



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 32 890 T2** 2007.10.18

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 169 391 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 32 890.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/07170**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 916 499.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/060008**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.03.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **12.10.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **10.01.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 71/12** (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

285419 02.04.1999 US

(73) Patentinhaber:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**ADEDEJI, Adeyinka, Albany, NY 12209, US;
HOSSAN, Robert, Delmar, NY 12054-1328, US;
PECAK, Eugene, William, Cohoes, NY 12047, US;
TING, Saii-Pei, Slingerlands, NY 12159, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON THERMOPLASTISCHEN FORMMASSEN AUF BASIS
VON POLYPHENYLENETHER SOWIE DARAUS HERGESTELLTE GEGENSTÄNDE**

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 eingelegt, 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**1. Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung betrifft wie in Anspruch 1 definiert ein Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Zusammensetzung aus einem Polyphenylenetherharz und wahlweise einem Styrolharz. Die feinteilige Form erlaubt leichte Handhabung des Polyphenylenetherharzes mit einem wesentlich reduzierten Risiko der Staubentzündung, während im Wesentlichen die gleichen physikalischen Eigenschaften erhalten werden, wie sie mit Polyphenylenetherharzpulver erhalten werden.

[0002] Die Erfindung betrifft auch Gegenstände, die aus den Zusammensetzungen gebildet werden, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden.

2. Kurze Beschreibung des Standes der Technik

[0003] Polyphenylenetherharze (hier im Folgenden als „PPE“ bezeichnet) sind aufgrund ihrer einzigartigen Kombination von physikalischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften kommerziell attraktive Materialien. Kommerziell werden die meisten PPE als Blends mit vorwiegend hochschlagfesten Polystyrolharzen verkauft. PPE sind mit Polystyrolharzen in allen Verhältnissen mischbar und aufgrund der sehr hohen Glasübergangstemperaturen von PPE besitzen die Blends von PPE mit Polystyrolharzen höhere Wärmebeständigkeit als diejenigen aus Polystyrolharzen alleine. Darüber hinaus resultiert die Kombination von PPE mit hochschlagfesten Polystyrolharzen in zusätzlichen Gesamteigenschaften, wie z.B. hohem Fluss und Duktilität. Beispiele für solche Blends können unter anderem in US-Patent Nrn. 3 383 435, 4 097 550, 4 113 800, 4 101 503, 4 101 504, 4 101 505, 4 128 602, 4 139 574 und 4 154 712 gefunden werden. Die Eigenschaften dieser Blends können weiterhin durch die Zugabe von verschiedenen Additiven, wie z.B. Schlagmodifizierern, Flammhemmern, Lichtstabilisatoren, Verarbeitungsstabilisatoren, Wärmestabilisatoren, Antioxidanten und Füllern verbessert werden.

[0004] Kommerzielle PPE werden als eine relativ feine Pulverform hergestellt, die typischerweise zumindest 10 Gew.-%, oftmals zumindest 20 Gew.-% feine Teilchen von weniger als etwa 75 Mikron in der Größe haben. Es wird angenommen, dass Teilchen, die weniger als etwa 75 Mikron in der Größe haben, zu Staubexplosionsgefahren führen. Demzufolge erfordern diese Pulver spezielle Handhabungsprozeduren, um Staub und mögliche Funkenentzündungsgefährdungen, die mit solchen Pulvern verknüpft sind, zu kontrollieren. Solche Handhabungsprozeduren beinhalten Erden der Ausrüstung und Verwendung von Inertgasdecken, um Sauerstoff auszuschließen. Es wäre kommerziell vorteilhaft in der Lage zu sein, PPE zu verschiedenen Orten rund um die Welt zu verschicken, um es zu Harzzusammensetzungen zu compoundieren, die lokale Marktnotwendigkeiten bedienen. Die oben beschriebenen Handhabungsprozeduren erfordern jedoch signifikante Investition für Ausrüstungsmodifikationen und demzufolge schränken sie die kommerzielle Durchführbarkeit für solche Compoundierungsflexibilität ein. Umsetzung von PPE-Pulver unter Verwendung von Standardcompoundierungsextrudern, gefolgt von Pelletisierung des Extrudats, um Pellets zu erhalten, die Abmessungen von etwa 3 mm mal 3 mm haben, wurden als Lösung für die mit dem PPE-Pulver zusammenhängenden Probleme versucht. Unglücklicherweise sind die physikalischen Eigenschaften von vielen Harzzusammensetzungen, die unter Verwendung der Pellets hergestellt werden, minderwertig im Vergleich zu Zusammensetzungen, die mit PPE-Pulver hergestellt wurden. Demzufolge ist die Brauchbarkeit des Ansatzes der PPE-Pellets eingeschränkt.

[0005] Es ist daher offensichtlich, dass eine Notwendigkeit für ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Harzzusammensetzungen, enthaltend PPE, weiterhin besteht.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0006] Die oben diskutierten Notwendigkeiten wurden allgemein durch die Entdeckung eines Verfahrens zur Herstellung einer thermoplastischen Zusammensetzung befriedigt, enthaltend:

- a) zumindest ein PPE und b) wahlweise zumindest ein Polystyrolharz, wobei das Verfahren Schmelzvermischen von zumindest einem Polyphenylenetherharz, wahlweise mit zumindest einem Polystyrolharz aufweist, und Schneiden des Schmelzmischextrudats zu Pellets, wobei zumindest 50 Gew.-% der Pellets eine Teilchengröße von 1 mm bis 3 mm haben und wobei weniger als 5 Gew.-% des Extrudats eine Teilchengröße von weniger als 75 µm (Mikron) haben. Das PPE mit der beschriebenen Teilchengröße, das in dem Verfahren eingesetzt wird, ist vorzugsweise ein PPE, das aus PPE gemahlen wurde, das schmelzkomponiert wurde. In einer Ausführungsform haben Testproben, die aus der Zusammensetzung hergestellt wurden,

den, zumindest 70%, vorzugsweise zumindest 80% der Kerb-Izod-Schlagfestigkeit einer Kontrollzusammensetzung, die unter Verwendung von PPE-Pulver hergestellt wurde.

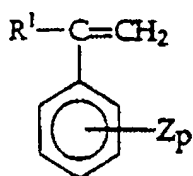
[0007] Die folgende Beschreibung stellt weitere Details bezüglich dieser Erfindung zur Verfügung.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0008] PPE ist eine wohl bekannte Klasse von Verbindungen, die manchmal als Polyphenylenoxidharze bezeichnet wird. Beispiele für geeignete PPE und Verfahren für ihre Herstellung können z.B. in US-Patent Nrn. 3 306 874, 3 306 875, 3 257 357 und 3 257 358 gefunden werden. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen umfassen Homopolymere, Copolymere und Pfropfcopolymere, erhalten durch die oxidative Kupplung von phenolischen Verbindungen. Die bevorzugten PPE, die in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, werden aus 2,6-Dimethylphenol erhalten. Ebenfalls betrachtet werden PPE-Copolymere, erhalten aus 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol.

[0009] Geeignetes PPE beinhaltet Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether)harz mit einer intrinsischen Viskosität (I.V.) von zwischen etwa 0,10 und etwa 0,60 dl/g, gemessen in Toluol bei 25°C, und bei einer Konzentration von 0,6 Gramm pro 100 ml. In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform hat das PPE eine intrinsische Viskosität (I.V.) von zwischen etwa 0,25 und etwa 0,50 dl/g, gemessen in Toluol bei 25°C und bei einer Konzentration von 0,6 Gramm pro 100 ml.

[0010] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten wahlweise zumindest ein nichtelastomeres Polymer aus einer alkenyl-aromatischen Verbindung (d.h. Polystyrolharz). Geeignete Polymere dieses Typs können hergestellt werden durch Verfahren, die im Stand der Technik bekannt sind, einschließlich Massen-, Suspensions- und Emulsionspolymerisation. Sie enthalten allgemein zumindest etwa 25 Gew.-% Struktureinheiten, erhalten aus einem alkenyl-aromatischen Monomer der Formel:



wobei R¹ Wasserstoff, niederes Alkyl oder Halogen ist, Z Vinyl, Halogen oder niederes Alkyl ist und p von 0 bis 5 ist. Diese Harze beinhalten Homopolymere aus Styrol, Chlorstyrol und Vinyltoluol, statistische Copolymere von Styrol mit einem oder mehreren Monomeren, veranschaulicht durch Acrylnitril, Butadien, α-Methylstyrol, Ethylvinylbenzol, Divinylbenzol und Maleinsäureanhydrid und kautschuk-modifizierte Polystyrole, aufweisend Blends und Pfropfungen, wobei der Kautschuk ein Polybutadien- oder ein Kautschukcopolymer mit etwa 98–68% Styrol und etwa 2–32% Dienmonomer ist. Diese kautschuk-modifizierten Polystyrole beinhalten hochschlagzähes Polystyrol (allgemein als HIPS bezeichnet). Nichtelastomere Blockcopolymerzusammensetzungen aus Styrol und Butadien, die lineare Block-, radiale Block- oder tapered-Blockcopolymer-Architekturen haben, können auch verwendet werden. Sie sind kommerziell von solchen Firmen wie Fina Oil wie unter dem Warenzeichen FINACLEAR und Phillips unter dem Warenzeichen K-RESINS erhältlich.

[0011] Die Gesamtmenge des Polymeren einer nichtelastomeren alkenyl-aromatischen Verbindung kann weit variieren, abhängig von den gewünschten Grundeigenschaften. Allgemein wird die nichtelastomere alkenyl-aromatische Verbindung in dem Bereich von etwa 1% bis etwa 95 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet. Der bevorzugte Bereich ist etwa 20% bis etwa 70 Gew.-% und der besonders bevorzugte Bereich ist etwa 35% bis etwa 60 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0012] Die physikalische Form des in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten PPE ist wichtig. Die PPE-Teilchengröße muss groß genug sein, um Punkte zu vermeiden, die mit Pulvern in Zusammenhang stehen, muss jedoch klein genug sein, so dass die physikalischen Eigenschaften der PPE-enthaltenden Zusammensetzungen eng in der Nähe der Eigenschaften liegen, die mit aus PPE-Pulver hergestellten erreicht werden. Mit enger Annäherung ist gemeint, dass die Kerb-Izod-Schlagfestigkeitseigenschaften zumindest 70%, vorzugsweise zumindest 80% derjenigen der gleichen Zusammensetzung sind, die mit als Pulver hergestelltem PPE hergestellt wurden.

[0013] PPE-Pulver in seinem Herstellungszustand kann der Schmelzkompondierung unterzogen werden, wobei das Extrudat gesammelt und zur gewünschten Teilchengröße gemahlen wird. Es ist vorteilhaft, das Ex-

trudat vor dem Zermahlen zu Pellets mit verschiedenen Größen zu zerschneiden. Ein typisches Pellet hat Abmessungen von etwa 3 mm mal etwa 3 mm. Die Pellets werden dann in einer kontinuierlichen Art oder in einer getrennten Operation gemahlen. Das gemahlene PPE hat eine Teilchengröße mit mehr als 50 Gew.-% des PPE von etwa 1 mm bis etwa 3 mm mit einer unregelmäßigen Teilchenform. Es wird angenommen, dass die unregelmäßige Teilchenform beim Schmelzen und Dispergieren des PPE bei der Kompoundierungsoperation der Zusammensetzung hilft.

[0014] Ein wichtiger erfindungsgemäßer Gesichtspunkt ist der reduzierte Gehalt an feinem Pulver, d.h. Pulver von weniger als etwa 75 Mikron in der Größe. Es wird angenommen, dass die PPE-Teilchen unter etwa 75 Mikron in der Größe eine wichtige Rolle bei der Staubexplosionscharakteristik des PPE-Pulvers wie typischerweise hergestellt spielen. In der vorliegenden Erfindung weist das PPE eine feinteilige Form auf, die weniger als etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als etwa 2 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als etwa 1 Gew.-% und am stärksten bevorzugt im Wesentlichen keine Teilchen von weniger als etwa 75 Mikron in der Größe hat.

[0015] Beim Schmelzkomoundieren des PPE-Pulvers kann wahlweise zumindest eine nicht elastomere alkenyl-aromatische Verbindung, wie zuvor beschrieben, zugegeben werden, um ein PPE-Konzentrat herzustellen. Es ist bevorzugt, dass der PPE-Gehalt in dem Konzentrat hoch ist, vorzugsweise zumindest 50%, bevorzugt zumindest 60%, stärker bevorzugt zumindest 70 Gew.-% PPE, so dass sich der größte Wert zu dem PPE-Konzentrat addiert. Wenn niedrige Gehalte an PPE in dem PPE-Konzentrat verwendet werden, werden die Kostenvorteile verringert, da zuviel Konzentrat verwendet wird, um die PPE-Endzusammensetzung herzustellen.

[0016] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch zumindest einen Schlagzähmodifizierer enthalten. Der Schlagzähmodifizierer kann als ein Bestandteil zu der Herstellung der Endzusammensetzung zugegeben werden, oder kann in Kombination mit einer nichtelastomeren alkenyl-aromatischen Verbindung in dem PPE-Konzentrat verwendet werden. Die Schlagzähmodifizierer beinhalten Block (typischerweise Diblock, Triblock oder radiale Teleblock)-Copolymere von alkenyl-aromatischen Verbindungen und Dienen. Meist wird zumindest ein Block aus Styrol erhalten und zumindest ein Block aus zumindest einem aus Butadien und Isopren. Besonders bevorzugt sind die Triblock- und Diblockcopolymere aus Polystyrolblöcken und aus Dien erhaltenen Blöcken, wobei die aliphatische Ungesättigtheit vorzugsweise durch Hydrierung entfernt wurde. Mischungen aus verschiedenen Copolymeren sind manchmal ebenfalls geeignet. Die gewichtsmittleren Molekulargewichte der Schlagmodifizierer sind typischerweise in dem Bereich von etwa 50.000 bis 300.000. Blockcopolymere dieser Art sind kommerziell von einer Anzahl von Quellen erhältlich, einschließlich Phillips Petroleum unter dem Warenzeichen SOLPRENE, Shell Chemical Co. unter dem Warenzeichen KRATON und Kuraray unter dem Warenzeichen SEPTON.

[0017] Verschiedene Mischungen der zuvor genannten Schlagzähmodifizierer sind ebenfalls manchmal geeignet. Die Menge des Schlagzähmodifizierers, die allgemein vorhanden ist, wenn einer verwendet wird, ist eine Menge die wirksam dabei ist, die physikalischen Eigenschaften zu verbessern, zum Beispiel die Duktilität der Zusammensetzung im Vergleich zu der gleichen Zusammensetzung ohne den Schlagzähmodifizierer. Verbesserte Duktilität kann durch erhöhte Schlagfestigkeit, erhöhte Zudehnung bis zum Bruch oder sowohl erhöhte Schlagfestigkeit als auch erhöhte Zugdehnung bis zum Bruch angedeutet werden. Allgemein wird, falls verwendet, der Schlagmodifizierer in dem Bereich von etwa 1 % bis etwa 20 Gew.-% verwendet, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Der bevorzugte Bereich ist etwa 3% bis etwa 15 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, und der besonders bevorzugte Bereich ist zwischen etwa 5% bis etwa 12 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Die exakte Menge und Arten oder Kombinationen von Schlagzähmodifizierern, die verwendet werden, hängen zum Teil von den Erfordernissen ab, die in der fertigen Blendzusammensetzung benötigt werden.

[0018] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können auch wirksame Mengen von zumindest einem Additiv enthalten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus thermoplastischen Harzen, so wie z.B. Polyolefinen, Polyetherimiden, Polyethersulfonen, Polysulfonen, Polyamiden, Polyestern und Polyarylsulfiden, Kompatibilisierern, Schlagzähmodifizierern, Antioxidantien, Flammhemmern, Tropfverhinderern, Kristallisationskeimbildnern, Farbstoffen, Pigmenten, Färbemitteln, Verstärkungsmitteln, Füllern, Stabilisatoren und Antistatikmitteln. Diese Additive sind im Stand der Technik bekannt, sowie ihre wirksamen Mengen und Verfahren zum Einbringen. Wirksame Mengen der Additive variieren weit, sie sind jedoch üblicherweise in einer Menge von bis zu etwa 60 oder mehr Gew.-%, basierend auf dem Gewicht der vollständigen Zusammensetzung, vorhanden.

[0019] PPE-Blends der vorliegenden Erfindung können hergestellt werden durch eine Vielzahl von Verfahren,

die inniges Vermischen der Materialien mit jedem zusätzlichen in der Formulierung gewünschten Additiv beinhalten. Geeignete Prozeduren beinhalten Lösungsvermischen und Schmelzvermischen. Aufgrund der Verfügbarkeit von Schmelzmischschrüstung in kommerziellen Polymerverarbeitungsfirmlen sind Schmelzverarbeitungsprozeduren allgemein bevorzugt. Beispiele für Ausrüstung, die in solchen Schmelzkompondierungsverfahren verwendet wird, beinhalten: corotierende und gegenläufig rotierende Extruder, Einschrubenextruder, scheibengepackte Anlagen (diskpack processors) und verschiedene andere Arten von Extrusionsausrüstung. In einigen Fällen verlässt das kompondierte Material den Extruder durch kleine Auslasslöcher in einer Düse und die erhaltenen Stränge an geschmolzenem Harz werden durch hindurchleiten der Stränge durch ein Wasserbad abgekühlt. Die gekühlten Stränge können zu Pellets zerschnitten werden, um sie zu verpacken und weiter zu handhaben, einschließlich vermahlen. Kommerzielle Vermahlungsausrüstung ist im Stand der Technik bekannt und beinhaltet oftmals umlaufende Bleche, um die Teilchengröße auf die gewünschten Abmessungen zu reduzieren.

[0020] Alle Bestandteile können anfänglich in das Verarbeitungssystem zugegeben werden, oder andernfalls können gewisse Additive miteinander vorvermischt werden. Es ist auch manchmal vorteilhaft, zumindest einen Belüftungsanschluss in jeder Sektion zwischen den Zufuhranschlüssen zu verwenden, um Belüftung der Schmelze zu ermöglichen (entweder atmosphärisch oder Vakuum). Der Durchschnittsfachmann ist ohne ungebührliches zusätzliches Experimentieren in der Lage, Verblendungszeiten und -temperaturen einzustellen, sowie Komponentenzugabestellen und Reihenfolge.

[0021] Es sollte auch klar sein, dass verbesserte Formgegenstände, die aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellt werden, eine zusätzliche Ausführungsform dieser Erfindung darstellen.

EXPERIMENTELLES

[0022] Die folgenden Beispiele sind anschaulich für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Alle Prozentanteile sind in Gewicht, basierend auf dem Gesamtgewicht der vollständigen Zusammensetzung, sofern nicht anders angegeben.

[0023] Zusammensetzungen werden durch Vergleiche von PPE in der Form von (1) Pulver (Kontrolle), (2) vermahlen zu einer Teilchengröße von weniger als etwa 1 mm mal etwa 3 mm, (3) Pellets mit einer Größe von etwa 1 mm mal 3 mm (Mini) und (4) Pellets mit einer Größe von 3 mm mal 3 mm (regulär) bewertet. Der Energieeintrag in das PPE wird als „hoch“ durch Zugabe des PPE in den ersten Zylinder eines elfzylindrischen Zwillingssschraubenextruders oder „niedrig“ durch Zugabe des PPE in den siebten Zylinder eines elfzylindrischen Zwillingssschraubenextruders variiert. Die I.V. des PPE wird zwischen 0,33; 0,40 und 0,46 variiert. Die Standardformulierung ist wie folgt, wobei alle Teile in Gewicht sind: PPE: 41,75; HIPS: 37,22; Tetraphenylresorcindiphosphat: 17,6; Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Blockcopolymer: 1,7; LLDPE: 1,1; Tridecylphosphit: 0,39; ZnO: 0,1; ZnS: 0,1; TSAN: 0,2.

[0024] Die Zusammensetzungen werden auf einem Werner-Pfleiderer-Zwillingssschraubenextruder bei einer Temperatur von etwa 280–320°C mit auf die Schmelze während des Kompondierens aufgebrachtem Vakuum extrudiert. Für Konzentrate ist der Vakuumlevel typischerweise niedrig, z.B. 0 bis etwa 3 Inch. Für Endzusammensetzungen ist der Vakuumlevel typischerweise höher, z.B. 3 bis etwa 30 Inch. Die erhaltenen Zusammensetzungen werden unter Verwendung einer van Dorn-Spritzgussmaschine unter Verwendung einer Solltemperatur von etwa 275–300°C und einer Formtemperatur von etwa 80–110°C geformt. Proben der Zusammensetzungen werden auch der Messung von Kerb-Izod-Schlagfestigkeit gemäß ASTM D256 (Verwendung einer Probengröße von 2,5 Inch mal 0,5 Inch mal 0,125 Inch), Dynatup (Energie bis zum Bruch, fallender Pfeil-Test)-Festigkeit gemäß ASTM D3763 (unter Verwendung von Scheiben mit 4 Inch Durchmesser mal 0,125 Inch), Biegemodul und Biegefestigkeit gemäß ASTM D790 (Verwendung einer Probengröße von 6 Inch mal 0,5 mal 0,25 Inch) und Zugspannung und Zugdehnung beim Bruch gemäß ASTM D638 unterzogen.

Tabelle 1

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Energieeintrag	Hoch	Niedrig	Hoch	Niedrig	Hoch	Niedrig	Hoch	Niedrig	Hoch	Niedrig	Hoch	Niedrig
PPE IV	0,33	0,33	0,4	0,4	0,46	0,46	0,33	0,33	0,4	0,4	0,46	0,46
Pelletart ¹	R	R	R	R	R	R	M	M	M	M	M	M
<i>Eigenschaften</i>												
HDT @ 264 psi	°F	172,3	170,8	170,7	168,5	168	168,6	171,3	170,5	171,8	171,2	170
Kerb-Izod, 73 °F	Ft-lb/in	1,87	2,18	3,5	4,23	3,43	3,6	1,89	2	3,22	4,48	3,37
	<i>Std.abw.</i>	0,038	0,198	0,684	0,847	0,292	0,153	0,112	0,098	0,14	0,589	0,191
Kerb-Izod, -20°F	Ft-lb/in	1,36	1,5	1,62	1,62	1,61	1,45	1,34	1,4	1,55	1,71	1,65
	<i>Std.abw.</i>	0,045	0,113	0,136	0,125	0,127	0,058	0,166	0,038	0,144	0,127	0,139
Energie bis zum Versagen, 73°F	Ft-lb/in	8,93	10,27	11,62	9,47	7,99	12,42	8,41	11,6	14,07	11,03	9,38
	<i>Std.abw.</i>	2,5	3,65	4,56	3,19	2,74	2,61	4,58	2,47	2,82	1,36	4,17
Gesamtenergie, 73°F	Ft-lb/in	12,01	14,57	17,68	18,93	12,97	15,45	14,49	12,81	19,77	19,11	13,7
	<i>Std.abw.</i>	3,79	4,68	3,81	1,54	0,95	1,49	2,04	3,44	2,79	2,1	0,88
Energie bis zum Versagen, -20°F	Ft-lb/in	1,92	1,58	2,66	2,71	3,74	3,16	1,78	2,12	2,36	1,77	2,54
	<i>Std.abw.</i>	0,45	0,48	0,87	1,87	1,85	2,39	0,56	0,48	0,63	0,33	0,99
Gesamtenergie, -20°F	Ft-lb/in	2,18	1,93	2,89	3,41	5	3,82	2,02	2,27	2,55	2,14	4,88
	<i>Std.abw.</i>	0,38	0,46	0,72	2,02	1,89	2,13	0,56	0,49	0,58	0,41	1,91
Biegemodul, 73°F	kpsi	346	347	343	343	344	342	347	341	348	344	343
	<i>Std.abw.</i>	4,6	1,5	3,2	0,9	1,6	0,7	4,9	4,2	4,7	1,7	2,2
Biegefest. @ Spannung, 73 °F	psi	11020	10930	11110	11040	10970	10920	10910	10880	11210	11200	11080
	<i>Std.abw.</i>	189	43	20	47	34	60	37	107	185	42	56
Biegefest. @ Bruch, 73°F	Ft-lb/in	34,66	35,04	35,39	34,91	34,48	34,87	34,76	34,95	35,17	35,72	35,25
	<i>Std.abw.</i>	0,46	0,8	0,99	0,84	0,38	0,66	0,62	0,45	0,78	0,87	0,47
Zugfest. @ Spannung, 73°F	psi	7936	7757	7826	7877	7750	7765	7725	7666	7930	7906	7885
	<i>Std.abw.</i>	20	34	63	63	31	15	42	103	20	15	80
Zugfest. @ Bruch, 73°F	psi	6498	6591	6705	6824	6893	6969	6432	6343	6809	6674	7175
	<i>Std.abw.</i>	169	50	85	106	90	60	134	286	134	193	92
Zugdehn. @ Bruch, 73°F	%	28,47	25,92	25	23,64	20,21	17,18	29,88	29,92	23,86	25,62	14,85
	<i>Std.abw.</i>	1,93	1,25	2,21	3,86	1,24	1,44	2,29	4,54	2,49	2,23	1,46

Tabelle 2

Probe		13	14	15	16	17	18	19	20	21
Energieeintrag										
PPE IV										
Pelletart ¹										
Eigenschaften										
HDT @ 264 psi	°F	167,9	169,3	172	171,6	170,8	170	167,8	168,7	172,2
Kerb-Izod, 73 °F	Ft-lb/in	1,95	2,22	4,29	4,77	4,91	5,02	2	3,81	5,77
	Std. abw.	0,118	0,067	0,812	0,135	0,246	0,282	0,064	0,791	0,236
Kerb-Izod, -20°F	Ft-lb/in	1,27	1,45	1,63	1,69	1,72	1,63	1,45	1,72	1,85
	Std. abw.	0,036	0,079	0,106	0,056	0,06	0,12	0,094	0,148	0,139
Energie bis zum Versagen, 73°F	Ft-lb/in	15,38	13,72	22,56	21,03	19,71	25,3	20,74	36,1	31,3
	Std. abw.	4,21	3,47	1,95	6,76	6,38	1,86	8,73	2,62	7,8
Gesamtenergie, 73°F	Ft-lb/in	17,61	17,17	26,14	25,83	24,54	32,53	24,73	36,4	34,76
	Std. abw.	3,48	1,86	4,87	7,7	5,9	1,48	3,73	2,6	5,65
Energie bis zum Versagen, -20°F	Ft-lb/in	2,79	3,91	3,24	3	3,46	3,62	4,75	7,99	8,55
	Std. abw.	0,96	1,38	0,84	1,12	0,94	0,82	1,02	3,68	4,94
Gesamtenergie, -20°F	Ft-lb/in	2,95	4,01	3,4	3,15	3,69	4,19	4,83	8,1	8,66
	Std. abw.	0,87	1,31	0,72	1,03	0,78	0,35	0,95	3,59	4,89
Biegemodul, 73°F	kpsi	338	343	346	345	348	349	336	332	336
	Kpsi	1,6	1,6	1,3	0,5	1,5	2,1	2,7	1,2	3,1
Biegefest. @ Spannung, 73 °F	psi	10670	10950	11200	11110	11290	11350	10780	10820	11150
	Std. abw.	8	12	31	34	27	89	39	9	29
Biegefest. @ Bruch, 73°F	Ft-lb/in	33,58	34,77	35,37	34,89	35,71	35,85	34,05	34,16	35,56
	Std. abw.	0,42	0,17	0,44	0,21	0,46	0,91	0,66	0,58	0,42
Zugfest. @ Spannung, 73°F	psi	7542	7766	7960	7905	7986	7975	7592	7748	7880
	Std. abw.	9	21	9	15	9	18	35	14	84
Zugfest. @ Bruch, 73°F	psi	6108	6345	6257	6244	6724	6382	5957	6042	6170
	Std. abw.	125	235	27	76	280	152	114	10	86
Zugdehn. @ Bruch, 73°F	%	32,69	27,95	32,43	29,31	24,65	31,15	32,69	31,94	37,7
	Std. abw.	1,97	4,15	2,61	1,24	3,07	3,98	2,57	1,17	9,09

[0025] Die Zusammensetzungen in den Tabellen 1 und 2 vergleichen die gleiche Zusammensetzung, wobei die Form des PPE variiert wurde. Proben 19 bis 21 veranschaulichen Kontrollen, welche die I.V. des PPE variieren, aber das PPE in der Pulverform wie kommerziell isoliert und erhältlich verwenden. Die physikalischen Eigenschaften, die aus diesen Zusammensetzungen erhalten wurden, veranschaulichen die Zielwerte, die gewünscht wären, wenn das PPE in einer alternativen Form zu dem des isolierten Pulvers in dem gleichen oder einem neuen Verfahren verwendet wird. Proben 1 bis 6 veranschaulichen die physikalischen Eigenschaften, die aus der gleichen Zusammensetzung mit Variation der I.V. des PPE erhalten werden, wobei aber das PPE

eine Pelletform mit einer mittleren Größe von etwa 3 mm mal etwa 3 mm hat. Vergleich der Eigenschaften aus Proben 1 und 2 mit Kontrollproben 19 mit dem gleichen I.V.-PPE oder Proben 3 und 4 mit Kontrollprobe 20 oder Proben 5 und 6 mit Kontrollprobe 21 zeigt die wesentlich schlechtere Schlagfestigkeit, insbesondere Dynatup-Pfeilschlagfestigkeit, die erhalten wird, wenn Pellets mit einer mittleren Größe von etwa 3 mm mal 3 mm verwendet werden. Ähnlich zeigen die Eigenschaften von Proben 7 und 8 gegenüber Kontrollprobe 19 mit gleichem I.V.-PPE oder Proben 9 und 10 zu Kontrollprobe 20 oder Proben 11 und 12 zu Kontrollprobe 21 die wesentlich schlechtere Schlagfestigkeit, insbesondere Dynatup-Pfeilschlagfestigkeit, die erhalten wird, wenn Minipellets mit einer mittleren Größe von etwa 1 mm mal etwa 3 mm verwendet werden.

[0026] Im Gegensatz zu den Ergebnissen unter Verwendung von Pellets oder Minipellets zeigen die Eigenschaften der Proben 13 und 14 zu Kontrollprobe 19 mit dem gleichen I.V.-PPE oder Proben 15 und 16 mit Kontrollprobe 20 oder Proben 17 und 18 mit Kontrollprobe 21 die wesentlich besseren physikalischen Eigenschaften, die unter Verwendung von gemahlenem Material erhalten werden können. Es war unerwartet, dass die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Dynatup-Pfeilschlagfestigkeit, durch die PPE-Teilchengröße beeinträchtigt werden. Es wird angenommen, dass die Verwendung eines kleineren PPE-Teilchens als die Standard 3 mm mal 3 mm – Pellets und/oder die irreguläre Form der gemahlenen Teilchen geringere Schererwärmung während der Compoundierungsoperation mit geringerem thermischem und Scherabbau des Materials ermöglicht.

[0027] Es sollte klar sein, dass die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von PPE-Zusammensetzungen ermöglicht, die eine Kerb-Izod-Schlagfestigkeit, gemessen bei 73°F, von zumindest 70%, vorzugsweise zumindest 80% einer Kontrollzusammensetzung haben, hergestellt unter Verwendung von PPE-Pulver, während die Tendenz zur Staubexplosion im PPE-Verfahren reduziert ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zu Herstellung einer thermoplastischen Zusammensetzung enthaltend:
 - a) wenigstens ein Polyphenylenetherharz, und
 - b) gegebenenfalls, wenigstens ein Polystyrolharz;
 wobei das Verfahren umfasst, dass man wenigstens ein Polyphenylenetherharz gegebenenfalls mit wenigstens einem Polystyrolharz in der Schmelze mischt und das schmelzgemischte Extrudat zu Pellets zerkleinert, wobei wenigstens 50 Gew.-% der Pellets eine Partikelgröße von 1mm × 3mm haben und wobei weniger als 5 Gewichtsprozent des Extrudats eine Partikelgröße kleiner als 75 µm (microns) hat.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren wenigstens ein Polystyrolharz umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei weniger als 2 Gewichtsprozent des Polyphenylenetherharzes eine Partikelgröße kleiner als 75 µm (microns) hat.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei weniger als 1 Gewichtsprozent des Polyphenylenetherharzes eine Partikelgröße kleiner als 75 µm (microns) hat.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es im Wesentlichen kein Polyphenylenetherharz mit einer Partikelgröße kleiner als 75 µm (microns) gibt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei wenigstens ein Polyphenylenetherharz in Form eines Konzentrates vorliegt, das ein Polyphenylenetherharz und ein Polystyrolharz umfasst.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Konzentrat wenigstens 50 Gewichtsprozent eines Polyphenylenetherharzes aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Polyphenylenetherharz zwischen 5 und 70 Gewichtsprozent vorhanden ist, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.
9. Verfahren nach Anspruch 1, weiterhin aufweisend ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten und Mischungen davon.
10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Pellets gemahlen sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen