

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. August 2006 (31.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/089574 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 71/12 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/013208

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Dezember 2005 (09.12.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 008 551.2
23. Februar 2005 (23.02.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **RÖHM GMBH** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293
Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHERBLE, Jonas**
[DE/DE]; Am Klingenteich 15a, 64367 Mühlthal (DE).
KROHMER, Christoph [DE/DE]; Hans-Böckler-Ring
28, 64589 Stockstadt (DE). **FRITZ, Hans-Gerhard**
[DE/DE]; Göttenweg 10, 73066 Uhingen (DE). **JIN, Fan**
[DE/DE]; Böblinger Strasse 398, 70569 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FLOW PROPERTIES FOR POLYPHENYLENE OXIDE MELTS WHILE A FIRST PROCESSING

(54) Bezeichnung: FLIESSVERHALTEN VON POLYPHENYLENOXIDSCHMELZEN WÄHREND DER VERARBEITUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for low linking polyphenilene oxides or polyphenilene ethers (PPO) consisting in
extruding or kneading PPO-containing moulding materials.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur leichten Vernetzung von Polyphenylenoxiden oder Polypheny-
lenethern (PPO) bei der Extrusion oder beim Kneten von PPO-Formmassen.

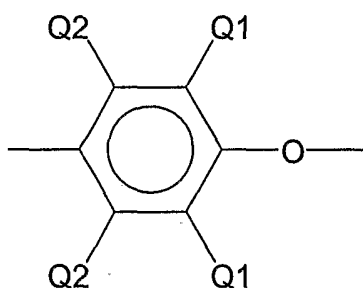


WO 2006/089574 A1

Fließverhalten von Polyphenylenoxidschmelzen während der Verarbeitung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur leichten Vernetzung von Polyphenylenoxiden oder Polyphenylenethern (PPO) bei der Extrusion oder beim Kneten von PPO-Formmassen.

Die Polyphenylenether, die in diesen Zubereitungen brauchbar sind umfassen eine Vielzahl struktureller Einheiten der allgemeinen Formel



wobei in jeder dieser Einheiten unabhängig jedes Q1 unabhängig Halogen, primäres oder sekundäres Niederalkyl (d. h. Alkyl mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen, Phenol, Halogenalkyl, Aminoalkyl, Kohlenwasserstoffoxy oder Halogenkohlenwasserstoffoxy ist, wobei mindestens 2 Kohlenstoffatome die Halogen- und Sauerstoffatome voneinander trennen und jedes Q2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, primäres oder sekundäres Niederalkyl mit den unten aufgeführten Bedeutungen, Phenyl, Halogenalkyl, Kohlenwasserstoffoxy oder Halogenkohlenwasserstoffoxy ist, wie für Q1 definiert.

Beispiele geeigneter primärer Niederalkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl, n-Amyl, Isoamyl, 2-Methylbutyl, n-Hexyl, 2,3- oder 4-Methylpentyl und die entsprechenden Heptylgruppen. Beispiele sekundärer Niederalkylgruppen sind Isopropyl, sec-Butyl und 3-Pentyl. Vorzugsweise sind alle Alkylreste eher geradkettig als verzweigt. Am häufigsten ist jedes Q1 Alkyl

oder Phenyl, insbesondere C1-4 Alkyl und jedes Q2 ist Wasserstoff. Geeignete Polyphenylenether und ihre Zubereitungen sind in einer großen Anzahl von Patentschriften beschrieben (z.B. DE41 279 78, EP226 149, JP07026018, EP133 657, JP51027702).

Unter „PPO-basierten Formmassen“ oder „PPO-Formmassen“ sind im Folgenden Zubereitungen zu verstehen, die zu mindestens 40 Gew%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew% und besonders bevorzugt zu mindestens 75 Gew% aus den oben beschriebenen Polyphenylenethern bestehen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Wasserstoffatome in Benzylposition an aromatischen Ringen besonders leicht durch Radikale abstrahiert werden können. Die entstehenden Benzylradikale können mit geeigneten Reagenzien weiterreagieren (Streitwieser/Heathcock: Organische Chemie, VCH Weinheim). Auf diese Weise sind Chlorierungen und Bromierungen oder auch die Addition von ungesättigten Verbindungen möglich.

Behandelt man Polymere, die Benzylwasserstoff enthalten, mit Radikalen, die z.B. durch den Zerfall von Peroxiden entstehen, so kommt es dementsprechend zur Bildung von Benzylradikalen an den Polymerketten. Diese Radikale können rekombinieren und Polymerketten untereinander vernetzen (z.B. Ghaoui, L.; Shanfield, H. Zlatkis, A., *Chromatographia* (1984), 18(1), 11-14). Die Zugabe von Styrol führt zu Propfcopolymeren (US4483958).

Werden größere Mengen, d.h. mehr als 10% bezogen auf die Gesamtmasse mehrfach ungesättigte Verbindungen wie z.B. Triallylisocyanurat (TAIC) eingesetzt, so kommt es zu einer starken Vernetzung unter Einbeziehung des Ausgangspolymeren. So wird die Formulierung von (modifiziertem) Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)oxid mit großen Mengen TAIC und Peroxiden in mehreren Patentanmeldungen (z.B. WO2003/033566, WO2002/018493, JP2000297165) beschrieben. Ähnliche Formulierungen basieren auf den Vernetzern 4,4'-Dimaleimidodiphenylmethan (JP63049694, DE3207260) oder

einem maleimidfunktionalisierten Anilin-Formaldehydcopolymer (JP01053298). Durch das Aushärten dieser Formulierungen werden stark vernetzte, unschmelzbare duroplastische Platten erhalten, die in mit Kupfer kaschierter Form als Leiterplatten für elektrische Schaltungen angewendet werden.

Weitere Beispiele für Formulierungen für Leiterplatten basieren auf PPO, das in einem vorgeschalteten Verfahrensschritt mit reaktiven Gruppen ausgestattet wurde. Z.B. kann PPO mit Allylgruppen funktionalisiert werden und dann mit Triallylcyanurat und/ oder Triallylisocyanurat copolymerisieren (z.B. JP03045650, JP04091223). Die Funktionalisierung von PPO erfolgt dabei entweder bereits bei der Synthese durch Copolymerisation geeigneter Monomere, wie z.B. von 2-Allyl-6-Methylphenol (US 3.422.062) oder weitaus häufiger in einem gesonderten Modifizierungsschritt in Lösung oder im geschmolzenen Polymer. Ein Beispiel für die Modifikation in Lösung ist die Nitrierung von PPO in Chloroform und anschließende Reduktion. Das so erhaltene aminofunktionalisierte PPO ist mit mehrfach funktionellen Säureanhydriden oder Epoxiden vernetzbar (DE16 942 74).

Auch bei der Herstellung von Membranen für Brennstoffzellen oder semipermeablen Membranen wird vernetzbar modifiziertes PPO genutzt. In diesem Anwendungsbereich ist die Erzeugung von Brommethylgruppen durch radikalische Bromierung in Lösung häufig der erste Modifikationsschritt. Diese können dann z.B. mit Aminoalkyltrialkoxysilanen umgesetzt werden, die in wäßriger Lösung in einem Sol-Gelprozess vernetzen (US 455.156). Auch die Wittig-Reaktion kann genutzt werden, um vinylmodifiziertes PPO herzustellen (US 4.882.057, US 4.634.742, Percec, Virgil; Auman, Brian C., Makromolekulare Chemie (1984), 185(11), 2319-36). Ein weiteres Beispiel ist die Vernetzung durch nukleophile Substitution des Broms mit NH_4OH , NH_3 oder Ethylendiamin (EP 130 963 bzw. US 4.468.501, De Barros, G. G.; Huang, M. W.; Frisch, H. L., Journal of Applied Polymer Science (1992), 44(2), 255-61). Eine verwandte Methode beruht auf der Chloracetylierung von PPO in Lösung

durch elektrophile aromatische Substitution und anschließender Vernetzung mit Aminen (z.B. EP130964). Weiterhin wurde die Vernetzung sulfonierten PPOs mit Polyaminen beschrieben (JP 63305904).

Die in den angeführten Beispielen reaktiv modifizierten Polyphenylenoxide (PPO) könnten prinzipiell auch zu einer leichten Vernetzung genutzt werden, wie sie für eine Modifikation der Fließeigenschaften der entsprechenden PPO-Schmelze benötigt werden. Ein erheblicher Nachteil dieser Methoden ist jedoch, dass die Funktionalisierung von PPO einen zusätzlichen Verfahrensschritt bedeutet und das Verfahren damit unwirtschaftlich wird. Dies betrifft im Besonderen die Modifikation von PPO in Lösungsmitteln, da hier das Polymer gelöst wird und die Lösungsmittel nach der Funktionalisierung wieder entfernt werden müssen. Auch die direkte Herstellung von reaktiv modifiziertem PPO durch Copolymerisation wie oben beschrieben kann nur bei extrem hohen Tonnagen wirtschaftlich durchgeführt werden.

In der JP57149317 wird die Vernetzung von PPO durch gemeinsames Erhitzen mit Pentaerythrittriacylat ohne Zugabe von Initiatoren beschrieben. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass sie auf die reaktionsfähigen, aber toxikologisch bedenklichen Acrylate beschränkt ist. Die Reaktionsfähigkeit von Methacrylaten oder anderen vinyllischen Verbindungen ist ohne die Zugabe von Initiatoren zur Vernetzung nicht ausreichend.

Nachteilig bei allen genannten Verfahren ist die hohe Vernetzungsdichte. Die resultierenden Materialien sind unschmelzbar und können daher nicht durch Extrusion oder Spritzguss weiterverarbeitet werden.

Unmodifizierte PPO-Formmasse, wie sie kommerziell beispielsweise als Vestoran[®] verfügbar ist, ist zur Herstellung von Schaumstoffen oder auch zum Blasen von Folien nicht geeignet. Der Grund dafür ist das ungünstige Fließverhalten dieser Formmassen. Misst man die uniaxiale Dehnviskosität bei verschiedenen Dehngeschwindigkeiten, so zeigt unmodifizierte PPO-Schmelze

eine leichte Dehnverfestigung, die für eine Schaumextrusion aber bei Weitem nicht ausreichend ist (Abbildung 1).

Die Dehnverfestigung kann neben einer direkten Messung auch durch die Messung von Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Frequenz in einer schmelzerheologischen Untersuchung abgeschätzt werden (Abbildung 2). Verlust- und Speichermodul nehmen mit zunehmender Temperatur ab, d.h. die Fließfähigkeit der Schmelze nimmt zu. Besonders bei niedrigen Frequenzen ist aber der Verlustmodul deutlich höher als der Speichermodul. Deformationsenergie wird von der Schmelze dissipiert und führt nicht zu einer Erhöhung der Spannung. Für eine solche Schmelze ist also eine eher geringe Dehnverfestigung zu erwarten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren anzugeben, mit dem in wirtschaftlicher Weise eine leichte Vernetzung von im industriellen Maßstab hergestellter PPO-basierter Formmasse durchgeführt werden kann. Dabei soll das Verfahren die Möglichkeit bieten, die Schmelzeigenschaften in einfacher Weise während der Extrusion anzupassen. Einfach bedeutet hier, dass auf zusätzliche Verfahrensschritte und ungewöhnliche Installationen an Extrusionsanlagen möglichst verzichtet werden soll. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher auch, die Schmelze in einfacher Weise so zu modifizieren, dass der Speichermodul möglichst über den gesamten Frequenzbereich über dem Verlustmodul liegt.

Die Aufgabe wurde durch ein Verfahren zur Herstellung von fließfähigen, leicht vernetzten PPO-basierten Formmassen gelöst, dadurch gekennzeichnet, dass Radikalinitiatoren und/oder vinyllisch ungesättigte Vernetzer der Formmasse vor der Verarbeitung oder an geeigneter Stelle im Extruder zugegeben werden.

Das Aufschmelzen des PPO erfolgt bei Temperaturen zwischen 220 und 350°C, bevorzugt zwischen 240 und 300°C. Geeignete Radikalinitiatoren sollten daher in diesen Temperaturbereichen folgende Eigenschaften haben:

- schneller Zerfall, d.h. Halbwertszeiten bei 180°C von einer Minute und darunter
- die gebildeten Radikale und die Initiatoren sollten in den genannten Temperaturbereichen möglichst nicht flüchtig sein. Leicht flüchtige Initiatoren können mit Hilfe von gasdichten Dosiereinrichtungen auch verwendet werden.
- Bevorzugt werden Radikalinitiatoren, die beim Zerfall Methyl- oder Alkoxyradikale bilden, da diese Radikale besonders gut Wasserstoffatome abstrahieren.

Überraschend wurde gefunden, dass durch die Zugabe von geeigneten Radikalinitiatoren, vorzugsweise von Peroxidinitiatoren, die Vernetzung von PPO-basierten Formmassen gesteuert werden kann.

Es wurde gefunden, dass Radikalinitiatoren ausgewählt aus der Gruppe t-Butylhydroperoxid (TBHP), Cumolhydroperoxid (CUHP) und 2,5-bis-(t-Butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexin (DYBP) und deren Mischungen, sowie Mischungen mit anderen Initiatoren (z.B. tert-Butylperbenzoat) besonders geeignet sind.

Bevorzugt wird DYBP eingesetzt. Bereits bei 0,4 phr (per hundred resin) DYBP erreicht der Speichermodul der PPO-Schmelze bei einer Meßtemperatur von 260°C fast den Wert des Verlustmoduls. Bei 1,2 phr DYBP ist der Speichermodul schließlich über alle Frequenzen deutlich größer als der Verlustmodul (Abbildung 3). Bei DYBP sinkt die Viskosität gegenüber der unmodifizierten Schmelze (Abbildung 2) leicht ab, was darauf hindeutet, dass einerseits ein leichter Molekulargewichtsabbau stattfindet. Gleichzeitig wird der Speichermodul größer als der Verlustmodul. Demgegenüber führt TBHP zu

einem geringeren Abbau des Molekulargewichts. Die Viskosität steigt gegenüber der umodifizierten Probe deutlich an.

Die Ergebnisse zu DYBP zeigen, dass dieser Initiator für eine Modifikation der Schmelzefestigkeit besonders geeignet ist. Bereits durch Zusatz einer geringen Menge dieses Initiators fällt die Viskosität etwas ab, bleibt dann aber bei größeren Zugabemengen auf diesem Niveau. Mit dem Ergebnis aus den Untersuchungen mit unterschiedlichen Mengenzugaben von DYBP zur PPO-Schmelze kann also das Verhältnis von Speicher- und Verlustmodul eingestellt werden, ohne dass die Viskosität zu stark absinkt.

Die Effektivität von DYBP als Vernetzung initiierendes Agens zeigt sich auch in der Veränderung des Gelgehalts der Proben:

Tabelle 1: Gelgehalt und Schmelzvolumenindex von DYBP vernetzten Proben

DYBP [phr]	Gelgehalt [%]	MVI [ml/10min]
0	0	35,3
0,4	11,2	
0,8	12,8	
1,2	16,5	
1,5	16,5	20

Es wurde gefunden, dass zu einer noch effektiveren Vernetzung bei Vermeidung von noch stärkerem Abbau des Molekulargewichts der Probe Vernetzer zugesetzt werden müssen.

Werden alleine Initiatoren verwendet, um die Dehnviskosität der Schmelze zu beeinflussen, so muss ein Absinken der Viskosität durch Molekulargewichtsabbau in Kauf genommen werden. Durch die zusätzliche

Verwendung von Vernetzern ist es möglich, dem Absinken der Viskosität entgegenzuwirken.

Besonders geeignet sind vinylisch ungesättigte Vernetzer. Besonders bevorzugte Vernetzer sind ausgewählt aus der Gruppe Diethylenglykoldimethacrylat (DEGDMA), Butandioldimethacrylat (BDDMA), Hexandioldivinylether (HDODVA), Di-[1,1,1-tris-(hydroxymethyl)-propan]-tetraacrylat (DTMPTA), Pentaerythrittrialylether 70% (PETAE), Poly(4-ethylstyrol-co-divinylbenzol) (PDVB), Triallyloxy-1,3,5-triazin (TAC) und Polybutadien-1,2 (PB-1,2), insbesondere Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA), deren Mischungen sowie Mischungen mit anderen Vernetzern.

Es wurde gefunden, dass der durch Radikalinitiatoren induzierte Abbau des Molekulargewichts mit der Folge eines Absinkens der Viskosität durch EGDMA als Vernetzer kompensiert werden kann. Auch das Verhältnis von Speicher- und Verlustmodul kann günstig beeinflusst werden, d.h. der Speichermodul wird deutlich größer als der Verlustmodul.

Die große Effizienz von EGDMA als dynamischen Vernetzer lässt sich am Gelgehalt ablesen. Der Gelgehalt steigt mit der Zunahme des EGDMA-Gehaltes. Außerdem steigt der Gelgehalt bei gleichzeitiger Zugabe von DYBP (Abbildung 4).

BDDMA ist ein ähnlich effizienter Vernetzer wie EGDMA. Die Abbildung 5 zeigt den Gelgehalt und damit die Effektivität verschiedener Vernetzer, die jeweils in Kombination mit 1,5 phr DYBP verarbeitet wurden.

Besonders bevorzugt für eine Vernetzung von PPO-Schmelzen ist die Kombination von BDDMA bzw. EGDMA in Gegenwart von DYBP als Initiator. Bevorzugt ist die Zugabe von DYBP ohne zusätzliche Vernetzer. Schon die Zugabe von 1,2 phr DYBP führt zu einem Speichermodul, der deutlich größer als der Verlustmodul ist. Mit EGDMA Zusatz werden bei geringerer Menge DYBP ähnliche Rheologiekurven erhalten.

Es wurde gefunden, dass die komplexe Viskosität der Probe mit EGDMA über den gesamten Frequenzbereich höher ist. Auch Gelgehalt und Schmelzvolumenindex geben diesen Befund wieder.

Tabelle 2: Gelgehalt und Schmelzvolumenindex von modifiziertem PPO

Modifikation [phr]	Gelgehalt [%]	MVI
PPO	0	37
1,5 DYBP	16,5	20
0,5 DYBP 3 EGDMA	24,0	7

Besonders der Schmelzvolumenindex fällt gegenüber der Probe ohne Vernetzer deutlich ab.

Andere Vernetzer sind ebenfalls geeignet. Weniger geeignete Vernetzer müssen beispielsweise in größeren Mengen zugegeben werden. Bei der Zugabe größerer Mengen löslicher niedermolekularer Verbindungen besteht jedoch prinzipiell die Gefahr der Weichmachung.

In der vorliegenden Erfindung wird PPO-Formmasse durch die Zugabe von geringen Mengen an Additiven leicht vernetzt. Die Additive können dabei z.B. der pelletierten Formmasse zugegeben werden. Die Vernetzung kann dabei im gleichen Verfahrensschritt wie das Aufschmelzen vorgenommen werden, also z.B. in der Plastifizierungszone eines Extruders. Eine weitere Möglichkeit der Additivzuführung besteht über geeignete Dosiereinrichtungen direkt in den Extruder, so dass Vernetzer und/oder Initiator während der Extrusion der Schmelze zugeführt werden. Die modifizierte Schmelze kann dann direkt nach dem Austritt aus dem Extruder z.B. durch Folienblasen oder nach Zugabe von Treibmitteln im Extruder durch Schäumen weiterverarbeitet werden. Das Verfahren ist nicht auf den Einsatz in einstufigen Extrusionsanlagen beschränkt,

sondern kann auch bei mehrstufigen Extrusionsanlagen, wie sie in der Schaumextrusion oft eingesetzt werden, angewendet werden.

Der entscheidende Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass keine zusätzlichen Verfahrens- oder Verarbeitungsschritte notwendig sind.

Die Modifikationsversuche werden auf einem Kneteter durchgeführt. Die Verwendung eines Kneters ist bei der Untersuchung von Modifikationen von Formmassen üblich und dient der Simulation der Verarbeitungsbedingungen auf dem Extruder. PPO Formmasse rein bzw. PPO Formmasse zusammen mit den Modifikatoren werden auf einen Kneteter gegeben. Das Gemisch wird jeweils 5-20 Minuten bei einer Temperatur von 220°C-300°C und einer Rotordrehzahl von 20-80 min⁻¹ geknetet. Danach werden die Formmassen dem Kneteter entnommen und untersucht.

Liste der Abbildungen

Abbildung 1

Uniaxiale zeitabhängige Dehnviskosität von unmodifizierter PPO-Schmelze in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit bei 290°C

Abbildung 2

Speicher-(G'), Verlustmodul (G'') und komplexe Viskositäten (η^*) von unmodifizierter PPO-Schmelze (Vestoran® 1900 NF); Messtemperatur 260°C

Abbildung 3

Speicher-(G'), Verlustmodul (G'') und komplexe Viskositäten (η^*) von PPO-Schmelzen nach Modifikation mit 1,2 phr DYBP; Messtemperatur 260°C

Abbildung 4

Speicher-(G'), Verlustmodul (G'') und komplexe Viskositäten (η^*) von PPO-Schmelzen nach Modifikation mit 0,5 phr DYBP und 4,0 phr EGDMA; Messtemperatur 260°C

Abbildung 5

Gelgehalt von PPO, das mit 1,5 phr DYBP und den angegebenen Vernetzern modifiziert wurde

Die im Folgenden gegebenen Beispiele werden zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, sind jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

Beispiele

Es werden folgende Initiatoren und Vernetzer verwendet:

Tabelle 3: Initiatoren in den Beispielen

			HWZ 1 min bei
TBHP	t-Butylhydroperoxid	85%ig in Weißöl	195°C
CUHP	Cumolhydroperoxid	88%	255°C
DYBP	2,5-bis-(t-Butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexin	5-6 molar in Decan	260°C

Tabelle 4: Vernetzer in den Beispielen

Abkürzung		M _w [g/mol]
EGDMA	Ethylenglykoldimethacrylat	198,22
DEGDMA	Diethylenglykoldimethacrylat	242,27
BDDMA	Butandioldimethacrylat	226,28
HDODVA	Hexandioldivinylether	144,21
DTMPTA	Di-[1,1,1-tris-(hydroxymethyl)-propan]-tetraacrylat	466,53
PETAE	Pentaerythrittrialylether 70%	256,53
PDVB	Poly(4-ethylstyrol-co-divinylbenzol)	vernetze Perlen
TAC	Triallyloxy-1,3,5-triazin	249,27
PB-1,2	Polybutadien-1,2	3000-4000

Beispiel 1

Eine Polyphenylenoxid (PPO) Formmasse wird zusammen mit 0,5 phr (per hundred resin, Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile Formmasse) 2,5-bis-(t-Butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexin (DYBP) und 3 phr Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) auf einen Knetter gegeben. Das Gemisch wird 10 Minuten bei einer Temperatur von 250°C und einer Rotordrehzahl von 40 min⁻¹ geknetet.

Vergleichsbeispiel

Zum Vergleich wird reine PPO Formmasse 10 Minuten bei einer Temperatur von 250°C und einer Rotordrehzahl von 40 min⁻¹ geknetet.

In beiden Beispielen steigt das erforderliche Drehmoment beim Aufschmelzen zunächst stark an. Im Fall des reinen PPO fällt das Drehmoment dann auf ein konstantes, relativ geringes Niveau ab. Bei der modifizierten Schmelze fällt das Drehmoment zunächst sogar auf Werte unterhalb der PPO-Schmelze ab, um nach einigen Minuten ein Vielfaches dieses Wertes zu erreichen. Offensichtlich wirken die niedermolekularen Zusätze zunächst als Weichmacher. Nach ca 4 Minuten Knetzeit setzt die vernetzende Wirkung ein, Viskosität und Drehmoment steigen stark an.

Weitere Beispiele werden in der Beschreibung diskutiert und wurden entsprechend Beispiel 1 hergestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von fließfähigen, leicht vernetzten PPO-basierten Formmassen, dadurch gekennzeichnet, dass Radikalinitiatoren und/oder vinylisch ungesättigte Vernetzer der Formmasse vor der Verarbeitung oder im Extruder zugegeben werden.
2. Verfahren zur Herstellung von fließfähigen, leicht vernetzten PPO-basierten Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Peroxidinitiatoren zugegeben werden.
3. Verfahren zur Herstellung von fließfähigen, leicht vernetzten PPO-basierten Formmassen gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass 2,5-bis-(t-Butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexin, Cumolhydroperoxid oder t-Butylhydroperoxid deren Mischungen oder Mischungen mit anderen Initiatoren zugegeben werden.
4. Verfahren zur Herstellung von fließfähigen, leicht vernetzten PPO-basierten Formmassen gemäß der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass Vernetzer ausgewählt aus der Gruppe der Ethylenglycoldimethacrylate, Diethylenglycoldimethacrylate, Butandioldimethacrylate, Hexandioldivenyl-ether, Di-[1,1,1-tris-(hydroxymethyl)-propan]-tetraacrylate, Penta-erythrittrialylether, Poly-(4-ethylstyrol-co-divenylbenzole), Triallyloxy-1,3,5-triazine oder 1,2-Polybutadien, deren Mischungen oder Mischungen mit anderen Vernetzern zugegeben werden
5. Verfahren zur Herstellung von fließfähigen, leicht vernetzten PPO-basierten Formmassen gemäß der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass Radikalinitiatoren und/oder vinylisch ungesättigte

Vernetzer über eine Dosiervorrichtung während der Extrusion der Schmelze zugefügt werden.

6. Verwendung von fließfähigen, leicht vernetzten PPO-basierten Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Polymerschäumen.
7. Verwendung von fließfähigen, leicht vernetzten PPO-basierten Formmassen gemäß Anspruch 1 zum Folienblasen.

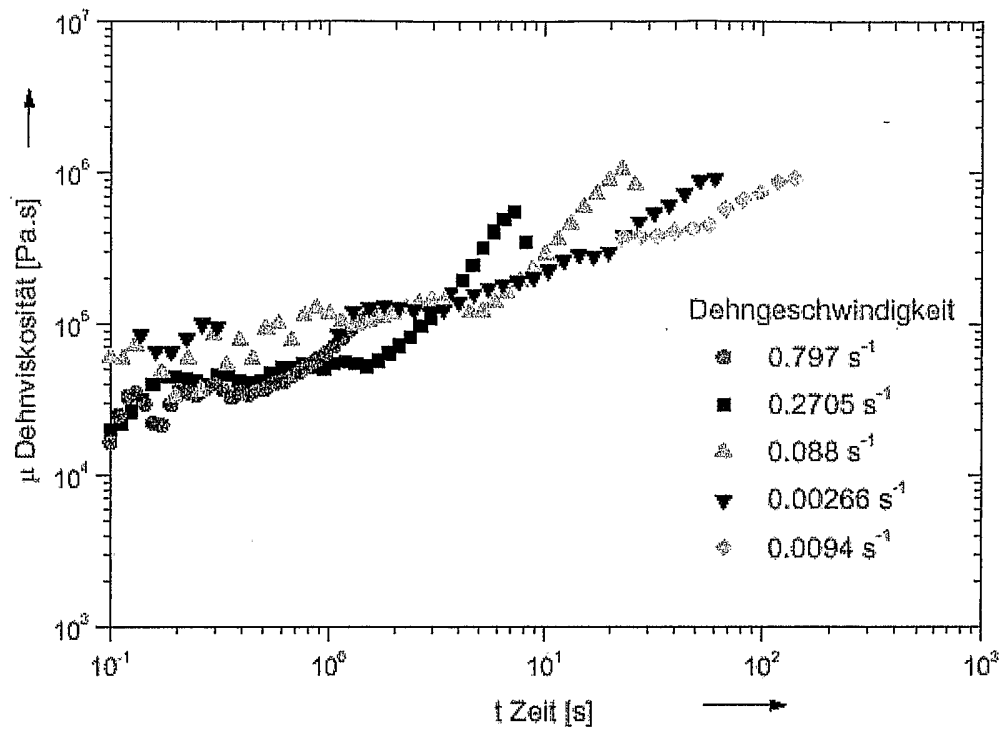


Abbildung 1

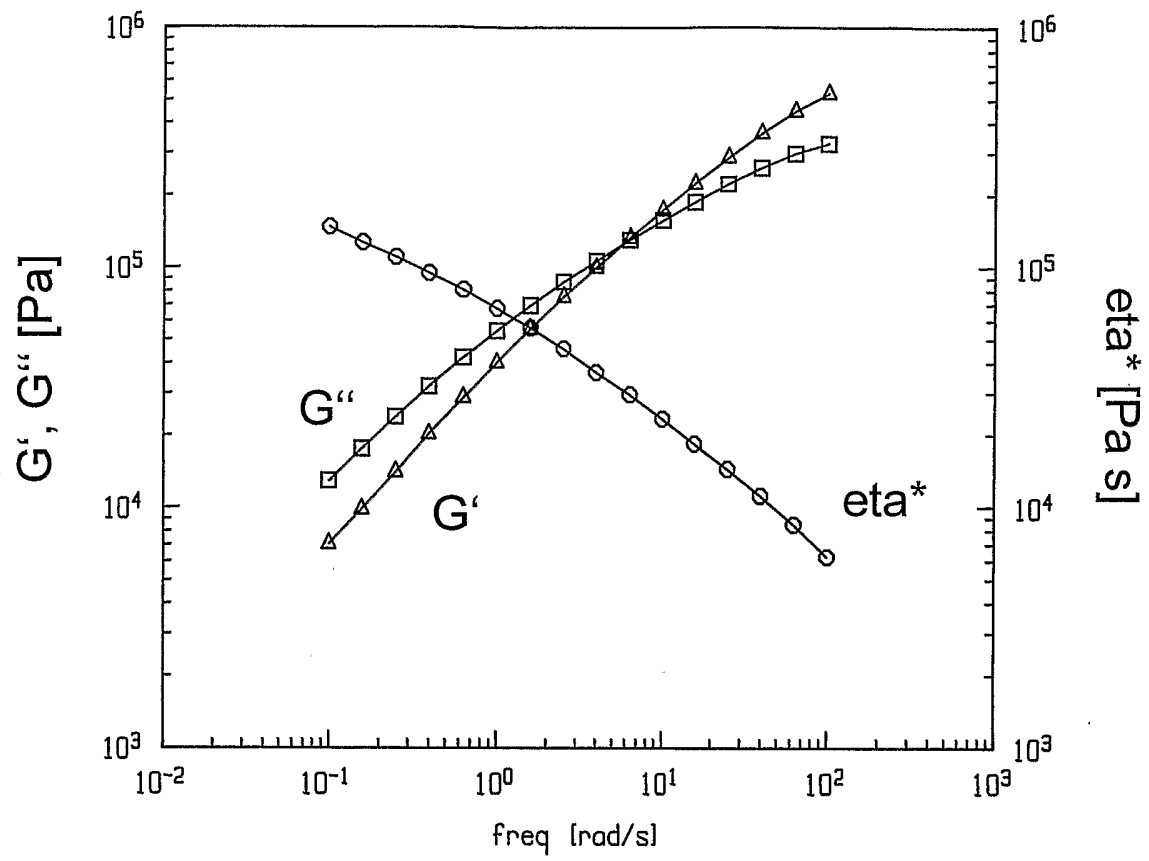


Abbildung 2

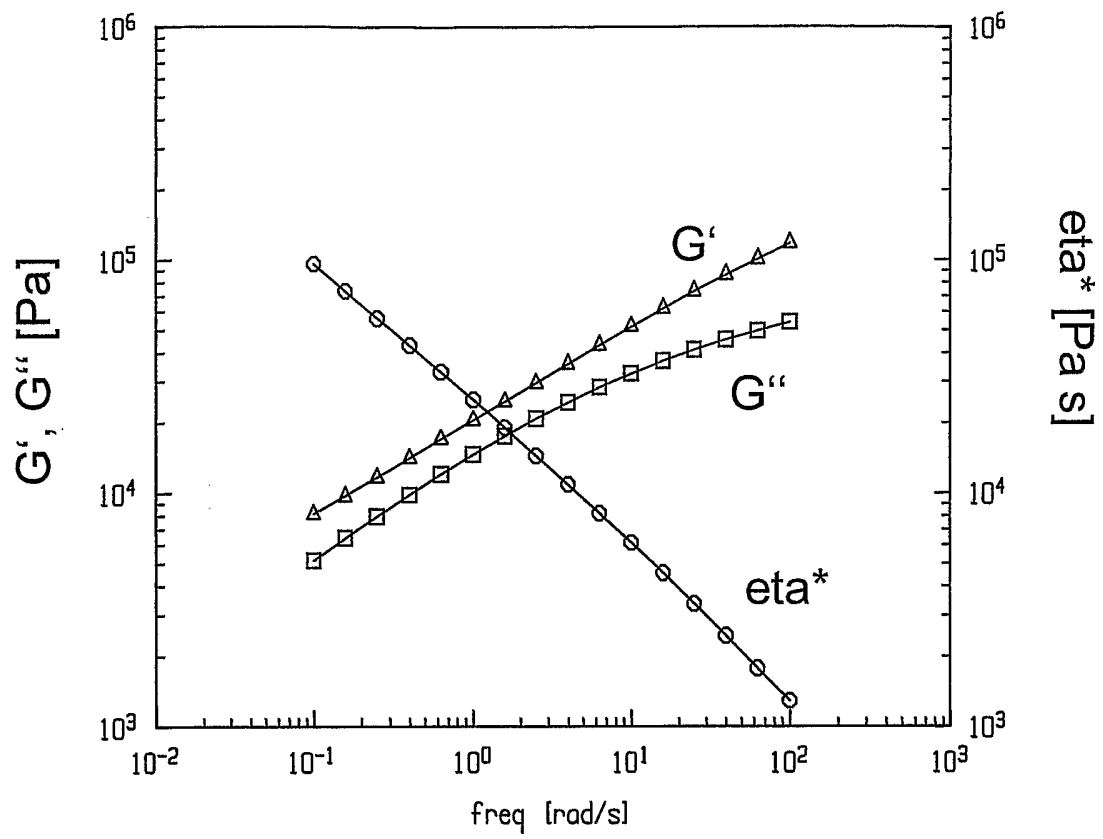


Abbildung 3

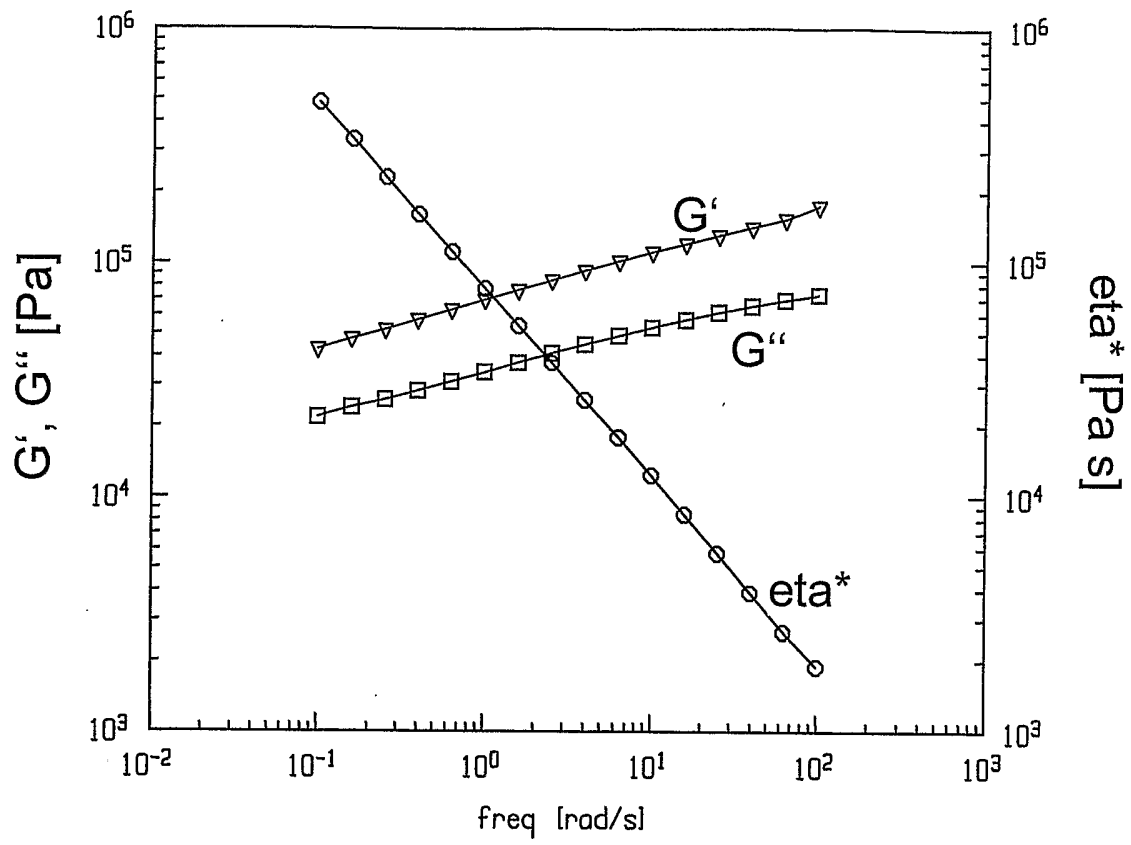


Abbildung 4

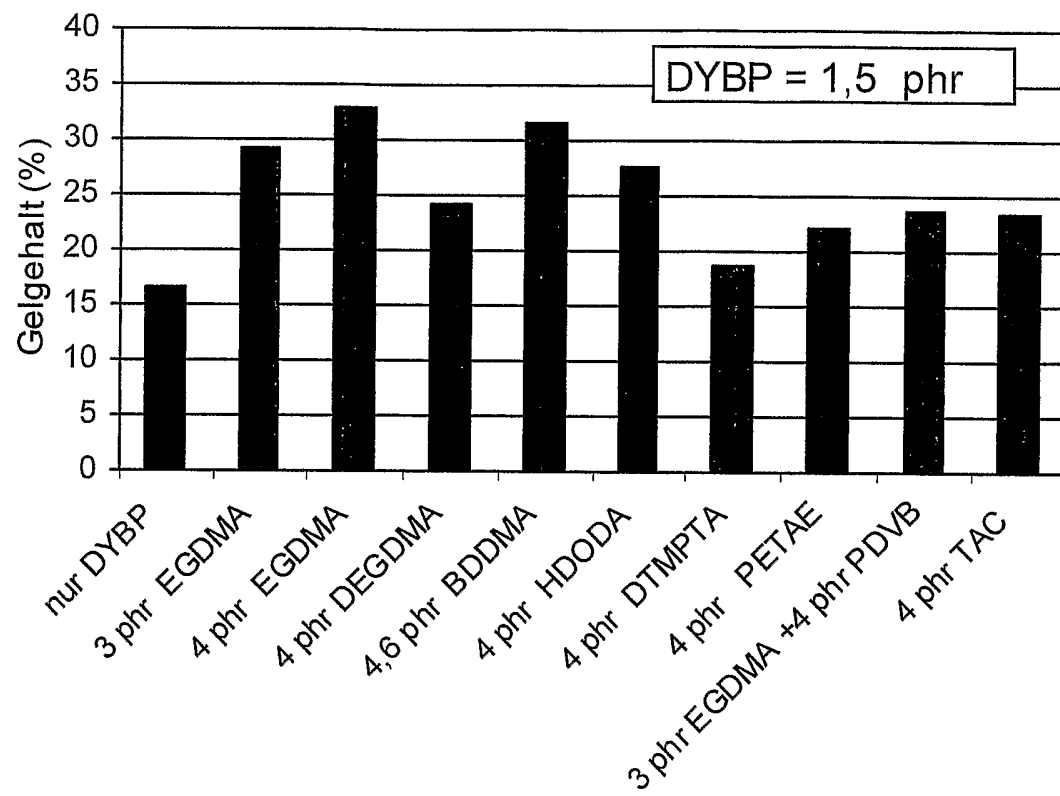


Abbildung 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/013208

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L71/12 C08J9/00 C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 558 267 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1 September 1993 (1993-09-01) page 2, line 33 - page 3, line 32 page 4, line 15 - page 4, line 42 page 6, lines 29-42 page 7, lines 7-11; claims; examples	1-7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198623 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1986-147806 XP002366711 -& JP 61 083224 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 26 April 1986 (1986-04-26) abstract column 3, paragraph 2 - column 6, paragraph 1; examples; table 1 ----- -/--	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 February 2006

Date of mailing of the international search report

28/02/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/013208

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198623 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1986-147804 XP002366712 -& JP 61 083222 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 26 April 1986 (1986-04-26) abstract column 3, line 2 - column 6, last line ; examples; table 1	1-7
X	EP 0 383 133 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 22 August 1990 (1990-08-22) column 1, line 31 - column 3, line 36; claims; examples	1-6
X	EP 0 264 623 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 27 April 1988 (1988-04-27) page 2, lines 12-17 page 3, line 19 - page 5, line 28 page 7, line 1 - page 10, line 14; claims; examples	1-3,5,7
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 656 (C-1286), 13 December 1994 (1994-12-13) -& JP 06 256644 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 13 September 1994 (1994-09-13) abstract paragraphs '0010!', '0018!', '0019!'; examples; tables	1-3,5,7
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31 January 1997 (1997-01-31) -& JP 08 245871 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 24 September 1996 (1996-09-24) abstract examples; tables	1-5,7
X	US 4 923 924 A (GRANT ET AL) 8 May 1990 (1990-05-08) column 2, line 52 - column 3, line 57 column 7, lines 15-43; claims; examples	1-3,5,7
X	WO 02/057365 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 25 July 2002 (2002-07-25) paragraphs '0003! - '0016!, '0022!, '0027!, '0037! - '0043!, '0048! - '0050!, '0090! - '0092!, '0101!; claims; examples	1-5,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/013208

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0558267	A	01-09-1993	JP 2064042 C	24-06-1996
			JP 6016807 A	25-01-1994
			JP 7100735 B	01-11-1995
			US 5214099 A	25-05-1993
JP 61083224	A	26-04-1986	JP 1017492 B	30-03-1989
			JP 1532237 C	24-11-1989
JP 61083222	A	26-04-1986	JP 1016409 B	24-03-1989
			JP 1532235 C	24-11-1989
EP 0383133	A	22-08-1990	AU 624901 B2	25-06-1992
			AU 4934090 A	23-08-1990
			CA 2008921 A1	14-08-1990
			DE 3904370 A1	16-08-1990
			ES 2052080 T3	01-07-1994
			JP 2298526 A	10-12-1990
			US 5093375 A	03-03-1992
EP 0264623	A	27-04-1988	DE 3774390 D1	12-12-1991
			JP 1118570 A	11-05-1989
JP 06256644	A	13-09-1994	NONE	
JP 08245871	A	24-09-1996	NONE	
US 4923924	A	08-05-1990	NONE	
WO 02057365	A	25-07-2002	CN 1516723 A	28-07-2004
			EP 1370611 A1	17-12-2003
			JP 2004523615 T	05-08-2004
			US 2004106750 A1	03-06-2004
			US 2002177027 A1	28-11-2002
			US 2005109990 A1	26-05-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/013208

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08L71/12 C08J9/00 C08J5/18		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L C08J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 558 267 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1. September 1993 (1993-09-01) Seite 2, Zeile 33 - Seite 3, Zeile 32 Seite 4, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 42 Seite 6, Zeilen 29-42 Seite 7, Zeilen 7-11; Ansprüche; Beispiele -----	1-7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198623 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1986-147806 XP002366711 -& JP 61 083224 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 26. April 1986 (1986-04-26) Zusammenfassung Spalte 3, Absatz 2 - Spalte 6, Absatz 1; Beispiele; Tabelle 1 ----- -/-	1-7
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. Februar 2006		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 28/02/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Otegui Rebollo, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/013208

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198623 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1986-147804 XP002366712 -& JP 61 083222 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 26. April 1986 (1986-04-26) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 2 - Spalte 6, letzte Zeile ; Beispiele; Tabelle 1 -----	1-7
X	EP 0 383 133 A (BASF AKTIENGESellschaft) 22. August 1990 (1990-08-22) Spalte 1, Zeile 31 - Spalte 3, Zeile 36; Ansprüche; Beispiele -----	1-6
X	EP 0 264 623 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 27. April 1988 (1988-04-27) Seite 2, Zeilen 12-17 Seite 3, Zeile 19 - Seite 5, Zeile 28 Seite 7, Zeile 1 - Seite 10, Zeile 14; Ansprüche; Beispiele -----	1-3,5,7
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 018, Nr. 656 (C-1286), 13. Dezember 1994 (1994-12-13) -& JP 06 256644 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 13. September 1994 (1994-09-13) Zusammenfassung Absätze '0010!, '0018!, '0019!; Beispiele; Tabellen -----	1-3,5,7
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 01, 31. Januar 1997 (1997-01-31) -& JP 08 245871 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 24. September 1996 (1996-09-24) Zusammenfassung Beispiele; Tabellen -----	1-5,7
X	US 4 923 924 A (GRANT ET AL) 8. Mai 1990 (1990-05-08) Spalte 2, Zeile 52 - Spalte 3, Zeile 57 Spalte 7, Zeilen 15-43; Ansprüche; Beispiele -----	1-3,5,7
X	WO 02/057365 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 25. Juli 2002 (2002-07-25) Absätze '0003! - '0016!, '0022!, '0027!, '0037! - '0043!, '0048! - '0050!, '0090! - '0092!, '0101!; Ansprüche; Beispiele -----	1-5,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/013208

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0558267 A	01-09-1993	JP 2064042 C	24-06-1996
		JP 6016807 A	25-01-1994
		JP 7100735 B	01-11-1995
		US 5214099 A	25-05-1993
JP 61083224 A	26-04-1986	JP 1017492 B	30-03-1989
		JP 1532237 C	24-11-1989
JP 61083222 A	26-04-1986	JP 1016409 B	24-03-1989
		JP 1532235 C	24-11-1989
EP 0383133 A	22-08-1990	AU 624901 B2	25-06-1992
		AU 4934090 A	23-08-1990
		CA 2008921 A1	14-08-1990
		DE 3904370 A1	16-08-1990
		ES 2052080 T3	01-07-1994
		JP 2298526 A	10-12-1990
		US 5093375 A	03-03-1992
EP 0264623 A	27-04-1988	DE 3774390 D1	12-12-1991
		JP 1118570 A	11-05-1989
JP 06256644 A	13-09-1994	KEINE	
JP 08245871 A	24-09-1996	KEINE	
US 4923924 A	08-05-1990	KEINE	
WO 02057365 A	25-07-2002	CN 1516723 A	28-07-2004
		EP 1370611 A1	17-12-2003
		JP 2004523615 T	05-08-2004
		US 2004106750 A1	03-06-2004
		US 2002177027 A1	28-11-2002
		US 2005109990 A1	26-05-2005