Hitzebeständigkeit nach Vicat
Nr.	PBT	PAR	PTMO	Mega-Pascal	%	%	D	°C
1	20	20	60	36.5	850	39	50	155
2	35	15	50	39.0	700	42	55	170
3	40	20	40	41.5	750	45	68	175
4	65	5	30	48.0	540	40	76	175
8	40	-	60	29.5	720	78	38	120
9	50	-	50	32.5	680	72	45	140

#### Erklärung der Abkürzungen:

PBT: Polybutylenterephthalat

PAR: Polyarylat

40 PTMO: Polytetramethylenoxid

$\zeta$  D Dehnungsfestigkeit in Mega-Pascal

$\Sigma$  B Bruchdehnung in %

$\Sigma$  Rest zurückbleibende Verformung des Musters in %.

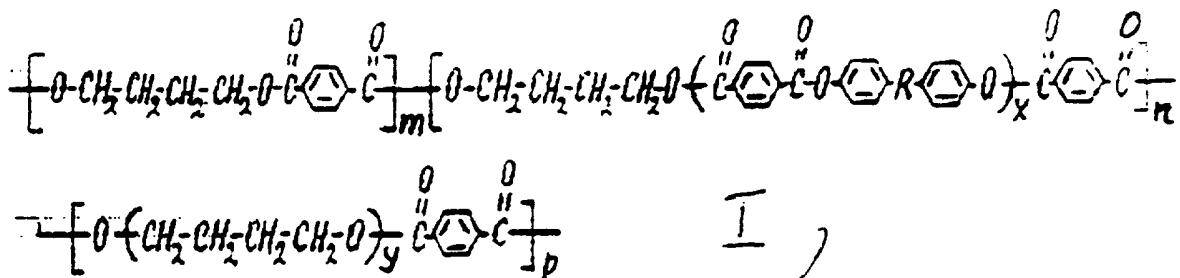
Die synthetisierten Polybutylenterephthalat-Polyarylat-Polytetramethylenoxid-Block-Copolymere (Beispiele 1-4) unterscheiden sich von den ihnen am verwandtesten Analogen, den Polybutylenterephthalat-Polytetramethylenoxid-Block-Copolymeren (Beispiele 8 und 9) durch eine um 20 - 25 % höhere Bruchfestigkeit, durch eine um 40 - 50 % geringere zurückbleibende Verformung und durch eine um 20 - 30 % höhere Hitzebeständigkeit.

50 Diese gleichzeitige Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Hitzebeständigkeit wird dadurch erreicht, dass die Blöcke der schnellkristallisierenden stark hitzebeständigen Polyarylate bei der Abkühlung der Schmelze eine Rolle als Keim der Kristallisationsphase und als Beschleuniger bei der Kristallisation der Polybutylenterephthalatblöcke spielen. Als Resultat erhält man eine vollkommenere, festere und hitzebeständigere Struktur des Polymers mit einem höheren Grad an Kristallinität der festen Blöcke des Polybutylenterephthalats.

55 Dank dieser Eigenschaften lassen sich die Polybutylenterephthälat-Polyarylat-Polytetramethylenoxid-Block-Copolymere in einem breiteren Umfang als die Polybutylenterephthalat-Polytetramethylenoxid-Block-Copolymere bei der Herstellung von Erzeugnissen wie Konstruktionsmaterialien einsetzen.

## Patentansprüche

1. Polybutylenterephthalat-Polyarylat-Polytetramethylenoxid-Block-Copolymere der allgemeinen Formel



15 in der  $x = 1-20$ ,  $y = 8 - 40$  und R eine C-C-Bindung, - CH<sub>2</sub>- oder die Gruppe

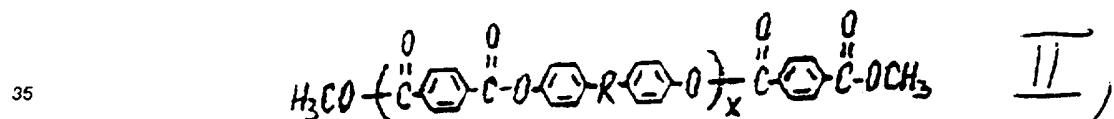


20

ist, mit einem Massegehalt an Polybutylenterephthalatblöcken von 20 - 65 %, an Polyarylatblöcken von 5-20 % und an Polytetramethylenoxidblöcken von 30 - 60 % zur Herstellung von gegossenen und blasextrudierten Konstruktionsmaterialien, Extrusionsmaterialien und Oberflächenbeschichtungen.

25

2. Verfahren zur Herstellung von Polybutylenterephthalat-Polyarylat-Polytetramethylenoxid-Block-Copolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Schmelze bei 150 - 220 °C in Anwesenheit des Katalysators Tetrabutoxytitan und des Wärmestabilisators vom Typ sterisch gehinderter Phenole abwechselnd die Reaktion der Umesterung von Dimethylterephthalat und von Oligoarylat der allgemeinen Formel



40 in der  $x = 1-20$  und R eine C-C-Bindung - CH<sub>2</sub> - oder die Gruppe



45

ist, von 1,4-Butandiol und von Oligotetramethylenoxiddiol mit einem Molekulargewicht von 600 bis 3000, und  $y = 8-40$ , und die Reaktion der Polykondensation der erhaltenen Produkte unter Vakuum bei 220-255 °C durchführt.

50

55