



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 18 991 T2 2005.07.28

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 086 172 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 18 991.8

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/NL99/00330

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 925 466.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/062995

(86) PCT-Anmeldetag: 27.05.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 09.12.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 28.03.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 28.07.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 28.07.2005

(51) Int Cl.⁷: C08K 5/13

C08K 5/18, C08L 67/02

(30) Unionspriorität:

1009287 29.05.1998 NL

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, LU, NL

(73) Patentinhaber:

DSM IP Assets B.V., TE Heerlen, NL

(72) Erfinder:

GIJSMAN, Pieter, NL-6132 CW Sittard, NL; BONTE, Imelda, Geert, B-3590 Diepenbeek, BE

(74) Vertreter:

Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European Patent Attorneys, 81671 München

(54) Bezeichnung: THERMOSTABILISIERTE, SEGMENTIERTE POLYETHERESTER-ZUSAMMENSETZUNG

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

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine segmentierte Polyetherestercopolymerzusammensetzung mit verbesserter thermooxidativer Stabilität. Thermooxidativ stabilisierte Zusammensetzungen sind unter anderem aus US-A-4,205,158 bekannt, worin ein Copolyetherester mit harten Segmenten, abgeleitet von Alkylendiobutandiol und Terephthalsäure oder einem Ester davon, und mit weichen Segmenten, abgeleitet von einem Alkylenoxidglykol, das überwiegend aus einem Glykol von Polypropylenoxid mit Ethylenoxidendgruppen besteht, beschrieben wird. Die thermooxidative Stabilität wird durch die Zugabe von ein oder mehreren N,N'-Alkylen-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamiden) erhalten. In der obengenannten Veröffentlichung wird speziell von einer Kombination des Hexamethylen-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamids) und des Trimethylen-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamids) Gebrauch gemacht. Diese Verbindungen sind unter den Markennamen Irganox® 1098 und 1019 von Ciba kommerziell erhältlich und werden im allgemeinen in der Copolyetheresterzusammensetzung in einem Gewichtsprozentanteil von ungefähr 0,15/0,15 angewendet. Eine derartige Zusammensetzung wird angewendet, da insbesondere die aktivste Komponente, Irganox® 1098, gewöhnlich aus der Zusammensetzung ausblutet, was höhere Konzentrationen nicht wünschenswert macht, und in der Praxis weisen diese höheren Konzentrationen ebenso eine relativ kleine zusätzliche Stabilisierungswirkung wegen des Ausblutens auf. Kommerziell erhältliche Copolyetheresterzusammensetzungen enthalten normalerweise Kombinationen aus phenolischen Antioxidantien auf der Grundlage von Irganox 1098®. Andere Beispiele von thermooxidativen Stabilisatoren und Kombinationen davon werden in dem Buch Thermoplastic Elastomers, 2. Auflage, S. 212–213, (1996), Carl Hanser Verlag, ISBN 3-446-175983-8 angegeben. Da insbesondere bei Automobilanwendungen verschiedene Teile immer höheren Wärmeflastungen unterzogen werden und absolut keine Konzessionen in bezug auf die Haltbarkeit der Teile, die aus thermoplastischen Polyetherestercopolymer hergestellt werden, gemacht werden können, besteht eine Notwendigkeit zur weiteren Verbesserung der Beständigkeit von segmentierten Copolyetherestern. Beispiele dieser Teile umfassen sogenannte innenliegende Verkleidungen und gewundene Rohre. Erfordernisse, die dadurch erfüllt werden sollen, sind, daß die Flexibilität nicht unter einen bestimmten Wert über einen sehr langen Zeitraum fällt, d. h. für die Bestehensdauer des Fahrzeugs. Im allgemeinen müssen die Teile in der Lage sein, zumindest 50% Verformung ohne Bruchbildung zu widerstehen.

[0002] Aufgrund dieser höheren Erfordernisse können Copolyetheresterzusammensetzungen, deren Leistung in der Vergangenheit zufriedenstellend waren, nicht länger die gegenwärtigen Erfordernisse der Bereitstellung einer stabilen Copolyetheresterzusammensetzung, die höherer Wärmeflastung widerstehen kann, erfüllen.

[0003] Die Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine segmentierte Polyetherestercopolymerzusammensetzung mit einer verbesserten Stabilität bei erhöhter Temperatur bereitzustellen.

[0004] Die Erfinder lösten diese Aufgabe mit einer Copolymerzusammensetzung, enthaltend:

- 1) ein segmentiertes Polyetherestercopolymer, abgeleitet von Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure oder einem Ester davon, einem Alkylendiobutandiol, Polypropylenoxidglykol, welches Ethylenoxidendgruppen an den Polypropylenoxidsegmenten enthält, und gegebenenfalls einem Verzweigungsmittel,
- 2) eine wirksame Menge einer Stabilisatorkombination, enthaltend mindestens
 - (2a) mindestens einen thermooxidativen Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe von phenolischen Antioxidantien, und
 - (2b) mindestens einen thermooxidativen Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe von aromatischen Aminen,
- 3) gegebenenfalls andere Additive.

[0005] Komponente (1) ist ein segmentiertes Polyetherestercopolymer, von dem die harten Segmente aus wiederholenden Alkylenterephthalat- oder Alkylenphthalateinheiten, beispielsweise Butylen- oder Propylen-terephthalat, aufgebaut sind, und von dem die weichen Segmente aus einem Polyetherpolyol abgeleitet sind, das aus Propylenoxideinheiten aufgebaut ist, wobei die letzte(n) Einheit oder Einheiten des Polyalkylenoxids der Kette die Ethylenoxideinheit(en) ist/sind. Das Verhältnis zwischen der Anzahl von Propylenoxid- und Ethylenoxideinheiten kann innerhalb eines breiten Bereiches, vorzugsweise zwischen 20 : 1 und 1 : 6, vorzugsweise zwischen 10 : 1 und 1 : 1, variieren. Das Verhältnis zwischen dem Gehalt des weichen Segments und dem Gehalt des harten Segments ist auch für das Ziel der Erfindung nicht kritisch und kann innerhalb eines Bereiches variieren, daß die Shore-D-Härte des segmentierten Polyetheresterelastomers im allgemeinen zwischen 75 und 25 liegt. Die harten Segmente können gegebenenfalls ebenso eine geringe Anzahl an Einheiten, abgeleitet von einer anderen aromatischen Dicarbonsäure, beispielsweise Isophthalsäure, enthalten, aber der Gehalt davon sollte begrenzt werden, um zu gewährleisten, daß neben anderen Dingen das Kristallisati-

verhalten des Copolyetheresters nicht nachteilig beeinflußt wird.

[0006] Das Molgewicht der Segmente kann innerhalb eines breiten Bereiches variieren, aber vorzugsweise wird das Molgewicht, Mn, der weichen Segmente zwischen 300 und 4000, stärker bevorzugt zwischen 500 und 3000, und am stärksten bevorzugt zwischen 750 und 2500 ausgewählt.

[0007] Die Kettenverzweigung kann mit den üblichen Verzweigungsmitteln bewirkt werden. Beispiele werden unter anderem in US-A-4,205,158 beschrieben. Trimellithsäure oder Trimellithsäureanhydrid und Trimethylolpropan sind bevorzugt. Der Gehalt an Verzweigungsmittel, wenn vorhanden, wird so ausgewählt, daß eine gewünschte Schmelzviskosität erhalten wird. Im allgemeinen wird der Verzweigungsmittelgehalt nicht höher als 6,0 Äquivalente pro 100 Mol Terephthalsäure (+ jede andere aromatische Dicarbonsäure, die vorliegt), vorzugsweise niedriger als 3,0, und am stärksten bevorzugt niedriger als 1,5 Äquivalente pro 100 Mol Terephthalsäure sein.

[0008] Die Menge von (2) kann innerhalb eines breiten Bereiches in Abhängigkeit der Erfordernisse variieren, beispielsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, und wird hauptsächlich durch das gewünschte Stabilitätsniveau bestimmt. Für eine hohe Stabilität ist ein Gehalt von (2) von zumindest 0,5 Gew.-% in bezug auf den Copolyetherester bevorzugt, während die maximale Stabilität bei einem Gehalt von zumindest 1,5 Gew.-% erhalten wird, nachdem eine weitere Erhöhung des Gehalts nur eine geringfügige Wirkung hat. Im allgemeinen ist die Fraktion von (2a) in (2) kleiner als die Fraktion von (2b). Insbesondere wenn (2a) eine Tendenz zum Ausbluten aus der Zusammensetzung aufweist, sollte eine relativ kleine Fraktion von (2a) verwendet werden.

[0009] Das obige läßt nicht darauf schließen, daß die Zusammensetzungen mit einem Gehalt von (2), der geringer als 0,5 Gew.-% ist, nicht innerhalb des Schutzmfangs der vorliegenden Patentanmeldung liegen. Neben den Komponenten (1) und (2), wie bereits definiert, kann die Zusammensetzung noch andere Hilfsmittel enthalten, beispielsweise UV-Stabilisatoren, thermooxidative Stabilisatoren, die mittels eines unterschiedlichen Mechanismus aktiv sind, beispielsweise organische Phosphorverbindungen oder Thioverbindungen, Farbstoffe, Ruß, Verarbeitungshilfsmittel, beispielsweise Trennmittel, Füllstoffe, usw.

[0010] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung findet insbesondere in Gegenständen Anwendung, die häufigen Dimensionsveränderungen bei erhöhter Temperatur unterliegen. Beispiele umfassen Faltenbalge, die verwendet werden, um Universalverbindungen in Automobilen zu versiegeln, Faltenbalge zum Abschirmen von Federsystemen, gewundene Rohre, Dichtungen, usw.

[0011] Diese Gegenstände aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bilden ebenso einen Teil der vorliegenden Erfindung.

[0012] Die Gegenstände gemäß der Erfindung können unter Verwendung der üblichen Verfahren, beispielsweise Spritzgießen, Formpressen und Blasformen, erhalten werden. Es kann sowohl die Technologie des Spritzgießens als auch die des Extrusionsblasformens mit guten Ergebnissen verwendet werden. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist insbesondere zum Blasformen geeignet.

[0013] Die Wahl des Molgewichtes und des Verzweigungsgrads von (1) hängt von der gewünschten Anwendung und der dafür erforderlichen Verarbeitungstechnik ab. Im allgemeinen wird der Schmelzflußindex (MFI) zwischen 0,5 und 50 g/10 min liegen, wobei für Spritzgießanwendungen im allgemeinen höhere MFI-Werte erforderlich sind als für die Extrusion. Zum Blasformen ist ein niedriger MFI notwendig.

[0014] Beispiele von Komponenten (2a) und (2b), deren Aktivität in segmentierten Polyetherestercopolymeren in dem bereits zitierten Buch Thermoplastic Elastomers und den Referenzen darin beschrieben wird, umfassen:

(2a) phenolische Antioxidantien, insbesondere gehinderte Phenole:

2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, bekannt unter anderem unter den Markennamen Ionol von Shell, Nau-gard® BHT von Uniroyal und Ultranox 226 von General Electrics;

2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, Ethyl® 724 von Ethyl Corp;

2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), die Markennamen umfassen Antioxidant BKF von Bayer, Oxichek 114 von Ferro und Ultranox 246 von General Electrics;

1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)propionat, unter anderem Anox® 20 von Great Lakes und Irganox® H 1330 von Ciba-Geigy;

N,N'-Hexamethylen-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydro-cinnamamid), Irganox® 1098 von Ciba-Geigy;

2,2'-Oxamido-bis-ethyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-fenyl)-propionat, Naugard® XL1 von Uniroyal Chemi-

cal;

1,3,5-Tris(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxybenzyl)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion, Irganox® 3114, Ciba-Geigy;

1,3,5-Tris(4-t-butyl-2,6-dimethyl-3-hydroxy-benzyl)-isocyanurat, Cyanox® 1790 von Cytec;

Tetrakis[methylen(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)]methan, Irganox® 1010 von Ciba-Geigy;

2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-t-butylphenol), Isonox® 129 von Schenectady Chemicals;

2-Propylencarbonsäure, 2-isopentan-6[(3-isopentan-2-hydroxy-5-isopentan-phenyl)-ethyl]-4-methyl-phenyl-ester, Sumilizer® GS von Sumitomo;

butyliertes Reaktionsprodukt von p-Kresol/Dicyclopentadien, Ralox® LC von Raschig;

N,N'-1,3-Propandiylbis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamid);

(2b) aromatische Amine

4,4'-Dicumyldiphenylamin, unter anderem bekannt unter dem Markennamen Naugard® 445 von Uniroyal Chemical;

N,N'-Diphenyl-p-phenyldiamin, unter anderem Permanex® DPPD von Vulnax;

4,4'-Di-octyl-di-phenyl-amin, unter anderem Vanox® 12 von RT Vanderbilt;

N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylen-diamin, unter anderem AO 22® von Dupont de Nemours oder Topanol® M von ICI;

N,N'-Diphenylamin, Naugard® J von Uniroyal Chem;

Poly-(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydro-chinolin), Flectol® H von Monsanto.

[0015] Die Aktivität von sowohl den phenolischen Antioxidantien als auch den aromatischen Aminen liegen in ihrer Funktion als Radikalfänger. Im Hinblick darauf würde eine offensichtlichere Lösung die sein, wie ebenso in dem Verweis von Thermoplastic Elastomers genannt, eine Kombination von Stabilisatoren mit unterschiedlichen Funktionen auszuwählen. Ein optimales Ergebnis kann beispielsweise von der Kombination eines Radikalfängers, eines Hydroperoxidzersetzers und gegebenenfalls ebenso eines Formaldehydfängers erwartet werden.

[0016] Es ist daher sehr überraschend, daß die Kombination eines phenolischen Antioxidans und eines aromatischen Amins eine sehr große Wirkung auf die thermooxidative Stabilität des segmentierten Copolyetheresters aufweist, wobei diese Kombination diese große Wirkung nur für den Copolyetherester, der unter Komponente 1 definiert ist, aufweist.

[0017] Die Erfindung wird nun auf Basis der folgenden Beispiele und Vergleichsexperimente erläutert. Die angegebenen Mengen an Stabilisator wurden in die Schmelze in dem genannten Polyetherester aufgenommen. Die Polyetherester wurden unter Verwendung des Verfahrens, das unter anderem in Thermoplastic Elastomers, 2. Auflage, S. 195-197 (1996) Carl Hanser Verlag und den darin angegebenen Referenzen beschrieben wird, in Gegenwart von 0,02 Gew.-% Irganox® 1098 hergestellt und sind so kommerziell erhältlich.

[0018] Teststäbe für ISO-Zugversuche werden in einem Heißluftofen bei drei Temperaturen, d. h. 135°C, 120°C und 105°C, gehalten und nach unterschiedlichen Zeitintervallen wird die Bruchdehnung an einer Anzahl von Proben gemessen.

Experiment I

[0019] In einem ersten Experiment wurde eine Reihe von Polyetherestern von unterschiedlichen Härten und Zusammensetzungen und stabilisiert mit zwei Typen von phenolischen Antioxidantien gemäß dem Stand der Technik getestet. Tabelle 1 stellt die unterschiedlichen Polyetherestercopolymere und die verwendeten Stabilisatoren sowie die Zeit, nach der sich die Bruchdehnung (BD) auf die Hälfte des anfänglichen Wertes verringerte, dar.

Tabelle 1

Polyether-ester	I 1330 [Gew.-%]	I 1098 [Gew.-%]	BD [%]	T1/2, 135 °C [Stunden]	120 °C	105 °C
EM 460	0,5		1250	45	205	975
EL 550	0,5		870	100	455	1960
EL 740	0,5		550	425	1525	>4000
PL 380	0,5		980	80	320	1450
PL 580	0,05		283	11	45	225
PL 580	0,5		437	180	725	2850
PL 580		0,05	320	7	35	150
PL 580		0,5	356	280	2150	>4000
PL 720	0,5		420	370	1900	>4000

- EM 460 ist ein Copolyetherester auf der Basis von Polytetrahydrofuran und PBT mit einer Shore-D-Härte = 45, erhältlich unter dem Markennamen Arnitel® EM 460 von DSM, Niederlande.
- EL 550 wie EM 460, aber mit einer Shore-D-Härte = 55, erhältlich unter dem Markennamen Arnitel® EL 550 von DSM.
- EL 740 wie EM 460, aber mit einer Shore-D-Härte = 74, erhältlich unter dem Markennamen Arnitel® EL 740 von DSM.
- PL 380 ist ein Copolyetherester auf der Basis von Polypropylenoxid mit Ethlyenoxidendgruppen und Polybutylenterephthalat mit einer Shore-D-Härte = 38, erhältlich unter dem Markennamen Arnitel® PL 380 von DSM.
- PL 580 wie PL 380, aber mit einer Shore-D-Härte = 58, erhältlich unter dem Markennamen Arnitel® PL 580 von DSM.
- PL 720 wie PL 380, aber mit einer Shore-D-Härte = 72, erhältlich unter dem Markennamen Arnitel® EL 720 von DSM.
- I 1330 ist Irganox 1330® von Ciba-Geigy, Schweiz.
- I 1098 ist Irganox 1098® von Ciba-Geigy.

[0020] Diese Experimente beweisen, daß die weicheren Copolyetherester, d. h. die Copolymeren mit einem höheren Gehalt an weichen Segmenten, weniger stabil als die härteren sind. Irganox® 1098 scheint manchmal wirksamer als Irganox® 1330 zu sein. Jedoch weisen die Proben mit Irganox® 1098 Oberflächenfärbungen auf, die durch das Ausbluten des Irganox® 1098 verursacht werden, das aus diesem Grund in der Praxis bei Gehalten von höher als etwa 0,25 Gew.-% nicht verwendet werden kann. Ein ähnliches Phänomen, obwohl zu einem geringeren Grade, wird in Irganox® 1330 gefunden.

[0021] Der Copolyetherester mit Polytetramethylenoxid als weichem Segment scheint manchmal weniger stabil als der vergleichbare (dieselbe Härte) Copolyetherester auf der Basis von Polypropylenoxid zu sein. Jedoch sind die Unterschiede klein, und wenn eine restliche BD von 50% als Standard für die Lebensdauer verwendet wurde, sind sie vernachlässigbar.

[0022] Es ist ebenso offensichtlich, daß das Altern bei 135°C unzureichend inhibiert wird.

Experiment II

[0023] In einem zweiten Experiment wurde eine Anzahl von Stabilisatoren getestet, um die Wirkung ihrer Konzentrationen auf die Bruchdehnung für zwei Copolyetherester beim Altern bei 135°C zu bestimmen. Die folgenden Proben wurden hergestellt und getestet:

Proben 1 bis 2:	Arnitel® EM400 + Irganox® 1330 (0,5 bzw. 1,0 Gew.-%)
Proben 3 bis 5:	Arnitel® EM400 + Irganox® 1098 (0,25, 0,50 und 1,0 Gew.-%)
Proben 6 bis 7:	Arnitel® PL580 + Irganox® 1330 (0,50 und 1,0 Gew.-%)
Proben 8 bis 10:	Arnitel® PL580 + Irganox® 1098 (0,25, 0,50 und 1,0 Gew.-%)

[0024] Der Vergleich der Bruchdehnung (in%) als eine Funktion der Zeit beweist, daß sich die Wirksamkeit der phenolischen Stabilisatoren in den Arnitel®-E-Proben nicht mit der Stabilisatorkonzentration erhöht. Eine derartige Beziehung zwischen Wirksamkeit und Konzentration scheint in dem Polypropylenoxid-basierenden Arnitel® P zu existieren. Mit Irganox® 1330 wird jedoch erwartet, daß von sehr hohen Konzentrationen Gebrauch gemacht wird, die fähig sind, eine ausreichend hohe Bruchdehnung für eine ausreichend lange Zeit zu realisieren. Jedoch weisen hohe Konzentrationen des phenolischen Stabilisators eine stark nachteilige Wirkung auf die Farbe auf und verursachen das Ausbluten, und sollten daher vermieden werden. Das Irganox® 1098 ist wesentlich wirksamer und etwa 1% davon in der Zusammensetzung haben in den meisten Fällen eine ausreichend hohe Stabilität. Wegen der sogenannten Ausblutungswirkung kann Irganox® 1098 jedoch im allgemeinen nicht in Konzentrationen von höher als etwa 0,25 Gew.-% verwendet werden.

[0025] Es wurde anschließend untersucht, ob die Wirkung des phenolischen Antioxidans durch die Verwendung von Co-Stabilisatoren verbessert werden kann.

Experiment III

[0026] 0,5 Gew.-% Irganox® 1098 und 0,5 Gew.-% eines zweiten Stabilisators wurden zu Arnitel® EM400 zugegeben, wonach die thermooxidative Stabilität bei 120°C als die Veränderung der Bruchdehnung von expanierten Teststücken bestimmt wurde. Als zweiter Stabilisator wurden Naugard® 445, Sumilizer® TDP, ein Thiosynergist, Pentaerithrytol-tetrakis-(3-laurylthiodipropionat), PEP 36®, ein organisches Phosphit, Bis-(2,6-di-t-butyl-4-methyl-phenyl)-pentaerithrytoldiphosphit von ADEKA Argus und zusätzliche 0,5 Gew.-% Irganox® 1098 zugegeben. Die Zugabe der Co-Stabilisatoren verlängert die Lebensdauer, aber keiner der verwendeten Co-Stabilisatoren ist so wirksam wie oder besser als Irganox® 1098. Aromatisches Amin-Naugard® 445 weist die geringste Wirkung auf.

Experiment IV

[0027] Variierende Mengen von Naugard® 445 (0, 0,25, 0,50 und 1,0 und 2,0 Gew.-%) wurden zu Arnitel® EM400 mit einem Grundgehalt von 0,25 Gew.-% Irganox® 1098 zugegeben. Von diesen Zusammensetzungen wurde das Altern bei 135°C gemessen.

[0028] Die Probe ohne Naugard® 445 bewies, daß sie all ihre mechanische Festigkeit nach etwa 8 bis 9 Tagen verlor. Für alle Proben, zu denen Naugard® 445 ebenso zugegeben worden ist, schien dies bis nach etwa 14 Tagen nicht aufzutreten, wobei eine Erhöhung des aromatischen Amingehalts, wenn überhaupt, eine negative Wirkung auf die Entwicklung der Bruchdehnung aufwies. Der Austausch von Irganox® 1098 durch Naugard® 445 führte daher nicht zu einer signifikanten Verlängerung der Lebensdauer.

Experiment V

[0029] Dieselben Mengen an Naugard® 445 wie in dem Fall von EM 400 (Exp. IV) wurden zu Arnitel® PM 580 mit demselben Grundgehalt von 0,25 Gew.-% Irganox® 1098 zugegeben und die Lebensdauer bei 135°C bestimmt, die als Halbwertszeit für die Bruchdehnung gemessen wurde. In einem Vergleichsexperiment wurde die Wirkung von Naugard® 445 auf Arnitel® PM 580 in Abwesenheit eines phenolischen Stabilisators bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Irganox® 1098 Gehalt [Gew.-%]	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0	1,0
Naugard® 445 [Gew.-%]	0	0,25	0,50	1,0	2,0	1,0	0
Halbwertszeit, BD [Tage]	8	30	50-60	50-60	35-40	25	35

[0030] Im Gegensatz zu Arnitel® EM tritt in Arnitel® PM eine stark synergistische Wirkung auf.

Experiment VI

[0031] Das Altern einer Anzahl der vorhergehenden Zusammensetzungen wurde bei 135°C getestet, wobei die Prüfkörper mit der Kupferplatte auf einer Seite während der Exponierung in dem Heißluftofen in Kontakt bleiben. Das Ende der Lebensdauer = der Moment, bei dem die Bruchdehnung ≤ 50% beträgt. Aus den erhaltenen Ergebnissen wird die besonders vorteilhafte Wirkung der Kombination einer phenolischen Verbindung und eines aromatischen Amins als Stabilisator im Vergleich zu der Wirkung der einzelnen Stabilisatoren beim Altern für die häufig auftretende Situation des thermoplastischen Elastomers, das mit Metall in Kontakt ist, offensichtlich.

Tabelle 3

Arnitel® PM 580									
Irg 1330 [Gew.-%]	0	0,25						0,50	0,25
1098 [Gew.-%]	0		0,50				0,50	0,27	
Naugard® 445 [Gew.-%]	0			1,00		1,00	1,00	0,50	1,00
Naugard® XL 1 [Gew.-%]	0				0,25	0,50			0,25
Dehnungsrest 50 % [Tage]	12*)	6	32	31			>50	>50	40
+ Kupfer	8*)	<2	10	17	10	26	40	35	28
									31

*) Stunden

Patentansprüche

1. Thermooxidativ stabilisierte, segmentierte Polyetherestercopolymerzusammensetzung, enthaltend:
 1) ein segmentiertes Polyetherestercopolymer, abgeleitet von Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure oder einem Ester davon, einem Alkylendiol, Polypropylenoxidglykol, welches Ethylenoxidendgruppen an den Polypropylenoxidsegmenten enthält, und gegebenenfalls einem Verzweigungsmittel,
 2) eine wirksame Menge einer Stabilisatorkombination, enthaltend mindestens
 (2a) mindestens einen thermooxidativen Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe von phenolischen Antioxidantien, und
 (2b) mindestens einen thermooxidativen Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe von aromatischen Aminen,
 3) gegebenenfalls andere Additive.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das phenolische Antioxidans aus der Gruppe von N,N'-Hexamethylen-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamamid), 2,2'-Oxamido-bis-(ethyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat) und N,N'-1,3-Propan-diylbis(3,5-di-tert-butyl-hydroxy-hydrocinnamamid) ausgewählt worden ist.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das phenolische Antioxidans N,N'-Hexamethylen-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamamid) ist.
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Amin aus der Gruppe von 4,4'-Dicumyldiphenylamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylen-diamin, 4,4'-Diaceyldiphenylamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylen-diamin, N,N'-Diphenylamin und Poly-(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin) ausgewählt worden ist.
5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Amin 4,4'-Dicumyldiphenylamin ist.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis zwischen den Anzahlen von Propylenoxid- und Ethylenoxideinheiten in dem segmentierten Polyetherestercopolymer zwischen 20 : 1 und 1 : 6, vorzugsweise zwischen 10 : 1 und 1 : 1 liegt.
7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Shore D-Härte des segmentierten Polyetherestercopolymers zwischen 75 und 25 beträgt.
8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an (2) zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 und 1,5 Gew.-% beträgt.
9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an (2) zwischen 0,5 und 1,5 Gew.-% beträgt.
10. Produkt, erhalten mit der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Verwendung der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in einem Produkt, das in Kontakt mit einem Metall ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen