

(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
29. September 2011 (29.09.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/117153 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 81/02 (2006.01) **C08L 67/00** (2006.01)
C08L 81/06 (2006.01) **C08L 69/00** (2006.01)
C08L 71/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/054132

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. März 2011 (18.03.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10157281.6 23. März 2010 (23.03.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEBER, Martin** [DE/
DE]; Diedesfelder Str. 26, 67487 Maikammer (DE). **MA-
LETZKO, Christian** [DE/DE]; Rudolf-Virchow-Str.8,
67122 Altrip (DE). **ZEIHER, Susanne** [DE/DE]; Albert-
Hauelsen-Ring 3, 67071 Ludwigshafen (DE). **VÖLKEL,
Mark** [DE/DE]; Allmendweg 11a, 68526 Ladenburg
(DE). **GÜNTHERBERG, Norbert** [DE/DE]; Nachtigal-
lenweg 44, 67346 Speyer (DE). **BLUHM, Rüdiger** [DE/
DE]; Albert-Einstein-Allee 39, 67117 Limburgerhof
(DE). **BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstr. 58,
67251 Freinsheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigsha-
fen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: IMPROVED BLENDS OF POLYARYLENE ETHERS AND POLYARYLENE SULFIDES

(54) Bezeichnung : VERBESSERTE BLENDS AUS POLYARYLENETHERN UND POLYARYLENSULFIDEN

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic molding compounds containing the following components: (A1) at least one polyarylene thermite consisting of no more than 0.5 phenolic end groups per polymer chain on average, (A2) optionally at least one polyarylene thermite consisting of at least 1.5 phenolic end groups per polymer chain on average, (B) at least one polyarylene sulfide, (C) at least one hyperbranched polymer selected from hyperbranched polycarbonates and hyperbranched polyesters, (D) optionally at least one functionalized polyarylene ether comprising carboxyl groups, (E) optionally at least one fibrous or particulate filler, and (F) optionally further additives and/or auxiliary processing agents. The invention further relates to a method for producing the thermoplastic molding compounds according to the invention, to the use thereof for producing molded parts, fibers, foams, or films, and to the molded parts, fibers, foams, and films that can be obtained in this manner.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend folgende Komponenten: (A1)mindestens ein Polyarylenethermit im Mittel höchstens 0,5 phenolischen Endgruppenpro Polymerkette, (A2) optional mindestens ein Polyarylenethermit im Mittel mindestens 1,5 phenolischen Endgruppenpro Polymerkette, (B) mindestens ein Polyarylensulfid, (C)mindestens ein hypervernetztes Polymer ausgewählt aus hypervernetzten Polycarbonaten und hypervernetzten Polyestern, (D) optional mindestens einen funktionalisierten Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen, (E) optional mindestens ein faser- oder teilchenförmiger Füllstoff und (F) optional weitere Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen, deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen, Fasern, Schäumen oder Filmen und die so erhältlichen Formteile, Fasern, Schäume und Filme.

WO 2011/117153 A1

Verbesserte Blends aus Polyarylenethern und Polyarylensulfiden

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend folgende Komponenten:

- (A1) mindestens ein Polyarylenether mit im Mittel höchstens 0,5 phenolischen Endgruppen pro Polymerkette,
- (A2) optional mindestens ein Polyarylenether mit im Mittel mindestens 1,5 phenolischen Endgruppen pro Polymerkette,
- 10 (B) mindestens ein Polyarylensulfid,
- (C) mindestens ein hypervverzweigtes Polymer ausgewählt aus hypervverzweigten Polycarbonaten und hypervverzweigten Polyestern,
- (D) optional mindestens einen funktionalisierten Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen,
- 15 (E) optional mindestens ein faser- oder teilchenförmiger Füllstoff und
- (F) optional weitere Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel.

20 Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen, deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen, Fasern, Schäumen oder Filmen und die so erhältlichen Formteile, Fasern, Schäume und Filme.

25 Polyarylenether gehören zur Gruppe der Hochleistungsthermoplaste und finden aufgrund ihrer hohen Wärmeform- und Chemikalienbeständigkeit Verwendung in hoch beanspruchten Anwendungen. Polyarylenether sind amorph und weisen daher oft eine unzureichende Beständigkeit gegenüber aggressiven Medien auf. Weiterhin weisen Polyarylenether auch eine hohe Schmelzeviskosität auf, was besonders die Verarbeitung zu großen Formteilen mittels Spritzguss beeinträchtigt. Die hohe Schmelzeviskosität ist insbesondere nachteilig bei der Herstellung von Formmassen mit hoher Füllstoff- oder Faserbeladung.

30

Mischungen aus den hochtemperaturbeständigen Polyarylenethern und Polyarylensulfiden sind an sich bekannt und weisen gegenüber den Einzelkomponenten z.B. verbesserte mechanische Eigenschaften und höhere Chemikalienbeständigkeit auf.

35

Aus der EP-A 673 973 sind Glasfaser-gefüllte Polymermischungen enthaltend Polyarylenether mit mindestens 0,03 Gew.-% OH-Endgruppen, Polyarylenether mit weniger als 0,03 Gew.-% OH-Endgruppen und Polyphenylensulfid bekannt. Die thermoplastischen Formmassen der EP-A 673 973 weisen nicht für alle Anwendungen ausreichende mechanische Eigenschaften, insbesondere eine ausreichende Reißdehnung, Reiß-

40

festigkeit und Schlagzähigkeit und ein ausreichendes E-Modul auf. Insbesondere die Fließfähigkeit ist verbesserungswürdig.

5 Aus der EP-A 855 428 sind kautschukhaltige Polyarylenether bekannt, welche Carboxylgruppen-haltige funktionalisierte Polyarylenether enthalten. Die thermoplastischen Formmassen der EP-A 855 428 weisen nicht für alle Anwendungen ausreichende mechanische Eigenschaften auf. Insbesondere die Fließfähigkeit ist verbesserungswürdig.

10 Gegenstand der EP-A 903 376 sind thermoplastische Formmassen enthaltend Polyarylenether, Polyarylensulfid und Kautschuk, welche ebenfalls zusätzlich funktionalisierte Polyarylenether enthalten. Die in der EP-A 903 376 verwendeten funktionalisierten Polyarylenether sind hinsichtlich ihrer Eignung für verstärkte Formmassen oft unzureichend. Die Verwendung solcher Produkte führt in gefüllten, insbesondere faserverstärkten Formmassen oft zu unzureichenden mechanischen Eigenschaften, insbesondere zu einer unzureichenden Zähigkeit und Reißfestigkeit sowie zu einer unzureichenden Fließfähigkeit.

20 Der Stand der Technik weist darüber hinaus eine für viele Anwendungen verbesserungsbedürftige Steifigkeit und einen hohen Grad an Anisotropie bezüglich der Steifigkeit (E-Modul) auf.

25 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand demzufolge darin, thermoplastische Formmassen auf Basis von Polyarylenethern bereitzustellen, welche die vorgenannten Nachteile nicht oder in geringerem Umfang aufweisen. Insbesondere sollten die thermoplastischen Formmassen eine verbesserte Fließfähigkeit aufweisen. Gleichzeitig sollten die thermoplastischen Formmassen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Steifigkeit (E-Modul), eine hohe Schlagzähigkeit, eine hohe Reißdehnung und eine hohe Reißfestigkeit aufweisen. Darüber hinaus sollte die Anisotropie bezüglich der Steifigkeit verbessert werden.

30 Die vorgenannten Aufgaben werden gelöst durch die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Ansprüchen und der nachfolgenden Beschreibung zu entnehmen. Kombinationen bevorzugter Ausführungsformen verlassen den Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht.

35 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten folgende Komponenten:

- (A1) mindestens ein Polyarylenether mit im Mittel höchstens 0,5 phenolischen Endgruppen pro Polymerkette,
- 40 (A2) optional mindestens ein Polyarylenether mit im Mittel mindestens 1,5 phenolischen Endgruppen pro Polymerkette,
- (B) mindestens ein Polyarylensulfid,

- (C) mindestens ein hypervverzweigtes Polymer ausgewählt aus hypervverzweigten Polycarbonaten und hypervverzweigten Polyestern,
- (D) optional mindestens einen funktionalisierten Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen,
- 5 (E) optional mindestens ein faser- oder teilchenförmiger Füllstoff und
- (F) optional weitere Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel.

Vorzugsweise enthalten die thermoplastischen Formmassen der vorliegenden Erfindung folgende Komponenten:

- 10 (A1) mindestens ein Polyarylenether mit im Mittel höchstens 0,5 phenolischen Endgruppen pro Polymerkette,
- (A2) optional mindestens ein Polyarylenether mit im Mittel mindestens 1,5 phenolischen Endgruppen pro Polymerkette,
- (B) mindestens ein Polyarylensulfid,
- 15 (C) mindestens ein hypervverzweigtes Polymer ausgewählt aus hypervverzweigten Polycarbonaten und hypervverzweigten Polyestern,
- (D) optional mindestens einen funktionalisierten Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen,
- (E) mindestens ein faser- oder teilchenförmiger Füllstoff und
- 20 (F) optional weitere Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel.

- Die thermoplastischen Formmassen der vorliegenden Erfindung enthalten vorzugsweise von 90 bis 99,9 Gew.-% der Komponente (A1) und von 0,1 bis 10 Gew.-% der Komponente (C), wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten (A) und (C) bezo-
- 25 gen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) und (C) 100 Gew.-% ergibt.

Die thermoplastischen Formmassen enthalten besonders bevorzugt

- von 20 bis 89,9 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 79,5 Gew.-%, der Komponente (A1),
 - 30 - von 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (A2),
 - von 5 bis 65 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 45 Gew.-%, der Komponente (B),
 - von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-% der Komponente (C),
 - von 0 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 10 Gew.-%, der Komponente (D),
 - 35 - von 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 15 bis 70 Gew.-% der Komponente (E) und
 - von 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 20 Gew.-% der Komponente (F),
- wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten (A) bis (F) bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) bis (F) 100 Gew.-% ergibt.

40

Die thermoplastischen Formmassen der vorliegenden Erfindung enthalten ganz besonders bevorzugt

- von 20 bis 83,9 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 73,5 Gew.-%, der Komponente (A1),
 - von 1 bis 10 Gew.-% der Komponente (A2),
 - von 5 bis 65 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 45 Gew.-%, der Komponente (B),
 - 5 - von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, der Komponente (C),
 - von 0 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 10 Gew.-%, der Komponente (D),
 - von 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 70 Gew.-%, der Komponente (E) und
 - 10 - von 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 20 Gew.-%, der Komponente (F),
- wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten (A) bis (F) bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) bis (F) 100 Gew.-% ergibt.

Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden näher erläutert.

15

Komponenten A1 und A2

Erfindungsgemäß enthalten die thermoplastischen Formmassen mindestens ein Polyarylenether (A1) mit im Mittel höchstens 0,5 phenolischen Endgruppen pro Polymerkette und gemäß einer bevorzugten Ausführungsform darüber hinaus mindestens ein Polyarylenether (A2) mit im Mittel mindestens 1,5 phenolischen Endgruppen pro Polymerkette. Der Ausdruck „im Mittel“ bedeutet dabei ein Zahlenmittel. Die Komponenten (A1) und (A2) werden gemeinsam als Komponente (A) bezeichnet.

25 Es ist für den Fachmann offensichtlich, dass die phenolischen Endgruppen reaktiv sind und in den thermoplastischen Formmassen in mindestens teilweise umgesetzter Form vorliegen können. Die thermoplastischen Formmassen werden vorzugsweise durch Compoundierung, d. h. durch Vermischen der Komponenten in einem fließfähigen Zustand hergestellt. Entsprechend ist die Formulierung „thermoplastische Formmassen

30 enthaltend folgende Komponenten“ vorzugsweise gleichzusetzen mit „thermoplastische Formmassen erhältlich durch Compoundierung der folgenden Komponenten“.

Unter phenolischer Endgruppe wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Hydroxygruppe verstanden, die an einen aromatischen Kern gebunden ist und die gegebenenfalls auch deprotoniert vorliegen kann. Es ist dem Fachmann bekannt, dass eine phenolische Endgruppe durch Abspaltung eines Protons infolge Einwirkung einer Base auch als sogenannte Phenolatendgruppe vorliegen kann. Der Begriff phenolische Endgruppen umfasst somit ausdrücklich sowohl aromatische OH- als auch Pheno-

40

Die Bestimmung des Anteils der phenolischen Endgruppen erfolgt vorzugsweise durch potentiometrische Titration. Hierfür wird das Polymer in Dimethylformamid gelöst und

mit einer Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid in Toluol/Methanol titriert. Die Endpunktserfassung erfolgt potentiometrisch. Die Bestimmung des Anteils an Halogenendgruppen erfolgt vorzugsweise mittels Atomspektroskopie.

- 5 Aus dem Gewichtsanteil phenolischer Endgruppen bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers (m^{OH}) und dem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n^{P}) kann der Fachmann nach bekannten Methoden die mittlere Zahl an phenolischen Endgruppen pro Polymerkette (n^{OH}) unter der Annahme strikt linearer Polymerketten nach folgender Formel ermitteln: $n^{\text{OH}} = m^{\text{OH}} [\text{in Gew.}\%] / 100 * M_n^{\text{P}} [\text{in g/mol}] * 1/17$.

10

Alternativ kann die mittlere Zahl von phenolischen Endgruppen pro Polymerkette (n^{OH}) unter Voraussetzung strikt linearer Polymerketten bei gleichzeitiger Kenntnis des Gewichtsanteils an Cl-Endgruppen (m^{Cl}) unter der Annahme, dass ausschließlich OH- und Cl-Endgruppen vorliegen, wie folgt berechnet werden: $n^{\text{OH}} = 2 / (1 + (17/35,45 * m^{\text{Cl}} / m^{\text{OH}}))$. Dem Fachmann ist bekannt, wie die Berechnungsweisen im Fall anderer Endgruppen als Cl anzupassen sind.

15

- Ohne sich beschränken zu wollen besteht die Vorstellung, dass die Komponente (A2) infolge ihres hohen Gehaltes an reaktiven phenolischen Endgruppen als Verträglichkeitsvermittler für die Komponenten (A) bis (E) dient. Darüber hinaus besteht die Vorstellung, dass die Komponente (A1) mit ihrem hohen Gehalt an inerten Endgruppen das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen weiter verbessert, so dass die Anwesenheit von Polyarylenethern mit phenolischen Endgruppen einerseits und von Polyarylenethern mit inerten Endgruppen andererseits synergistisch mit den Komponenten (C) und (D) zusammenwirkt.

20

25

- Die Herstellung von Polyarylenethern bei gleichzeitiger Steuerung der Endgruppen ist dem Fachmann bekannt und wird weiter unten näher beschrieben. Die bekannten Polyarylenether weisen üblicherweise Halogen-, insbesondere –F oder –Cl, oder phenolische OH- bzw. Phenolat-Endgruppen auf, wobei letztere als solche oder in umgesetzter Form, insbesondere in Form von –OCH₃-Endgruppen, vorliegen können.

30

- Vorzugsweise weisen die Polyarylenether (A1) höchstens 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 0,005 Gew.-% phenolische Endgruppen bezogen auf die Gewichtsmenge der Komponente (A1) auf. Vorzugsweise weisen die Polyarylenether (A2) mindestens 0,15 Gew.-%, insbesondere mindestens 0,18 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,2 Gew.-% phenolische Endgruppen bezogen auf die Gewichtsmenge der Komponente (A2), jeweils berechnet als Gewichtsmenge OH, auf.

35

- Die jeweilige Obergrenze für den Gehalt phenolischer Endgruppen in den Komponenten (A1) bzw. (A2) ergibt sich aus der Zahl der zur Verfügung stehenden Endgruppen

40

pro Molekül (zwei im Fall linearer Polyarylenether) und der zahlenmittleren Kettenlänge. Entsprechende Berechnungen sind dem Fachmann bekannt.

- 5 Vorzugsweise beträgt die mittlere Anzahl der phenolischen Endgruppen der Komponente (A1) pro Polymerkette von 0 bis 0,2, insbesondere von 0 bis 0,1, besonders bevorzugt von 0 bis 0,05, ganz besonders bevorzugt von 0 bis 0,02, insbesondere bevorzugt höchstens 0,01.

- 10 Sofern die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen einen Polyarylenether (A2) enthalten, so beträgt das Gewichtsverhältnis der Komponente A1 zu Komponente A2 vorzugsweise von 50 zu 1 bis 2 zu 1, insbesondere von 25 zu 1 bis 5 zu 1, besonders bevorzugt von 20 zu 1 bis 10 zu 1.

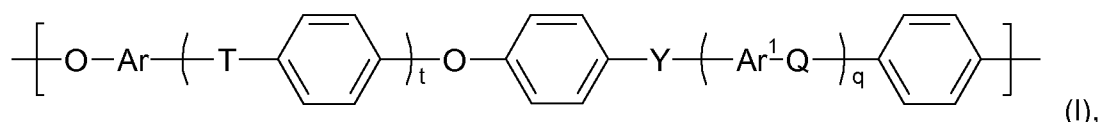
- 15 Vorzugsweise beträgt die mittlere Anzahl der phenolischen Endgruppen der Komponente (A2) pro Polymerkette von 1,6 bis 2, insbesondere von 1,7 bis 2, besonders bevorzugt von 1,8 bis 2, ganz besonders bevorzugt von 1,9 bis 2.

- 20 Die Polyarylenether (A1) und (A2) gemäß der vorliegenden Erfindung können – abgesehen von den Endgruppen – gleich sein oder aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sein und/oder ein unterschiedliches Molekulargewicht aufweisen, sofern sie dann noch miteinander vollständig mischbar sind.

- 25 Sofern die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen einen Polyarylenether (A2) enthalten, so ist bevorzugt, wenn die Bestandteile (A1) und (A2) strukturell eine weitgehende Übereinstimmung aufweisen, insbesondere aus denselben Bausteinen aufgebaut sind und ein ähnliches Molekulargewicht aufweisen, insbesondere das zahlenmittlere Molekulargewicht der einen Komponente höchstens 30% größer ist als das der anderen Komponente.

- 30 Polyarylenether sind dem Fachmann als Polymerklasse bekannt. Im Prinzip kommen alle dem Fachmann bekannten und/oder nach bekannten Methoden herstellbaren Polyarylenether als Bestandteil der Komponente (A1) und ggf. (A2) in Betracht. Entsprechende Methoden werden weiter unten erläutert.

- 35 Bevorzugte Polyarylenether (A1) und ggf. (A2) sind unabhängig voneinander aus Bausteinen der allgemeinen Formel I aufgebaut:



- 40 wobei die Symbole t, q, Q, T, Y, Ar und Ar¹ folgende Bedeutungen aufweisen:

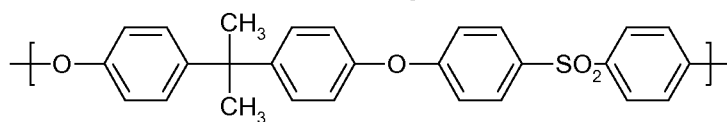
- t, q: unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3,
Q, T, Y: unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder Gruppe,
ausgewählt aus -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- und -CR^aR^b-, wobei R^a
und R^b unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine
C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkoxy- oder C₆-C₁₈-Arylgruppe stehen, und wobei
wenigstens eines aus Q, T und Y für -SO₂- steht und
Ar, Ar¹: unabhängig voneinander eine Arylengruppe mit von 6 bis 18 Kohlenstoff-
atomen.
- Falls Q, T oder Y unter den oben genannten Voraussetzungen eine chemischen Bin-
dung ist, dann ist darunter zu verstehen, dass die links benachbarte und die rechts
benachbarte Gruppe direkt miteinander über eine chemische Bindung verknüpft vorlie-
gen.
- Vorzugsweise werden Q, T und Y in Formel I allerdings unabhängig voneinander aus-
gewählt aus -O- und -SO₂-, mit der Maßgabe, dass wenigstens eines aus der Gruppe
bestehend aus Q, T und Y für -SO₂- steht.
- Sofern Q, T oder Y -CR^aR^b- sind, stehen R^a und R^b unabhängig voneinander jeweils für
ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkoxy- oder C₆-C₁₈-Arylgruppe.
- Bevorzugte C₁-C₁₂-Alkylgruppen umfassen lineare und verzweigte, gesättigte Al-
kylgruppen mit von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind folgende Reste zu
nennen: C₁-C₆-Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek-Butyl, 2-
oder 3-Methyl-pentyl und längererkettige Reste wie unverzweigtes Heptyl, Octyl, Nonyl,
Decyl, Undecyl, Lauryl und die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon.
- Als Alkylreste in den vorgenannten einsetzbaren C₁-C₁₂-Alkoxygruppen kommen die
weiter oben definierten Alkylgruppen mit von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in Betracht.
Vorzugsweise verwendbare Cycloalkylreste umfassen insbesondere C₃-C₁₂-Cyclo-
alkylreste, wie zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclo-
heptyl, Cyclooctyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclopropylpropyl, Cyclobu-
tylmethyl, Cyclobutylethyl, Cyclopentylethyl, -propyl, -butyl, -pentyl, -hexyl, Cyclohexyl-
methyl, -dimethyl, und -trimethyl.
- Ar und Ar¹ bedeuten unabhängig voneinander eine C₆-C₁₈-Arylengruppe. Ausgehend
von den weiter unten beschriebenen Ausgangsprodukten ist Ar vorzugsweise abgelei-
tet von einer elektronenreichen, leicht elektrophil angreifbaren aromatischen Substanz,
die bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxy-
naphthalin, insbesondere 2,7-Dihydroxynaphthalin, und 4,4'-Bisphenol ausgewählt
wird. Vorzugsweise ist Ar¹ eine unsubstituierte C₆- oder C₁₂-Arylengruppe.

Als C₆-C₁₈-Arylengruppen Ar und Ar¹ kommen insbesondere Phenylengruppen, wie 1,2-, 1,3- und 1,4-Phenylen, Naphthylengruppen, wie beispielsweise 1,6-, 1,7-, 2,6- und 2,7-Naphthylen, sowie die von Anthracen, Phenanthren und Naphthacen abgeleiteten Arylengruppen in Betracht.

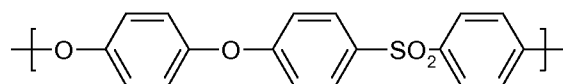
Vorzugsweise werden Ar und Ar¹ in der bevorzugten Ausführungsform gemäß Formel I unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Phenylen, 1,3-Phenylen, Naphthylen, insbesondere 2,7-Dihydroxynaphthylen, und 4,4'-Bisphenylen.

Bevorzugte Polyarylenether (A1) und (A2) sind solche, die mindestens eine der folgenden Bausteine Ia bis Io als wiederkehrende Struktureinheiten enthalten:

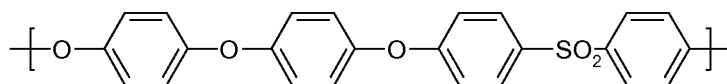
9



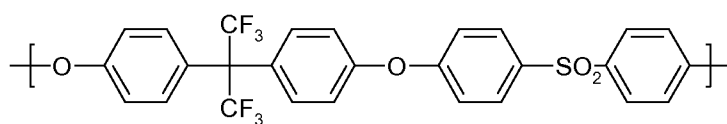
1a



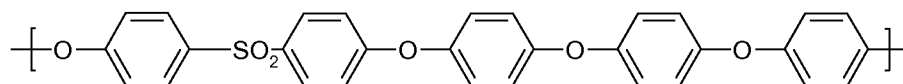
1b



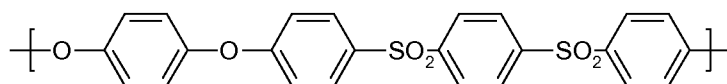
1c



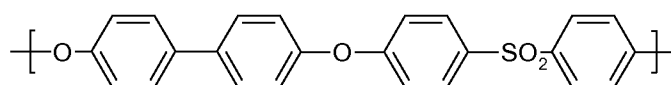
1d



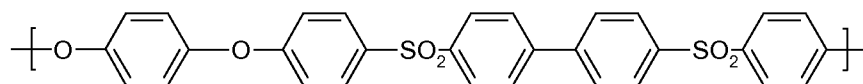
1e



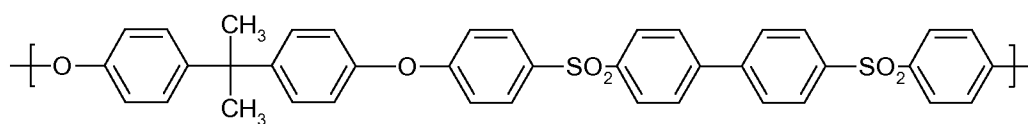
1f



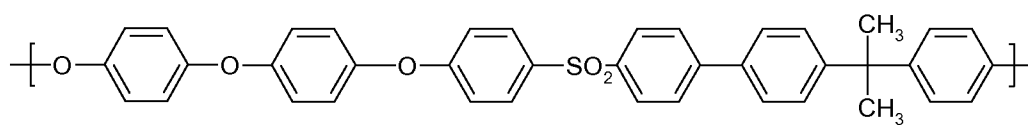
1g



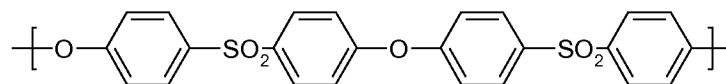
1h



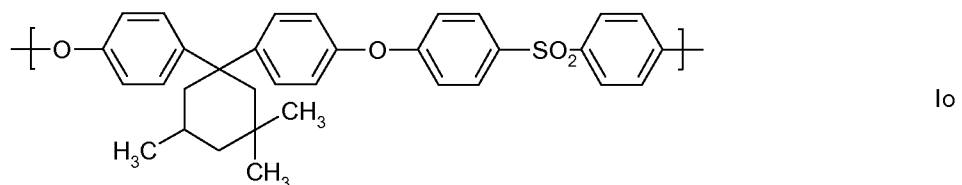
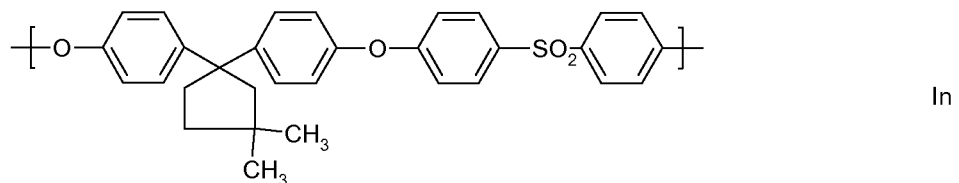
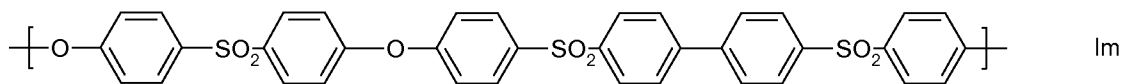
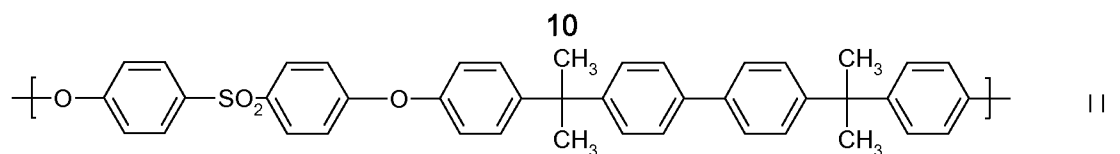
1i



1j



1k



Zusätzlich zu den bevorzugten Bausteinen Ia bis Io sind auch solche Bausteine bevorzugt, in denen eine oder mehrere 1,4-Phenyleneinheiten, die von Hydrochinon abstammen, durch 1,3-Phenyleneinheiten, die von Resorcin abstammen- oder durch Naphthyleneinheiten, die von Dihydroxynaphthalin abstammen, ersetzt sind.

Als Bausteine der allgemeinen Formel I besonders bevorzugt sind die Bausteine Ia, Ig und Ik. Es ist außerdem besonders bevorzugt, wenn die Polyarylenether der Komponente (A1) und ggf. (A2) im Wesentlichen aus einer Sorte Bausteine der allgemeinen Formel I, insbesondere aus einem Baustein ausgewählt aus Ia, Ig und Ik aufgebaut sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist Ar = 1,4-Phenylen, t = 1, q = 0, T ist eine chemische Bindung und Y = SO₂. Aus der vorgenannten Wiederholungseinheit aufgebaute besonders bevorzugte Polyarylenethersulfone (A1) bzw. (A2) werden als Polyphenylensulfon (PPSU) bezeichnet.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist Ar = 1,4-Phenylen, t = 1, q = 0, T = C(CH₃)₂ und Y = SO₂. Aus der vorgenannten Wiederholungseinheit aufgebaute besonders bevorzugte Polyarylenethersulfone (A1) bzw. (A2) werden als Polysulfon (PSU) bezeichnet.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist Ar = 1,4-Phenylen, t = 1, q = 0, T = Y = SO₂. Aus der vorgenannten Wiederholungseinheit aufgebaute beson-

ders bevorzugte Polyarylenethersulfone (A1) bzw. (A2) werden als Polyethersulfon (PESU) bezeichnet. Diese Ausführungsform ist ganz besonders bevorzugt.

5 Abkürzungen wie PPSU, PESU und PSU entsprechen im Rahmen der vorliegenden Erfindung der DIN EN ISO 1043-1:2001.

10 Im Allgemeinen weisen die bevorzugten Polyarylenether (A1) und ggf. (A2) mittlere Molekulargewichte M_n (Zahlenmittel) im Bereich von 5.000 bis 60.000 g/mol und relative Viskositäten von 0,20 bis 0,95 dl/g auf. Die relativen Viskositäten der Polyarylenether werden in 1 gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung bei 25°C nach DIN EN ISO 1628-1 bestimmt.

15 Die Polyarylenether (A1) und ggf. (A2) der vorliegenden Erfindung weisen vorzugsweise gewichtsmittlere Molekulargewichte M_w von 10.000 bis 150.000 g/mol, insbesondere von 15.000 bis 120.000 g/mol, besonders bevorzugt von 18.000 bis 100.000 g/mol auf, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie im Lösungsmittel Dimethylacetamid gegen engverteiltes Polymethylmethacrylat als Standard.

20 Herstellungsverfahren, die zu den vorgenannten Polyarylenethern führen, sind dem Fachmann an sich bekannt und beispielsweise in Herman F. Mark, „Encyclopedia of Polymer Science and Technology“, third edition, Volume 4, 2003, Kapitel „Polysulfones“ auf den Seiten 2 bis 8 sowie in Hans R. Kricheldorf, „Aromatic Polyethers“ in: Handbook of Polymer Synthesis, second edition, 2005 auf den Seiten 427 bis 443 beschrieben.

25 Besonders bevorzugt ist die Umsetzung mindestens einer aromatischen Verbindung mit zwei Halogensubstituenten und mindestens einer aromatischen Verbindung mit zwei funktionellen Gruppen, die gegenüber vorgenannten Halogensubstituenten reaktiv sind, in aprotischen polaren Lösungsmitteln in Gegenwart von wasserfreiem Alkalicarbonat, insbesondere Natrium-, Kalium-, Calciumcarbonat oder Mischungen davon, wobei Kaliumcarbonat ganz besonders bevorzugt ist. Eine besonders geeignete Kombination ist N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel und Kaliumcarbonat als Base.

35 Vorzugsweise weisen die Polyarylenether (A1) entweder Halogenendgruppen, insbesondere Chlorendgruppen, oder veretherte Endgruppen, insbesondere Alkyletherendgruppen, auf, welche durch Umsetzung der OH- bzw. Phenolat-Endgruppen mit geeigneten Veretherungsmitteln erhältlich sind.

40 Geeignete Veretherungsmittel sind beispielsweise monofunktionelles Alkyl- oder Arylhalogenid, beispielsweise C_1 - C_6 -Alkylchlorid, -bromid oder -iodid, bevorzugt Methylchlorid, oder Benzylchlorid, -bromid oder -iodid oder Mischungen davon. Bevorzugte Endgruppen im Rahmen der Polyarylenether der Komponente (A1) sind Halogen, ins-

besondere Chlor, Alkoxy, insbesondere Methoxy, Aryloxy, insbesondere Phenoxy, oder Benzyloxy.

Im Folgenden wird die Herstellung der Polyarylenether (A2) diskutiert. Ein bevorzugtes
5 Verfahren zur Herstellung von Polyarylenethern der Komponente (A2) wird nachfolgend beschrieben und umfasst folgende Schritte in der Reihenfolge a-b-c:

- (a) Bereitstellung mindestens eines Polyarylenethers (A2*) in Gegenwart eines Lösungsmittels (L), der eine der gewünschten Komponente (A2) entsprechenden
10 Gehalt an phenolischen Endgruppen aufweist, wobei dessen phenolische Endgruppen als Phenolat-Endgruppen vorliegen, und der vorzugsweise aufgebaut ist aus Bausteinen der allgemeinen Formel I wie oben definiert,
- (b) Zugabe mindestens einer Säure, vorzugsweise mindestens einer mehrfunktionellen Carbonsäure, und
- 15 (c) Gewinnung der Polyarylenether der Komponente (A2) als Feststoff.

Die Bereitstellung des Polyarylenethers (A2*) erfolgt dabei bevorzugt in Form einer Lösung im Lösungsmittel (L).

- 20 Die Bereitstellung der beschriebenen Polyarylenether (A2*) kann im Prinzip auf verschiedene Weise erfolgen. Beispielsweise kann ein entsprechender Polyarylenether (A2*) direkt mit einem geeigneten Lösungsmittel in Kontakt gebracht und direkt, d. h. ohne weitere Umsetzung, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Alternativ können Präpolymere von Polyarylenethern eingesetzt und zur Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels gebracht werden, wobei die beschriebenen Polyarylenether (A2*) in Gegenwart des Lösungsmittels entstehen.
- 25

Die Bereitstellung des Polyarylenethers oder der Polyarylenether (A2*) in Schritt (a) erfolgt jedoch vorzugsweise durch Umsetzung mindestens einer Ausgangsverbindung der Struktur X-Ar-Y (s1) mit mindestens einer Ausgangsverbindung der Struktur HO-Ar¹-OH (s2) in Gegenwart eines Lösungsmittels (L) und einer Base (B), wobei

30

- Y ein Halogenatom ist,
- X ausgewählt wird aus Halogenatomen und OH und
- 35 - Ar und Ar¹ unabhängig voneinander eine Arylengruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen.

Das Verhältnis von (s1) und (s2) wird dabei so gewählt, dass der gewünschte Gehalt an phenolischen Endgruppen entsteht. Geeignete Ausgangsverbindungen sind dem Fachmann bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

40

Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxynaphthalin, insbesondere 2,7-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Bisphenol A und 4,4'-Dihydroxybiphenyl sind als Ausgangsverbindung (s2) besonders bevorzugt.

- 5 Es ist jedoch auch möglich, trifunktionelle Verbindungen zu verwenden. In diesem Fall entstehen verzweigte Strukturen. Sofern eine trifunktionelle Ausgangsverbindung (s2) zum Einsatz kommt, ist 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan bevorzugt.

- 10 Die einzusetzenden Mengenverhältnisse ergeben sich im Prinzip aus der Stöchiometrie der ablaufenden Polykondensationsreaktion unter rechnerischer Abspaltung von Chlorwasserstoff und werden vom Fachmann in bekannter Weise eingestellt. Um jedoch die Zahl der phenolischen OH-Endgruppen zu erhöhen, ist ein Überschuss an (s2) zu bevorzugen.

- 15 Besonders bevorzugt beträgt das Molverhältnis (s2)/(s1) in dieser Ausführungsform von 1,005 bis 1,2, insbesondere 1,01 bis 1,15, ganz besonders bevorzugt 1,02 bis 1,1.

- 20 Alternativ kann auch eine Ausgangsverbindung (s1) mit X = Halogen und Y = OH eingesetzt werden. In diesem Fall erfolgt die Einstellung eines Überschusses von Hydroxygruppen durch Zugabe der Ausgangsverbindung (s2). In diesem Fall beträgt das Verhältnis der eingesetzten phenolischen Endgruppen zu Halogen vorzugsweise von 1,01 bis 1,2, insbesondere 1,03 bis 1,15, ganz besonders bevorzugt 1,05 bis 1,1.

- 25 Vorzugsweise beträgt der Umsatz bei der Polykondensation mindestens 0,9, wodurch ein ausreichend hohes Molekulargewicht gewährleistet wird. Sofern als Vorstufe des Polyarylenethers ein Präpolymer verwendet wird, bezieht sich der Polymerisationsgrad auf die Zahl der eigentlichen Monomere.

- 30 Bevorzugte Lösungsmittel (L) sind aprotische polare Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel weisen außerdem einen Siedepunkt im Bereich von 80 bis 320°C, insbesondere 100 bis 280°C, bevorzugt von 150 bis 250°C auf. Geeignete aprotische polare Lösungsmittel sind beispielsweise hochsiedende Ether, Ester, Ketone, asymmetrisch halogenierte Kohlenwasserstoffe, Anisol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, N-Ethyl-2-pyrrolidon und N-Methyl-2-pyrrolidon.

- 35 Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung der Ausgangsverbindungen (s1) und (s2) in den genannten aprotischen polaren Lösungsmitteln (L), insbesondere N-Methyl-2-pyrrolidon.

- 40 Dem Fachmann ist an sich bekannt, dass die Umsetzung der phenolischen OH-Gruppen vorzugsweise in Gegenwart einer Base (B) erfolgt, um die Reaktivität gegenüber den Halogensubstituenten der Ausgangsverbindung (s1) zu erhöhen.

Vorzugsweise sind die Basen (B) wasserfrei. Geeignete Basen sind insbesondere wasserfreies Alkalicarbonat, vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calciumcarbonat oder Mischungen davon, wobei Kaliumcarbonat ganz besonders bevorzugt ist.

5

Eine besonders bevorzugte Kombination ist N-Methyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel (L) und Kaliumcarbonat als Base (B).

10 Die Umsetzung der geeigneten Ausgangsverbindungen (s1) und (s2) wird bei einer Temperatur von 80 bis 250°C, bevorzugt 100 bis 220°C durchgeführt, wobei die Obergrenze der Temperatur durch den Siedepunkt des Lösungsmittels begrenzt wird. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in einem Zeitintervall von 2 bis 12 h, insbesondere von 3 bis 8 h.

15 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, in Anschluss an Schritt (a) und vor Ausführung des Schrittes (b) eine Filtration der Polymerlösung durchzuführen. Hierdurch wird der bei der Polykondensation gebildete Salzanteil sowie eventuell gebildete Gelkörper entfernt.

20 Es hat sich zudem als vorteilhaft herausgestellt, im Rahmen von Schritt (a) die Menge des Polyarylenethers (A2*) bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus Polyarylenether (A2*) und Lösungsmittel (L) von 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% einzustellen.

25 Im Rahmen von Schritt (b) erfolgt die Zugabe mindestens einer Säure, vorzugsweise mindestens einer mehrfunktionellen Carbonsäure zum Polyarylenether (A2*) aus Schritt (a), vorzugsweise zur Lösung des Polyarylenethers (A2*) im Lösungsmittel (L).

30 Unter „mehrfunktionell“ ist eine Funktionalität von mindestens 2 zu verstehen. Die Funktionalität ist die (gegebenenfalls mittlere) Zahl an COOH-Gruppen pro Molekül. Unter mehrfunktionell wird eine Funktionalität von zwei oder höher verstanden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Carbonsäuren sind di- und trifunktionelle Carbonsäuren.

35 Die Zugabe der mehrfunktionellen Carbonsäure kann auf verschiedene Weise erfolgen, insbesondere in fester oder flüssiger Form oder in Form einer Lösung, vorzugsweise in einem Lösungsmittel, welches mit dem Lösungsmittel (L) mischbar ist.

40 Vorzugsweise weist die mehrfunktionelle Carbonsäure ein zahlenmittleres Molekulargewicht von höchstens 1500 g/mol, insbesondere höchstens 1200 g/mol auf. Gleichzeitig weist die mehrfunktionelle Carbonsäure vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mindestens 90 g/mol auf.

Geeignete mehrfunktionelle Carbonsäuren sind insbesondere solche gemäß der allgemeinen Struktur II:



5

wobei R ein Kohlenwasserstoffrest mit von 2 bis 20 Kohlenstoffatomen repräsentiert, der optional weitere funktionelle Gruppen, vorzugsweise ausgewählt aus OH und COOH, enthält.

10 Bevorzugte mehrfunktionelle Carbonsäuren sind C₄ bis C₁₀-Dicarbonsäuren, insbesondere Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, und Tricarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure. Besonders bevorzugte mehrfunktionelle Carbonsäuren sind Bernsteinsäure und Zitronensäure.

15 Um eine ausreichende Umwandlung der Phenolat-Endgruppen in phenolische Endgruppen zu gewährleisten hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Menge der eingesetzten mehrfunktionellen Carbonsäure oder mehrfunktionellen Carbonsäuren in Bezug auf die Menge der Phenolat-Endgruppen einzustellen.

20 Es ist bevorzugt im Rahmen von Schritt (b) eine mehrfunktionelle Carbonsäure in einer Menge von 25 bis 200 mol-% Carboxylgruppen, vorzugsweise von 50 bis 150 mol-% Carboxylgruppen, besonders bevorzugt von 75 bis 125 mol-% Carboxylgruppen, bezogen auf die Stoffmenge an phenolischen Endgruppen zuzugeben.

25 Wird zu wenig Säure dosiert, ist das Fällverhalten der Polymerlösung ungenügend, während bei einer deutlichen Überdosierung eine Verfärbung des Produktes bei der weiteren Verarbeitung auftreten kann.

Im Rahmen von Schritt (c) erfolgt die Gewinnung des Polyarylenethers (A2) als Feststoff. Grundsätzlich kommen verschiedene Verfahren zur Gewinnung als Feststoff in Betracht. Bevorzugt ist jedoch eine Gewinnung der Polymerzusammensetzung durch Ausfällung.

30 Die bevorzugte Ausfällung kann insbesondere durch Mischung des Lösungsmittels (L) mit einem schlechten Lösungsmittel (L') erfolgen. Ein schlechtes Lösungsmittel ist ein Lösungsmittel, in dem sich die Polymerzusammensetzung nicht löst. Ein solches schlechtes Lösungsmittel ist vorzugsweise ein Gemisch aus einem Nicht-Lösungsmittel und einem Lösungsmittel. Ein bevorzugtes Nicht-Lösungsmittel ist Wasser. Ein bevorzugtes Gemisch (L') aus einem Lösungsmittel mit einem Nicht-Lösungsmittel ist vorzugsweise ein Gemisch aus dem Lösungsmittel (L), insbesondere N-Methyl-4-pyrrolidon, und Wasser. Es ist bevorzugt, die Polymerlösung aus Schritt (b) zu dem schlechten Lösungsmittel (L') hinzuzugeben, was zur Ausfällung der Polymerzusam-

40

mensetzung führt. Dabei wird vorzugsweise ein Überschuss des schlechten Lösungsmittels eingesetzt. Besonders bevorzugt erfolgt die Zugabe der Polymerlösung aus Schritt (a) in fein verteilter Form, insbesondere in Tropfenform.

- 5 Sofern als schlechtes Lösungsmittel (L') eine Mischung aus dem Lösungsmittel (L), insbesondere N-Methyl-2-pyrrolidon, und einem Nicht-Lösungsmittel, insbesondere Wasser, verwendet wird, dann ist ein Mischungsverhältnis Lösungsmittel:Nicht-lösungsmittel von 1:2 bis 1:100, insbesondere 1:3 bis 1:50 zu bevorzugen.
- 10 Als schlechtes Lösungsmittel (L') ist eine Mischung aus Wasser und N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) in Kombination mit N-Methyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel (L) bevorzugt. Besonders bevorzugt ist als schlechtes Lösungsmittel (L') ein Gemisch NMP/Wasser von 1:3 bis 1:50, insbesondere 1:30.
- 15 Die Ausfällung erfolgt besonders effizient, wenn der Gehalt der Polymerzusammensetzung im Lösungsmittel (L) bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus Polymerzusammensetzung und Lösungsmittel (L) von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 35 Gew.-% beträgt.
- 20 Komponente (A2) weist vorzugsweise einen Kaliumgehalt von höchstens 600 ppm auf. Der Kaliumgehalt wird mittels Atomspektrometrie bestimmt.

Komponente B

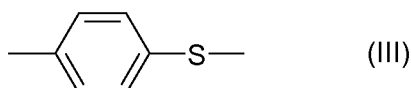
- 25 Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Komponente (B) mindestens ein Polyarylsulfid. Als Komponente (B) kommen prinzipiell alle Polyarylsulfide in Betracht.

- 30 Komponente (B) liegt in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen vorzugsweise in Mengen von 5 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 45 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-% vor, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) bis (F).

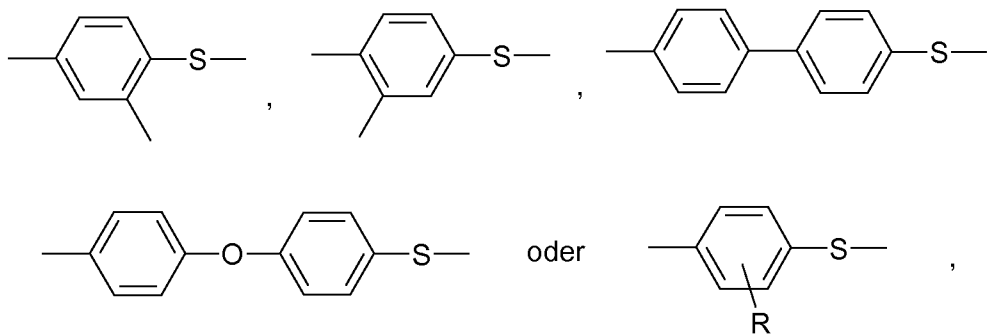
- 35 Vorzugsweise bestehen die Polyarylsulfide der Komponente (B) von 30 bis 100 Gew.-% aus Wiederholungseinheiten gemäß der allgemeinen Formel –Ar-S–, wobei –Ar– eine Arylengruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt.

Bevorzugt werden Polyarylsulfide, die mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-% Wiederholungseinheiten III:

40



Bezogen auf das Gesamtgewicht aller Wiederholungseinheiten enthalten. Geeignete weitere Wiederholungseinheiten sind insbesondere



5

worin R C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt Methyl bedeutet. Die Polyarylensulfide können Homopolymere, statistische Copolymere oder Blockcopolymere sein, wobei Homopolymere (identische Wiederholungseinheiten) bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugte Polyarylensulfide bestehen zu 100 Gew.-% aus Wiederholungseinheiten gemäß der allgemeinen Formel III. Besonders bevorzugt ist Komponente (B) somit ein Polyphenylensulfid, insbesondere Poly(1,4-phenylensulfid).

10

Als Endgruppen der erfindungsgemäß verwendeten Polyarylensulfide kommen insbesondere Halogen, Thiol oder Hydroxy, bevorzugt Halogen in Betracht.

15

Die Polyarylensulfide der Komponente (B) können verzweigt oder unverzweigt sein. Vorzugsweise sind die Polyarylensulfide der Komponente (B) linear, d. h. nicht verzweigt.

20

Die Polyarylensulfide der Komponente (B) weisen vorzugsweise gewichtsmittlere Molekulargewichte von 5.000 bis 100.000 g/mol auf.

Derartige Polyarylensulfide sind an sich bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Entsprechende Herstellungsmethoden sind beispielsweise in Hans R. Kricheldorf, „Aromatic Polyethers“ in: Handbook of Polymer Synthesis, second edition, 2005 auf den Seiten 486 bis 492 beschrieben.

25

Insbesondere können sie, wie in der US 2,513,188 beschrieben, durch Umsetzen von Halogenaromaten mit Schwefel oder Metallsulfiden hergestellt werden. Ebenso ist es möglich, Metallsalze von mit Halogen substituierten Thiophenolen zu erhitzen (siehe GB-B 962 941). Zu den bevorzugten Synthesen von Polyarylensulfiden zählt die Umsetzung von Alkalimetallsulfiden mit Halogenaromaten in Lösung, wie sie z.B. der US 3,354,129 zu entnehmen ist. Weitere Verfahren sind in der US 3,699,087 und in der US 4,645,826 beschrieben.

35

Komponente C

Erfindungsgemäß enthalten die thermoplastischen Formmassen als Komponente (C)
5 mindestens ein hyperverzweigtes Polymer ausgewählt aus hyperverzweigten Polycarbonaten und hyperverzweigten Polyestern.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten vorzugsweise von 0,1 bis 10, insbesondere von 0,1 bis 5 und besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-% der Komponente
10 (C) bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) bis (F).

Der Begriff „hyperverzweigt“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass der Verzweigungsgrad DB (degree of branching) der betreffenden Polymere, der definiert ist als $DB (\%) = 100 \times (T + Z) / (T + Z + L)$, wobei T die mittlere Anzahl der terminal gebundenen Monomereinheiten, Z die mittlere Anzahl der Verzweigungen bildenden Monomereinheiten und L die mittlere Anzahl der linear gebundenen Monomereinheiten in den Makromolekülen der jeweiligen Stoffe bedeuten, von 10 bis 99 %, bevorzugt von 25 bis 90 % und besonders bevorzugt von 30 bis 80 % beträgt. Der Begriff
15 „hyperverzweigt“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym zu „hochverzweigt“ verwendet. Hyperverzweigte Polymere sind von den Dendrimern zu unterscheiden. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30. Zur Definition des Begriffes „hyperverzweigt“ siehe Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6 (14), 2499-2506.

25 Dendrimere sind Polymere mit perfekt symmetrischer Struktur und lassen sich ausgehend von einem zentralen Molekül durch kontrollierte schrittweise Verknüpfung von jeweils zwei oder mehr di- oder multifunktionellen Monomeren mit jedem bereits gebundenen Monomer herstellen. Dabei vervielfältigt sich mit jedem Verknüpfungsschritt die Zahl der Monomerendgruppen (und damit der Verknüpfungen), und man erhält
30 Polymere mit baumartigen Strukturen, im Idealfall kugelförmig, deren Äste jeweils exakt dieselbe Anzahl von Monomereinheiten enthalten. Aufgrund dieser perfekten Struktur sind die Polymereigenschaften in vielen Fällen vorteilhaft, beispielsweise beobachtet man eine geringe Viskosität und eine hohe Reaktivität aufgrund der hohen Anzahl funktioneller Gruppen an der Kugeloberfläche. Allerdings wird die Herstellung dadurch
35 verkompliziert, dass bei jedem Verknüpfungsschritt Schutzgruppen eingeführt und wieder entfernt werden müssen und Reinigungsoperationen erforderlich sind, weshalb man Dendrimere üblicherweise nur im Labormaßstab herstellt.

Jedoch kann man mit großtechnischen Verfahren hyperverzweigte Polymere herstellen. Die hyperverzweigten Polymere weisen neben perfekten dendritischen Strukturen
40 auch lineare Polymerketten und ungleiche Polymeräste auf, was jedoch die Polymereigenschaften verglichen zu denen der perfekten Dendrimere nicht wesentlich ver-

schlechtert. Hyperverzweigte Polymere lassen sich insbesondere über zwei Synthesewege herstellen, die als AB_2 und A_x+B_y bekannt sind. Darin stehen A und B für verschiedene Monomerbausteine und die Indices x und y für die Anzahl der reaktiven funktionellen Gruppen, die in A bzw. B enthalten sind, also für die Funktionalität von A bzw. B. Beim AB_2 -Weg wird ein trifunktionelles Monomer mit einer reaktiven Gruppe A und zwei reaktiven Gruppen B zu einem hoch- oder hyperverzweigten Polymer umgesetzt. Bei der A_x und B_y -Synthese, dargestellt am Beispiel der A_2+B_3 -Synthese, setzt man ein difunktionelles Monomer A_2 mit einem trifunktionellen Monomer B_3 um. Dabei entsteht zunächst ein 1:1-Addukt aus A und B mit im Mittel einer funktionellen Gruppe A und zwei funktionellen Gruppen B, das dann ebenfalls zu einem hyperverzweigten Polymer reagieren kann.

Durch den oben definierten Verzweigungsgrad unterscheiden sich die erfindungsgemäß verwendeten (nicht-dendrimeren) hyperverzweigten Polymere von den Dendrimeren. „Dendrimer“ sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung die Polymere dann, wenn ihr Verzweigungsgrad DB von 99,9 bis 100 % beträgt. Damit weist ein Dendrimer die maximal mögliche Anzahl an Verzweigungsstellen auf, welche nur durch einen hochsymmetrischen Aufbau erreicht werden kann.

Bevorzugte hyperverzweigte Polycarbonate weisen eine OH-Zahl von 1 bis 600, vorzugsweise 10 bis 550 und insbesondere von 50 bis 550 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2) auf und werden im Folgenden als hyperverzweigte Polycarbonate C1) bezeichnet.

Bevorzugte hyperverzweigte Polyester sind solche des Typs $A_x B_y$, wobei A und B unterschiedliche Monomerbausteine kennzeichnen und x mindestens 1, insbesondere mindestens 1,1 sowie y mindestens 2, insbesondere mindestens 2,1 beträgt, und werden im Folgenden als hyperverzweigte Polyester C2) bezeichnet.

Unter hyperverzweigten Polycarbonaten C1) werden im Rahmen dieser Erfindung un- vernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carbonatgruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralkmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen.

Vorzugsweise weisen die bevorzugten hyperverzweigten Polycarbonate C1) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_n von 100 bis 15000, vorzugsweise von 200 bis 12000 und insbesondere von 500 bis 10000 g/mol (GPC, Standard PMMA) auf. Die Glasübergangstemperatur T_g beträgt insbesondere von -80°C bis $+140^\circ\text{C}$, vorzugsweise von -60°C bis 120°C (gemäß DSC, DIN 53765). Insbesondere beträgt die Viskosität bei

23°C (gemäß DIN 53019) von 50 bis 200.000 mPas, insbesondere von 100 bis 150000 mPas und ganz besonders bevorzugt von 200 bis 100.000 mPas.

5 Hyperverzweigte Polycarbonate sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Hyperverzweigte Polycarbonate C1) sind vorzugsweise erhältlich durch ein Verfahren, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:

- 10 - Alternative aa) Umsetzung mindestens eines organischen Carbonats (G) der allgemeinen Formel $RO[(CO)]_nOR$ mit mindestens einem aliphatischen, aliphatisch/aromatisch oder aromatischen Alkohol (H), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist, unter Eliminierung von Alkoholen ROH zu einem oder mehreren Kondensationsprodukten (K), wobei es sich bei R jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aroma-
15 tisch/aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt, und wobei die Reste R auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein können und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 darstellt, oder
- 20 - Alternative ab) Umsetzung von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit o.g. Alkohol (H) unter Chlorwasserstoffeliminierung sowie anschließend an aa) bzw. ab)
- intermolekulare Umsetzung der Kondensationsprodukte (K) zu einem hochfunktionellen, hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonat, wobei das Mengenverhältnis der OH-Gruppen zu den Carbonaten im Reaktions-
25 gemisch so gewählt wird, dass die Kondensationsprodukte (K) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe aufweisen.

30 Als Ausgangsmaterial kann Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen eingesetzt werden, wobei organische Carbonate bevorzugt sind.

Bei den Resten R der als Ausgangsmaterial eingesetzten organischen Carbonate (G) der allgemeinen Formel $RO(CO)_nOR$ handelt es sich jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatisch oder
35 aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt. Die beiden Reste R können auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und besonders bevorzugt um einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen, oder um einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest.

40

Insbesondere werden einfache Carbonate der Formel $RO(CO)_nOR$ eingesetzt; n beträgt vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1.

Entsprechende Dialkyl- oder Diarylcarbonate sind bekannt und können zum Beispiel hergestellt werden aus der Reaktion von aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkoholen, vorzugsweise Monoalkoholen mit Phosgen. Weiterhin können sie
5 auch über oxidative Carbonylierung der Alkohole oder Phenole mittels CO in Gegenwart von Edelmetallen, Sauerstoff oder NO_x hergestellt werden. Zu Herstellmethoden von Diaryl- oder Dialkylcarbonaten siehe auch „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

10 Beispiele geeigneter Carbonate umfassen aliphatische, aromatisch/aliphatische oder aromatische Carbonate wie Ethylencarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Dixylylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Ethylphenylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Dipentylcarbonat, Dihexylcarbonat, Dicyclohexylcarbonat,
15 Diheptylcarbonat, Dioctylcarbonat, Didecylcarbonat oder Didodecylcarbonat.

Beispiele für Carbonate, bei denen n größer 1 ist, umfassen Dialkyldicarbonat, wie Di(-t-butyl)dicarbonat oder Dialkyltricarbonat wie Di(-t-butyl)tricarbonat.

20 Bevorzugt werden aliphatische Carbonate eingesetzt, insbesondere solche, bei denen die Reste 1 bis 5 C-Atome umfassen, wie zum Beispiel Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat oder Diisobutylcarbonat.

Die organischen Carbonate (G) werden mit mindestens einem aliphatischen Alkohol
25 (H), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist oder Gemischen zweier oder mehrerer verschiedener Alkohole umgesetzt.

Beispiele für Verbindungen mit mindestens drei OH-Gruppen umfassen Glycerin, Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Tris(hydroxymethyl)amin, Tris(hydroxyethyl)amin, Tris(hydroxypropyl)amin, Pentaerythrit, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerine, Bis(tri-methylolpropan), Tris(hydroxymethyl)isocyanurat, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Phloroglucinol, Trihydroxytoluol, Trihydroxydimethylbenzol, Phloroglucide, Hexahydroxybenzol, 1,3,5-Benzoltrimethanol, 1,1,1-Tris(4'-hydroxyphenyl)methan, 1,1,1-Tris(4'-hydroxyphenyl)ethan, oder Zucker, wie zum Beispiel
35 Glucose, tri- oder höherfunktionelle Polyetherole auf Basis tri- oder höherfunktioneller Alkohole und Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder Polyesterole. Dabei sind Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit, sowie deren Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid oder Propylenoxid besonders bevorzugt.

40

Diese mehrfunktionellen Alkohole können auch in Mischung mit difunktionellen Alkoholen (H') eingesetzt werden, mit der Maßgabe, dass die mittlere OH-Funktionalität aller

eingesetzten Alkohole zusammen größer als 2 ist. Beispiele geeigneter Verbindungen mit zwei OH-Gruppen umfassen Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,5-Pentandiol, Hexandiol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)methan, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)ethan, 2,2-Bis(4-Hydroxycyclohexyl)propan, 1,1'-Bis(4-Hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxyphenyl, Bis-(4-Bis(hydroxyphenyl)sulfid, Bis(4-Hydroxyphenyl)sulfon, Bis(hydroxymethyl)benzol, Bis(hydroxymethyl)toluol, Bis(p-hydroxyphenyl)methan, Bis(p-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)propan, 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)cyclohexan, Dihydroxybenzophenon, difunktionelle Polyetherpolyole auf Basis Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder deren Gemische, Polytetrahydrofuran, Polycaprolacton oder Polyesterole auf Basis von Diolen und Dicarbonsäuren.

Die Dirole dienen zur Feineinstellung der Eigenschaften des Polycarbonates. Falls difunktionelle Alkohole eingesetzt werden, wird das Verhältnis von difunktionellen Alkoholen (H') zu den mindestens trifunktionellen Alkoholen (H) vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Polycarbonates festgelegt. Im Regelfall beträgt die Menge des oder der Alkohole (H') 0 bis 39,9 mol-% bezüglich der Gesamtmenge aller Alkohole (H) und (H') zusammen. Bevorzugt beträgt die Menge 0 bis 35 mol-%, besonders bevorzugt 0 bis 25 mol-% und ganz besonders bevorzugt 0 bis 10 mol-%.

Die Reaktion von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch erfolgt in der Regel unter Eliminierung von Chlorwasserstoff, die Reaktion der Carbonate mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch zum erfindungsgemäßen hochfunktionellen hypervverzweigten Polycarbonat erfolgt unter Eliminierung des monofunktionellen Alkohols oder Phenols aus dem Carbonat-Molekül.

Die nach dem bevorzugten Verfahren gebildeten hochfunktionellen hypervverzweigten Polycarbonate C1) sind nach der Reaktion, also ohne weitere Modifikation, mit Hydroxylgruppen und/oder mit Carbonatgruppen terminiert. Sie lösen sich gut in verschiedenen Lösemitteln, zum Beispiel in Wasser, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Alkohol/Wasser-Mischungen, Aceton, 2-Butanon, Essigester, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methoxyethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.

Unter einem hochfunktionellen Polycarbonat ist im Rahmen dieser Erfindung ein Produkt zu verstehen, das neben den Carbonatgruppen, die das Polymergerüst bilden, end- oder seitenständig weiterhin mindestens drei, bevorzugt mindestens sechs, mehr bevorzugt mindestens zehn funktionelle Gruppen aufweist. Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich um Carbonatgruppen und/oder um OH-Gruppen. Die Anzahl der end- oder seitenständigen funktionellen Gruppen ist prinzipiell nach oben nicht be-

schränkt, jedoch können Produkte mit sehr hoher Anzahl funktioneller Gruppen unerwünschte Eigenschaften, wie beispielsweise hohe Viskosität oder schlechte Löslichkeit, aufweisen. Die hochfunktionellen Polycarbonate der vorliegenden Erfindung weisen zumeist nicht mehr als 500 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen, bevorzugt nicht mehr als 100 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen auf.

Bei der Herstellung der hochfunktionellen Polycarbonate C1) ist es notwendig, das Verhältnis von den OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen zu Phosgen oder Carbonat so einzustellen, dass das resultierende einfachste Kondensationsprodukt (im Folgenden Kondensationsprodukt (K) genannt) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe oder Carbamoylgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe oder Carbamoylgruppe enthält. Die einfachste Struktur des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat (G) und einem Di- oder Polyalkohol ergibt dabei die Anordnung XY_n oder Y_nX , wobei X eine Carbonatgruppe, Y eine Hydroxyl-Gruppe und n in der Regel eine Zahl zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1 und 4, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 darstellt. Die reaktive Gruppe, die dabei als einzelne Gruppe resultiert, wird im Folgenden generell „fokale Gruppe“ genannt.

Entsprechende Umsetzungen von Carbonaten (G) mit Di- oder Polyalkoholen bei verschiedenen Umsetzungsverhältnissen, optional in Gegenwart zusätzlicher difunktioneller Verbindungen als Kettenverlängerer sind bekannt und werden beispielsweise in der WO 2008/074687 von Seite 13, Zeile 29 bis Seite 18, Zeile 12 offenbart, dessen Inhalt hiermit ausdrücklich einbezogen wird.

Aufgrund der Beschaffenheit der Kondensationsprodukte (K) ist es möglich, dass aus der Kondensationsreaktion Polykondensationsprodukte (P) mit unterschiedlichen Strukturen resultieren können, die Verzweigungen, aber keine Vernetzungen aufweisen. Ferner weisen die Polykondensationsprodukte (P) im Idealfall entweder eine Carbonatgruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei OH-Gruppen oder aber eine OH-Gruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei Carbonatgruppen auf. Die Anzahl der reaktiven Gruppen ergibt sich dabei aus der Beschaffenheit der eingesetzten Kondensationsprodukte (K) und dem Polykondensationsgrad.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die bevorzugten Polycarbonate C1) neben den bereits durch die Reaktion erhaltenden funktionellen Gruppen weitere funktionelle Gruppen erhalten. Die Funktionalisierung kann dabei während des Molekulargewichtsaufbaus oder auch nachträglich, d.h. nach Beendigung der eigentlichen Polykondensation erfolgen.

Gibt man vor oder während des Molekulargewichtsaufbaus Komponenten zu, die neben Hydroxyl- oder Carbonatgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle

Elemente besitzen, so erhält man ein Polycarbonat-Polymer mit statistisch verteilten von den Carbonat-oder Hydroxylgruppen verschiedenen Funktionalitäten.

Derartige Effekte lassen sich zum Beispiel durch Zusatz von Verbindungen während der Polykondensation erzielen, die neben Hydroxylgruppen, Carbonatgruppen oder Carbamoylgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente, wie Mercaptogruppen, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Ethergruppen, Derivate von Carbonsäuren, Derivate von Sulfonsäuren, Derivate von Phosphonsäuren, Silangruppen, Siloxangruppen, Arylreste oder langkettige Alkylreste tragen. Zur Modifikation mittels Carbamat-Gruppen lassen sich beispielsweise Ethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, 2-(Butylamino)ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol, 2-Amino-1-butanol, 2-(2'-Amino-ethoxy)ethanol oder höhere Alkoxylierungsprodukte des Ammoniaks, 4-Hydroxy-piperidin, 1-Hydroxyethylpiperazin, Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Tris(hydroxyethyl)aminomethan, Ethylen-diamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin oder Isophorondiamin verwenden.

Für die Modifikation mit Mercaptogruppen lässt sich zum Beispiel Mercaptoethanol einsetzen. Tertiäre Aminogruppen lassen sich zum Beispiel durch Einbau von N-Methyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin oder N,N-Dimethylethanolamin erzeugen. Ethergruppen können zum Beispiel durch Einkondensation von di- oder höherfunktionellen Polyetherolen generiert werden. Durch Reaktion mit langkettigen Alkandiolen lassen sich langkettige Alkylreste einbringen, die Reaktion mit Alkyl- oder Aryldiisocyanaten generiert Alkyl-, Aryl- und Urethangruppen oder Harnstoffgruppen aufweisende Polycarbonate. Durch Zugabe von Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, z.B. Terephthalsäuredimethyl-ester oder Tricarbonsäureester lassen sich Estergruppen erzeugen.

Eine nachträgliche Funktionalisierung kann man erhalten, indem das erhaltene hochfunktionelle hypervernetzte Polycarbonat in einem zusätzlichen Verfahrensschritt (Schritt c)) mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz, welches mit den OH- und/oder Carbonat-Gruppen oder Carbamoylgruppen des Polycarbonates reagieren kann, umgesetzt.

Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle hypervernetzte Polycarbonate können zum Beispiel durch Zugabe von Säuregruppen- oder Isocyanatgruppen enthaltenden Molekülen modifiziert werden. Beispielsweise lassen sich Säuregruppen enthaltende Polycarbonate durch Umsetzung mit Anhydridgruppen enthaltenden Verbindungen erhalten.

Weiterhin können Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle Polycarbonate auch durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, zum Beispiel Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, in hochfunktionelle Polycarbonat-Polyetherpolyole überführt werden.

Als bevorzugtes hyperverzweigtes Polymer können die erfindungsgemäßen Formmassen mindestens einen hyperverzweigten Polyester C2) des Typs A_xB_y enthalten, wobei x mindestens 1, insbesondere mindestens 1,1 vorzugsweise mindestens 1,3, besonders bevorzugt mindestens 2 und y mindestens 2, insbesondere mindestens 2,1, vorzugsweise mindestens 2,5, besonders bevorzugt mindestens 3 beträgt.

Unter einem Polyester des Typs A_xB_y versteht man ein Kondensat, das sich aus einem x-funktionellen Molekül A und einem y-funktionellen Molekül B aufbaut. Beispielsweise sei genannt ein Polyester aus Adipinsäure als Molekül A ($x = 2$) und Glycerin als Molekül B ($y = 3$).

Unter hyperverzweigten Polyestern C2) werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralkmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen.

Die hyperverzweigten Polyester C2) weisen vorzugsweise ein M_n von 300 bis 30 000, insbesondere von 400 bis 25000 und ganz besonders von 500 bis 20000 g/mol auf, bestimmt mittels GPC, Standard PMMA, Laufmittel Dimethylacetamid.

Vorzugsweise weisen die hyperverzweigten Polyester C2) eine OH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise 1 bis 500, insbesondere von 20 bis 500 mg KOH/g Polyester gemäß DIN 53240 auf sowie bevorzugt eine COOH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise von 1 bis 500 und insbesondere von 2 bis 500 mg KOH/g Polyester. Die T_g beträgt vorzugsweise von -50°C bis 140°C und insbesondere von -50 bis 100°C (mittels DSC, nach DIN 53765).

Insbesondere solche hyperverzweigten Polyester C2) sind bevorzugt, in denen mindestens eine OH- bzw. COOH-Zahl größer 0, vorzugsweise größer 0,1 und insbesondere größer 0,5 ist.

Die bevorzugten hyperverzweigten Polyester C2) sind vorzugsweise erhältlich, indem man

- (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen oder
- (b) eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen

in Gegenwart eines Lösemittels und optional in Gegenwart eines anorganischen, metallorganischen oder niedermolekularen organischen Katalysators oder eines Enzyms umgesetzt. Die Umsetzung im Lösungsmittel ist die bevorzugte Herstellmethode.

- 5 Hochfunktionelle hyperverzweigte Polyester C2) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind molekular und strukturell uneinheitlich. Sie unterscheiden sich durch ihre molekulare Uneinheitlichkeit von Dendrimeren und sind daher mit erheblich geringerem Aufwand herzustellen.
- 10 Zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren gehören insbesondere Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan- α,ω -dicarbonsäure, Dodecan- α,ω -dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure sowie cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure, wobei
- 15 die oben genannten Dicarbonsäuren substituiert sein können mit einem oder mehreren Resten, ausgewählt aus
- C₁-C₁₀-Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl,
 - 20 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,
 - C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
 - 25 - Alkylengruppen wie Methylen oder Ethylen oder
 - C₆-C₁₄-Arylgruppen wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.
- 30 Als geeignete Vertreter für substituierte Dicarbonsäuren seien genannt: 2-Methylmalonsäure, 2-Ethylmalonsäure, 2-Phenylmalonsäure, 2-Methylbernsteinsäure, 2-Ethylbernsteinsäure, 2-Phenylbernsteinsäure, Itaconsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure.
- 35 Weiterhin gehören zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren ethylenisch ungesättigte Säuren wie beispielsweise Maleinsäure und Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Weiterhin lassen sich Gemische von zwei oder mehreren der vorgenannten Vertreter einsetzen. Die Dicarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder in Form
- 40 von Derivaten einsetzen.

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- und Dialkylester, ferner
- Mono- und Divinylester sowie
- gemischte Ester, bevorzugt Methylethylester.

Im Rahmen der bevorzugten Herstellung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Dicarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Dicarbonsäuren einzusetzen.

Besonders bevorzugt setzt man Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mono- oder Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt setzt man Adipinsäure ein.

Als mindestens trifunktionelle Alkohole lassen sich beispielsweise umsetzen: Glycerin, Butan-1,2,4-triol, n-Pentan-1,2,5-triol, n-Pentan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol, n-Hexan-1,2,5-triol, n-Hexan-1,3,6-triol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan oder Di-Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; Zuckeralkohole wie beispielsweise Mesoerythrit, Threitol, Sorbit, Mannit oder Gemische der vorstehenden mindestens trifunktionellen Alkohole. Bevorzugt verwendet man Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Pentaerythrit.

Nach Variante (b) umsetzbare Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren sind beispielsweise 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure sowie Mellitsäure. Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren lassen sich in der erfindungsgemäßen Reaktion entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen.

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono-, Di- oder Trialkylester, bevorzugt Mono-, Di- oder Trimethylester oder die entsprechenden Mono-, Di- oder Triethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- Di- und Triester, ferner
- Mono-, Di- oder Trivinylester sowie
- gemischte Methylethylester.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Tri- oder Polycarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls

ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Tri- oder Polycarbonsäuren einzusetzen, um Komponente C2) zu erhalten.

- 5 Als Dirole für Variante (b) des bevorzugten Verfahrens verwendet man beispielsweise Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Butan-2,3-diol, Pentan-1,2-diol, Pentan-1,3-diol, Pentan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Pentan-2,3-diol, Pentan-2,4-diol, Hexan-1,2-diol, Hexan-1,3-diol, Hexan-1,4-diol, Hexan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol, 1,7-Heptandiol, 1,8-
10 Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,5-Hexadien-3,4-diol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Inositol und Derivate, (2)-Methyl-2,4-pentandiol, 2,4-Dimethyl-2,4-Pentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pinacol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylenglykole
15 le $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Polypropylenglykole $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Gemische von zwei oder mehr Vertretern der voranstehenden Verbindungen, wobei n eine ganze Zahl ist und $n = 4$ bis 25 beträgt. Dabei kann eine oder auch beide Hydroxylgruppen in den vorstehend genannten Diolen auch durch SH-Gruppen substituiert werden. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.
20

Das Molverhältnis der Moleküle A zu Molekülen B im A_xB_y -Polyester bei den Varianten (a) und (b) beträgt 4:1 bis 1:4, insbesondere 2:1 bis 1:2.

- 25 Die nach Variante (a) des Verfahrens umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können Hydroxylgruppen jeweils gleicher Reaktivität aufweisen. Bevorzugt sind hier auch mindestens trifunktionelle Alkohole, deren OH-Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Reaktion mit mindestens einer Säuregruppe ein Reaktivitätsabfall, bedingt durch sterische oder elektronische Einflüsse, bei den restlichen
30 OH-Gruppen induzieren lässt. Dies ist beispielsweise bei der Verwendung von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit der Fall.

- Die nach Variante (a) umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können aber auch Hydroxylgruppen mit mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Reaktivitäten aufweisen.
35

- Die unterschiedliche Reaktivität der funktionellen Gruppen kann dabei entweder auf chemischen (z.B. primäre/sekundäre/tertiäre OH Gruppe) oder auf sterischen Ursachen beruhen. Beispielsweise kann es sich bei dem Triol um ein Triol handeln, welches
40 primäre und sekundäre Hydroxylgruppen aufweist, bevorzugtes Beispiel ist Glycerin.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (a) arbeitet man bevorzugt in Abwesenheit von Diolen und monofunktionellen Alkoholen. Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (b) arbeitet man bevorzugt in Abwesenheit von mono- oder Dicarbonsäuren.

5

Die Herstellung der gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugten hypervverzweigten Polyester C2) ist bekannt und wird beispielsweise in der WO 2007/074687 auf Seite 24, Zeile 37 bis Seite 28, Zeile 33 offenbart, dessen Inhalt hiermit ausdrücklich einbezogen wird.

10

Die bevorzugten hypervverzweigten Polyester C2) haben ein Molekulargewicht M_w von 500 bis 50 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 20 000, besonders bevorzugt 1000 bis 19 000. Die Polydispersität beträgt 1,2 bis 50, bevorzugt 1,4 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30 und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 10. Sie sind üblicherweise gut löslich, d.h. man kann klare Lösungen mit bis zu 50 Gew.-%, in einigen Fällen sogar bis zu 80 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Polyester in Tetrahydrofuran (THF), n-Butylacetat, Ethanol und zahlreichen anderen Lösemitteln darstellen, ohne dass mit bloßem Auge Gelpartikel detektierbar sind.

15

20 Vorzugsweise sind die hochfunktionellen hypervverzweigten Polyester C2) carboxyterminiert, carboxy- und Hydroxylgruppen-terminiert und besonders bevorzugt Hydroxylgruppen-terminiert.

25 Sofern hypervverzweigte Polymere des Typs C1) und C2) in Mischung eingesetzt werden, so beträgt das Gewichtsverhältnis der Komponente C1) zu C2) vorzugsweise von 1 : 20 bis 20 : 1, insbesondere von 1 : 15 bis 15 : 1 und ganz besonders von 1 : 5 bis 5 : 1.

30 Bei den eingesetzten hypervverzweigten Polycarbonaten C1) und Polyestern C2) handelt es sich jeweils vorzugsweise um Partikel mit einer Größe von 20 bis 500 nm, insbesondere von 30 bis 400 nm, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 300 nm. Diese Nanopartikel liegen im Polymerblend fein verteilt vor, die Größe der Partikel im Compound beträgt von 20 bis 500 nm, vorzugsweise von 50 bis 300 nm.

35 Komponente D

Vorzugsweise enthalten die thermoplastischen Formmassen mindestens einen funktionalisierten Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen, insbesondere solche mit einer Viskositätszahl gemäß DIN EN ISO 1628-1 von 45 bis 65 ml/g gemessen in 1 gew.-%iger Lösung in N-Methyl-2-pyrrolidon bei 25°C. Die Viskositätszahl gemäß DIN EN ISO 1628-1 der funktionalisierten Polyarylenether der Komponente (D) gemessen in 1 gew.-%iger Lösung in N-Methyl-2-pyrrolidon bei 25°C beträgt vorzugsweise min-

40

destens 46 ml/g, besonders bevorzugt mindestens 47 ml/g, insbesondere mindestens 48 ml/g. Komponente D unterscheidet sich somit von Komponente A insbesondere dadurch, dass Komponente D im Gegensatz zu Komponente A mit Carboxylgruppen funktionalisiert ist.

5

Die Verwendung von Polyarylenethern umfassend Carboxylgruppen mit einer Viskositätszahl gemäß DIN EN ISO 1628-1 von mehr als 65 ml/g gemessen in 1 gew.-%iger Lösung in N-Methyl-2-pyrrolidon bei 25°C führt im Allgemeinen zu einer nachteiligen Reduktion der Fließfähigkeit, ohne dass eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erhalten wird. Dementsprechend ist die Viskositätszahl gemäß DIN EN ISO 1628-1 der Polyarylenether der Komponente (D) vorzugsweise nach oben be-

10 schränkt und beträgt bevorzugt höchstens 65 ml/g, besonders bevorzugt höchstens 61 ml/g, insbesondere höchstens 57 ml/g, jeweils gemessen in 1 gew.-%iger Lösung in N-Methyl-2-pyrrolidon bei 25°C.

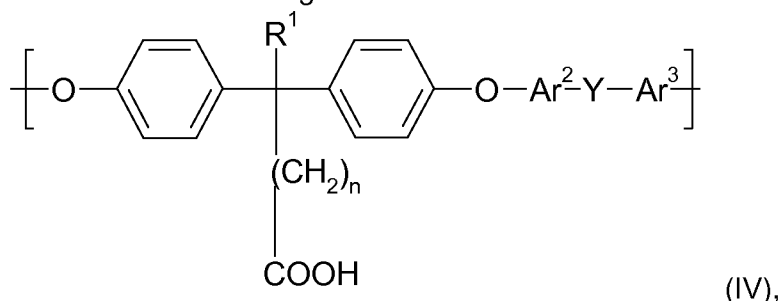
15

Eine Viskositätszahl im angegebenen Bereich führt in thermoplastischen Formmassen auf Basis von Polyarylenethern und Polyarylsulfiden enthaltend teilchen- oder faserförmige Füllstoffe in Kombination mit der erfindungsgemäßen Komponente (C) zu verbesserten mechanischen Eigenschaften und zu einer besonders günstigen Fließfähigkeit.

20 Ohne sich einschränken zu wollen, besteht die Vorstellung, dass die funktionalisierten Polyarylenether der Komponente (D) aufgrund ihrer chemischen Struktur und der definierten Viskositätszahl synergistisch mit den Füllstoffen, insbesondere Glasfasern, wechselwirken.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen als

25 Komponente (D) mindestens einen funktionalisierten Polyarylenether, der Bausteine der allgemeinen Formel I wie im Rahmen von Komponente (A1) bzw. (A2) definiert sowie Bausteine der allgemeinen Formel IV enthält:



worin

- 30 n 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist;
 R^1 Wasserstoff, eine C_1 bis C_6 -Alkylgruppe, oder $-(\text{CH}_2)_n\text{-COOH}$ bedeutet;
 Ar^2 und Ar^3 gleich oder unterschiedlich sein können und unabhängig voneinander eine C_6 bis C_{18} -Arylengruppe darstellen und
 Y eine chemische Bindung oder Gruppe wiedergibt, die ausgewählt ist aus
- 35 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, S=O , C=O , $-\text{N=N}-$ und $-\text{CR}^a\text{R}^b-$, wobei R^a und R^b gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander jeweils für ein

Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkoxy- oder C₆ bis C₁₈-Arylgruppe stehen.

Vorzugsweise beträgt der Anteil von Bausteinen gemäß der allgemeinen Formel IV bezogen auf die Summe der Bausteine gemäß Formel I und Formel IV von 0,5 bis 3 mol-%, vorzugsweise von 0,6 bis 2 mol-%, besonders bevorzugt von 0,7 bis 1,5 mol-%.

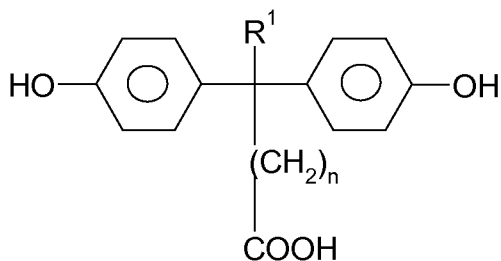
Der Anteil von Bausteinen gemäß der allgemeinen Formel IV bezogen auf die Summe der Bausteine gemäß Formel I und Formel IV wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich mittels ¹H-NMR-Spektroskopie mit einer definierten Menge 1,3,5-Trimethoxybenzol als interner Standard bestimmt. Die Umrechnung von Gew.-% in mol-% ist dem Fachmann bekannt.

Im Rahmen der allgemeinen Formel IV gilt vorzugsweise n = 2 und R¹ = Methyl. Im Rahmen der allgemeinen Formel IV gilt zudem vorzugsweise Ar² = Ar³ = 1,4-Phenylen und Y = -SO₂-.

Die in den erfindungsgemäßen Formmassen verwendeten, funktionalisierten Polyarylenether (Komponente D) sind an sich bekannte Verbindungen oder sind nach bekannten Verfahren herstellbar.

Beispielsweise sind die funktionalisierten Polyarylenether der Komponente (D) zugänglich in Anlehnung an die EP-A-0 185 237 sowie nach den von I.W. Parsons et al., in Polymer, 34, 2836 (1993) und T. Koch, H. Ritter, in Macromol. Phys. 195, 1709 (1994) beschriebenen Verfahren.

Die Polyarylenether sind demnach insbesondere erhältlich durch Polykondensation von Verbindungen der allgemeinen Formel V:



(V)

worin R¹ und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit wenigstens einer weiteren gegenüber den Verbindungen der allgemeinen Formel V reaktiven aromatischen Verbindung, wie insbesondere 4,4'-Dichlordiphenylsulfon, und gegebenenfalls weiteren hydroxyfunktionalisierten Verbindungen, wie z.B. Bisphenol A und/oder Bisphenol S und/oder 4,4'-Dihydroxybiphenyl. Geeignete Reaktionspartner sind dem Fachmann allgemein bekannt.

Zur Herstellung der funktionalisierten Polyarylenether der Komponente (D) können prinzipiell auch die für Polyarylenether der Komponente (A1) verwendeten Methoden eingesetzt werden, wobei ebenfalls die Lösungspolymerisation in dipolar aprotischen Lösungsmitteln unter Baseneinwirkung bevorzugt wird.

5

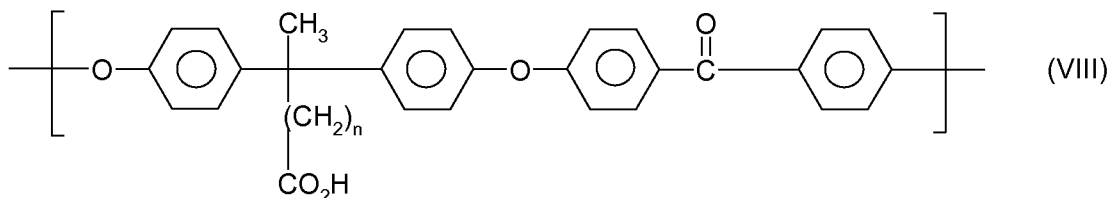
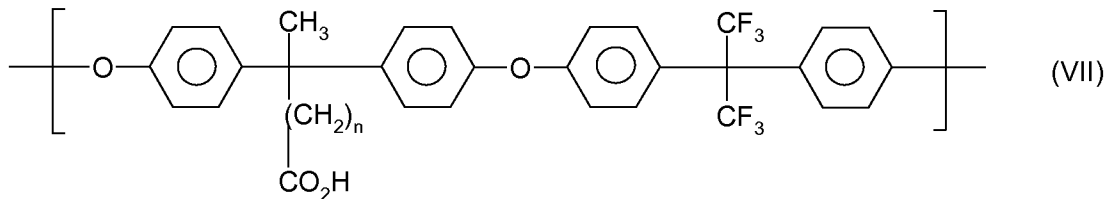
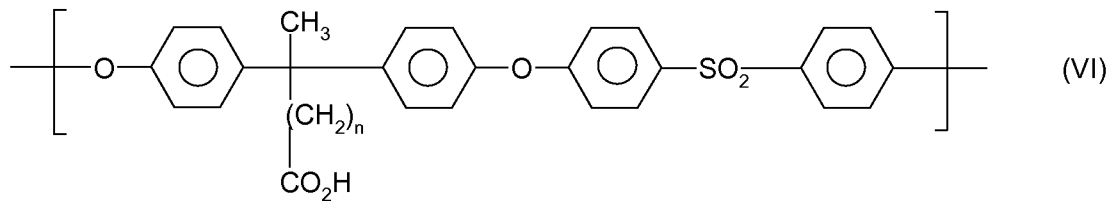
Die Ausführungen bezüglich Komponente (A1) hinsichtlich bevorzugter Strukturelemente der allgemeinen Formel I gelten entsprechend für die funktionalisierten Polyarylenether der Komponente (D).

- 10 Insbesondere ist es bevorzugt, wenn die Polyarylenether der Komponenten (A1) und (D) strukturell ähnlich sind, insbesondere auf den gleichen Monomerbausteinen basieren und sich lediglich in Bezug auf die Bausteine der allgemeinen Formel IV im Rahmen der Komponente (D) unterscheiden. Es ist besonders bevorzugt, wenn sowohl Komponente (A1) als auch Komponente (D) auf Bausteinen des Typs PESU wie oben
- 15 definiert oder wenn sowohl Komponente (A1) als auch Komponente (D) auf Bausteinen des Typs PPSU wie oben definiert oder wenn sowohl Komponente (A1) als auch Komponente (D) auf Bausteinen des Typs PSU wie oben definiert basieren. Unter „basieren“ ist in diesem Zusammenhang zu verstehen, dass sowohl Komponente (A1) als auch Komponente (D) aus den gleichen Bausteinen aufgebaut sind und sich lediglich
- 20 dadurch unterscheiden, dass die Komponente (D) zusätzlich funktionalisiert ist und vorzugsweise Monomerbausteine der allgemeinen Formel IV wie oben definiert enthält. Besonders bevorzugt enthalten die Polyarylenether der Komponente (A1) und die funktionalisierten Polyarylenether der Komponente (D) jeweils die gleichen Bausteine der allgemeinen Formel I.

25

Geeignete Bausteine im Rahmen der allgemeinen Formel IV sind insbesondere:

33



worin n jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht. Der Baustein VI ist ganz besonders bevorzugt.

5

Komponente E

Die thermoplastischen Formmassen der vorliegenden Erfindung enthalten als Komponente (E) vorzugsweise mindestens einen faser- oder teilchenförmigen Füllstoff, besonders bevorzugt in einer Menge von 5 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 15 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 15 bis 65 Gew.-%, bezogen auf insgesamt 100 Gew.-% der Komponenten (A) bis (F).

Die erfindungsgemäßen Formmassen können insbesondere teilchenförmige oder faserförmige Füllstoffe enthalten, wobei faserförmige Füllstoffe besonders bevorzugt sind.

Bevorzugte faserförmige Füllstoffe sind Kohlenstofffasern, Kaliumtitanatwhisker, Aramidfasern und besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem Matrixmaterial mit einer Schlichte, bevorzugt einer Polyurethanschlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Im Allgemeinen haben die verwendeten Kohlenstoff- und Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20 µm. Komponente (E) besteht somit besonders bevorzugt aus Glasfasern.

Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen. Im fertigen Spritzgussteil liegt die mittlere Länge der Glasfasern vorzugsweise im Bereich von 0,08 bis 0,5 mm.

5

Kohlenstoff- oder Glasfasern können auch in Form von Geweben, Matten oder Glas-seidenrovings eingesetzt werden.

10 Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich amorphe Kieselsäure, Carbonate wie Magnesiumcarbonat und Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, unterschiedlichste Silikate wie Tone, Muskovit, Biotit, Suzoit, Zinnmaletit, Talkum, Chlorit, Phlogopit, Feldspat, Calciumsilikate wie Wollastonit oder Aluminiumsilikate wie Kaolin, besonders kalzinierter Kaolin.

15 Bevorzugte teilchenförmige Füllstoffe sind solche, in denen mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 98 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser (größter Durchmesser durch das geometrische Zentrum), bestimmt am fertigen Produkt, von weniger als 45 μm , bevorzugt weniger als 40 μm aufweisen und deren so genanntes Aspektverhältnis im Bereich von 1 bis 25, bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 liegt, bestimmt
20 am fertigen Produkt. Das Aspektverhältnis ist das Verhältnis von Teilchendurchmesser zu Dicke (größte Ausdehnung zu kleinster Ausdehnung jeweils durch das geometrische Zentrum).

Die Teilchendurchmesser können dabei z. B. dadurch bestimmt werden, dass elektro-
25 nenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Polymermischung aufgenommen und mindestens 25, bevorzugt mindestens 50 Füllstoffteilchen für die Auswertung herangezogen werden. Ebenso kann die Bestimmung der Teilchendurchmesser über Sedimentationsanalyse erfolgen, gemäß Transactions of ASAE, Seite 491 (1983). Der Gewichtsanteil der Füllstoffe, deren Durchmesser weniger als 40 μm beträgt, kann
30 auch mittels Siebanalyse gemessen werden.

Besonders bevorzugt werden als teilchenförmige Füllstoffe Talkum, Kaolin, wie kalzinierter Kaolin oder Wollastonit oder Mischungen aus zwei oder allen dieser Füllstoffe. Darunter wird Talkum mit einem Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit
35 einem Durchmesser von kleiner als 40 μm und einem Aspektverhältnis von 1,5 bis 25, jeweils bestimmt am fertigen Produkt, besonders bevorzugt. Kaolin hat bevorzugt einen Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 20 μm und ein Aspektverhältnis von 1,2 bis 20, jeweils bestimmt am fertigen Produkt.

40 Die thermoplastischen Formmassen können außerdem weitere Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel als Komponente F enthalten.

Komponente F

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Bestandteile der Komponente (F) Hilfsstoffe, insbesondere Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, Stabilisatoren, Flamm-
5 schutzmittel oder Mischungen unterschiedlicher Additive enthalten. Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise auch Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe und Weichmacher.

10 Der Anteil der Komponente (F) in der erfindungsgemäßen Formmasse beträgt insbesondere von 0 bis zu 30, vorzugsweise von 0 bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (E). Falls die Komponente E Stabilisatoren beinhaltet, beträgt der Anteil dieser Stabilisatoren üblicherweise bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5
15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Gew.-% der Komponenten (A) bis (E).

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen von 0 bis 6, bevorzugt von 0,05 bis 5 und insbesondere von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Gew.-% der Komponenten (A) bis (F), enthalten.

20

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe zum Beispiel R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, Seiten 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen, wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß $[2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2]$, Litho-
25 pone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet. Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz $[\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4]$, Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird. Siehe hierzu
30 G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), Seiten 78 ff.

Zur Einstellung bestimmter Farbtöne können anorganische Buntpigmente, wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente, wie Azopigmente oder Phthalocyanine eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind dem Fachmann bekannt.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Formmassen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind zum Beispiel Halogenide von
40 Metallen der Gruppe I des Periodensystems, zum Beispiel Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, zum Beispiel Chloride, Bromide oder Iodide. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochi-

none, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Gew.-% der Komponenten (A) bis (F) einsetzbar.

5

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im Allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

- 10 Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% bezogen auf die Summe der Gew.-% der Komponenten (A) bis (F) zugesetzt werden, sind Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Dialkylketone, zum Beispiel Distearylketon, eingesetzt werden.

15

Als bevorzugten Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen von 0,1 bis 2, bevorzugt 0,1 bis 1,75, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 0,9 Gew.-% (bezogen auf die Summe der Gew.-% der Komponenten (A) bis (F)) an Stearinsäure und/oder Stearaten. Im Prinzip können auch andere Stearinsäurederivate wie Ester der Stearinsäure eingesetzt werden.

20

Stearinsäure wird bevorzugt durch Hydrolyse von Fetten hergestellt. Die dabei erhaltenen Produkte stellen üblicherweise Mischungen aus Stearinsäure und Palmitinsäure dar. Daher haben solche Produkte einen breiten Erweichungsbereich, zum Beispiel

25 von 50 bis 70 °C, je nach Zusammensetzung des Produkts. Bevorzugt werden Produkte mit einem Anteil an Stearinsäure von mehr als 20, besonders bevorzugt mehr als 25 Gew.-% verwendet. Es kann auch reine Stearinsäure (> 98 %) verwendet werden.

25

Des Weiteren kann Komponente (F) auch Stearate beinhalten. Stearate können entweder durch Umsetzung entsprechender Natriumsalze mit Metallsalzlösungen (zum Beispiel CaCl_2 , MgCl_2 , Aluminiumsalze) oder durch direkte Umsetzung der Fettsäure mit Metallhydroxid hergestellt werden (siehe zum Beispiel Baerlocher Additives, 2005). Bevorzugt wird Aluminiumtristearat verwendet.

30

- 35 Als weitere Zusatzstoffe kommen auch so genannte Nukleierungsmittel, wie beispielsweise Talkum, in Betracht.

Die Reihenfolge, in der die Komponenten (A) bis (F) gemischt werden, ist beliebig.

- 40 Die erfindungsgemäßen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise Extrusion, hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Formmassen können z.B. hergestellt werden, indem man die Ausgangskomponenten in üblichen Misch-

vorrichtungen wie Schneckenextruder, vorzugsweise Zweischneckenextruder, Brabender-Mischer, Banbury-Mischer oder Knetter mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion wird das Extrudat abgekühlt und zerkleinert. Die Reihenfolge der Mischung der Komponenten kann variiert werden. Entsprechend können zwei oder mehr als zwei Komponenten vorgemischt werden, es können aber auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden.

Um eine möglichst homogene Mischung zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung vorteilhaft. Dazu sind im Allgemeinen mittlere Mischzeiten von 0,2 bis 30 Minuten bei Temperaturen von 290 bis 380°C, bevorzugt 300 bis 370°C, erforderlich. Nach der Extrusion wird das Extrudat in der Regel abgekühlt und zerkleinert.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können vorteilhaft zur Herstellung von Formteilen, Fasern, Schäumen oder Filmen verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich insbesondere zur Herstellung von Formteilen für Haushaltsartikel, elektrische oder elektronische Bauteile sowie zur Herstellung von Formteilen für den Fahrzeugsektor, insbesondere Automobil.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher, ohne sie einzuschränken.

Beispiele

Die E-Moduli, die Reißfestigkeit und die Reißdehnung der Proben wurden im Zugversuch nach ISO 527 an Schulterstäben ermittelt.

Die Schlagzähigkeit der Glasfasern enthaltenden Produkte wurde an ISO-Stäben nach ISO 179 1eU bestimmt. Die Kerbschlagzähigkeit der unverstärkten Produkte wurde nach ISO 179 1eB bestimmt. Bei den unverstärkten Produkten wurde anstelle der Reißfestigkeit die Zugfestigkeit nach ISO 527 bestimmt.

Die Fließfähigkeit wurde anhand der Schmelzeviskosität beurteilt. Die Schmelzestabilität wurde mittels eines Kapillarrheometers bestimmt. Dabei wurde die scheinbare Viskosität bei 350°C als Funktion der Scherrate in einem Kapillarviskosimeter (Göttfert Kapillarviskosimeter Rheograph 2003) mit einer Kreiskapillare der Länge 30 mm, einem Radius von 0,5 mm, einem Einlaufwinkel der Düse von 180°, einem Durchmesser des Reservoirgefäßes der Schmelze von 12 mm und mit einer Vorheizzeit von 5 Minuten bestimmt. Angegeben sind die bei 1000 Hz bestimmten Werte.

Die Bestimmung der Anisotropie der Steifigkeit erfolgte an Platten wie folgt: Es wurden in einem Werkzeug mit Bandanguss Platten der Abmessung 150*150*3 mm³ hergestellt. Aus diesen Platten wurden jeweils 5 Zugstäbe mittels einer Hochgeschwindigkeitsfräse ausgearbeitet. Die Probekörper wurden entweder in Fließrichtung (y-

Richtung) oder senkrecht dazu (x-Richtung) entnommen. An diesen Probekörpern wurde der E-Modul in Fließrichtung bzw. senkrecht zur Fließrichtung bestimmt.

- 5 Die Viskositätszahl der Polyarylenether wurde in 1 %-iger Lösung von N-Methylpyrrolidon bei 25°C gemäß DIN EN ISO 1628-1 bestimmt.

Komponente A1

- 10 Als Komponente A1-1 wurde ein Polyethersulfon des Typs PESU mit einer Viskositätszahl von 49,0 ml/g (Ultrason® E 1010 der BASF SE) verwendet. Das verwendete Produkt wies 0,16 Gew.-% Cl-Endgruppen und 0,21 Gew.-% OCH₃-Endgruppen auf.

Komponente A2

- 15 Als Komponente A2-1 wurde ein Polyethersulfon mit einer Viskositätszahl von 55,6 ml/g verwendet, welches 0,20 Gew.-% OH-Endgruppen und 0,02 Gew.-% Cl-Endgruppen aufwies.

Komponente B

20

Als Komponente B-1 wurde ein Polyphenylensulfid mit einer Schmelzeviskosität von 145 Pa*s bei 330°C und einer Scherrate von 1000 Hz verwendet.

Komponente C

25

Als Komponente C-1 wurde ein hyperverzweigtes Polycarbonat verwendet, welches wie folgt hergestellt wurde:

- 30 Der multifunktionelle Alkohol, Diethylcarbonat und 0,15 Gew.-% Kaliumcarbonat als Katalysator (Menge bezogen auf Menge Alkohol) wurden nach den Ansatzmengen gemäß Tabelle 1 in einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer vorgelegt, die Mischung auf 140°C erwärmt, und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer reduzierte sich dabei die Temperatur des Reaktionsgemisches bedingt durch die einsetzende Siedekühlung des freigesetzten Ethanol. Nun wurde der Rückflusskühler gegen einen absteigenden
- 35 Kühler getauscht, bezogen auf die Äquivalentmenge Katalysator ein Äquivalent Phosphorsäure zugegeben, Ethanol abdestilliert und die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam bis auf 160°C erhöht. Der abdestillierte Alkohol wurde in einem gekühlten Rundkolben gesammelt, ausgewogen und der Umsatz so gegenüber dem theoretisch möglichen Vollumsatz prozentual ermittelt (siehe Tabelle 1).
- 40

Anschließend wurde bei 160°C über einen Zeitraum von 1 h trockener Stickstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet, um noch vorhandene Restmengen von Monomeren zu entfernen. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

5 Analytik der erfindungsgemäßen Polycarbonate:

Die Polycarbonate wurden per Gelpermeationschromatographie mit einem Refraktometer als Detektor analysiert. Als mobile Phase wurde Dimethylacetamid verwendet, als Standard zur Bestimmung des Molekulargewichts wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt.

Die Bestimmung der OH-Zahl erfolgte nach DIN 53240, Teil 2.

Tabelle 1: Einsatzstoffe und Endprodukte

Alkohol	Molverhältnis Alkohol zu Carbonat	Destillat, Alkoholmenge bez. auf Vollumsatz mol-%	Molekular- gewicht Produkt (g/mol) Mw Mn	OH-Zahl Produkt (mg KOH/g) nach DIN 53240, Teil 2
TMP x 1,2 PO	1:1	72	2300 1500	400

15 TMP = Trimethylolpropan
PO = Propylenoxid

Die Bezeichnung „TMP x 1,2 PO“ beschreibt darin ein Produkt, das je mol Trimethylolpropan mit durchschnittlich 1,2 mol Propylenoxid umgesetzt worden ist.

20

Komponente D

Als Komponente D-1 wurde ein funktionalisiertes Polyethersulfon verwendet, welches wie folgt hergestellt wurde:

25

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 577,03 g Dichlordiphenylsulfon, 495,34 g Dihydroxydiphenylsulfon und 5,73 g 4,4'-Bis-hydroxyphenylvaleriansäure („DPA“) in 1053 ml NMP gelöst und mit 297,15 g wasserfreiem Kaliumkarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 190°C erhitzt und 6 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde der Ansatz mit 1947 ml NMP verdünnt. Nach Abkühlen auf T < 80°C wurde die Suspension abgelassen. Durch Filtration wurden dann die unlöslichen Bestandteile abgetrennt. Die erhaltene Lösung wurde dann in Wasser gefällt. Das erhaltene weiße Pulver wurde dann mehrfach mit heißem Wasser extrahiert und anschließend bei 140°C im Vakuum getrocknet. Der Anteil an DPA-Einheiten wurde mittels ¹H-NMR-

30

Spektroskopie mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internem Standard zu 0,9 mol-% bestimmt, die Viskositätszahl des Produkts war 46,9 ml/g.

Komponente E

5

Als Komponente E-1 wurden Schnittglasfasern mit einer Stapellänge von 4,5 mm und einem Faserdurchmesser von 10 µm eingesetzt, die mit einer Polyurethanschlichte versehen waren.

- 10 Tabelle 2: Eigenschaften der Blends aus Polyarylenethern und Polyarylensulfiden enthaltend Glasfasern. Die Zusammensetzung der thermoplastischen Formmassen ist in Gewichtsteilen angegeben (V = Vergleichsversuch, n.b. = nicht bestimmt).

Versuch	V1	2	3	V4	5	6	V7
Komponente A1-1	41	40,3	40	36	35,3	32,8	36
Komponente A2-1	-	-	-	-	-	2,5	5
Komponente B-1	14	13,7	13,5	14	13,7	13,7	14
Komponente C-1	-	1	1,5	-	1	1	-
Komponente D-1	-	-	-	5	5	5	-
Komponente E-1	45	45	45	45	45	45	45
E-Modul [GPa]	16,5	16,9	17,1	16,5	17,2	17,1	16,5
Reißdehnung [%]	1,4	1,6	1,7	1,9	2,0	2,1	1,5
Reißfestigkeit [MPa]	148	161	162	161	167	169	152
ISO 179 1eU [kJ/m ²]	42	48	49	52	53	58	44
Viskosität bei 1000 Hz (350°C)	554	487	423	567	479	414	562
E-Modul einer Platte (Fließrichtung y) [GPa]	12,6	14,1	14,3	12,7	13,9	14,0	12,7
E-Modul einer Platte (x-Richtung) [GPa]	7,9	9,7	10,3	8,2	9,8	9,9	7,9

- 15 Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich gemäß Tabelle 2 durch eine verbesserte Fließfähigkeit bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften aus. Die erfindungsgemäßen Formmassen weisen insbesondere eine hohe Steifigkeit auf, deren Anisotropie geringer ist. Darüber hinaus ist die Schlagzähigkeit verbessert.

Tabelle 3: Eigenschaften der Blends aus Polyarylenethern und Polyarylensulfiden. Die Zusammensetzung der thermoplastischen Formmassen ist in Gewichtsteilen angegeben.

Versuch	V8	9
Komponente A1-1	80	79,2
Komponente A2-1	-	-
Komponente B-1	20	19,8
Komponente C-1	-	1
Komponente D-1	-	-
Komponente E-1	-	-
E-Modul [GPa]	2,85	2,84
Reißdehnung [%]	>40	>40
Reißfestigkeit/Zugfestigkeit [MPa]	82,1	82,3
ISO 179 1 eB [kJ/m ²]	34	92
Viskosität bei 1000 Hz (350°C)	217	167

5

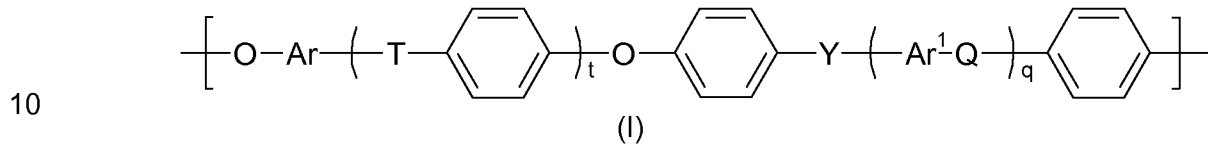
Die unverstärkten erfindungsgemäßen Formmassen weisen eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserte Fließfähigkeit sowie eine deutlich verbesserte Kerbschlagzähigkeit auf.

10

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend folgende Komponenten:
 - (A1) mindestens ein Polyarylenether mit im Mittel höchstens 0,5 phenolischen Endgruppen pro Polymerkette,
 - (A2) optional mindestens ein Polyarylenether mit im Mittel mindestens 1,5 phenolischen Endgruppen pro Polymerkette,
 - (B) mindestens ein Polyarylsulfid,
 - (C) mindestens ein hyperverzweigtes Polymer ausgewählt aus hyperverzweigten Polycarbonaten und hyperverzweigten Polyestern,
 - (D) optional mindestens ein funktionalisierter Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen,
 - (E) optional mindestens ein faser- oder teilchenförmiger Füllstoff und
 - (F) optional weitere Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend von 20 bis 89,9 Gew.-% der Komponente (A1), von 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (A2), von 5 bis 65 Gew.-% der Komponente (B), von 0,1 bis 5 Gew.-% der Komponente (C), von 0 bis 15 Gew.-% der Komponente (D), von 5 bis 70 Gew.-% der Komponente (E) und von 0 bis 40 Gew.-% der Komponente (F), wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten (A) bis (F) bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) bis (F) 100 Gew.-% ergibt.
3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend von 20 bis 83,9 Gew.-% der Komponente (A1), von 1 bis 10 Gew.-% der Komponente (A2), von 5 bis 65 Gew.-% der Komponente (B), von 0,1 bis 5 Gew.-% der Komponente (C), von 0 bis 15 Gew.-% der Komponente (D), von 10 bis 70 Gew.-% der Komponente (E) und von 0 bis 40 Gew.-% der Komponente (F), wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten (A) bis (F) bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) bis (F) 100 Gew.-% ergibt.
4. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Polyarylenether (A1) im Mittel höchstens 0,1 phenolische Endgruppen pro Polymerkette und die Polyarylenether (A2) im Mittel mindestens 1,8 phenolische Endgruppen pro Polymerkette aufweisen.
5. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei Komponente (C) mindestens ein hyperverzweigtes Polycarbonat mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat gemäß DIN 53240 enthält.

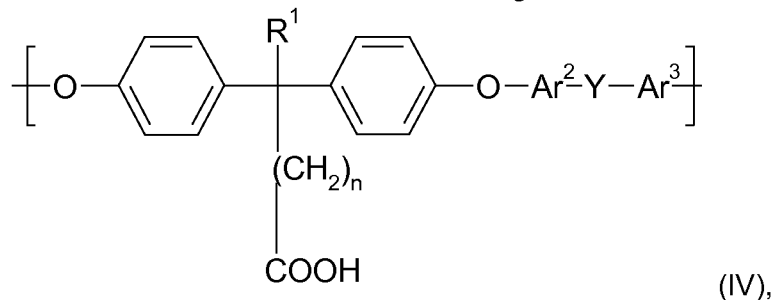
6. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei Komponente (C) mindestens einen hypervernetzten Polyester des Typs A_xB_y mit x mindestens 1 und y mindestens 2 enthält.
- 5 7. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Polyarylenether der Komponenten (A1) und gegebenenfalls (A2) unabhängig voneinander aufgebaut sind aus Bausteinen der allgemeinen Formel I:



mit folgenden Bedeutungen

- 15 t, q: unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3,
 Q, T, Y: unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder Gruppe, ausgewählt aus -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- und -CR^aR^b-, wobei R^a und R^b unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkoxy- oder C₆-C₁₈-Arylgruppe stehen, und wobei wenigstens eines aus Q, T und Y für -SO₂- steht und
- 20 Ar, Ar¹: unabhängig voneinander C₆-C₁₈-Arylengruppe.
8. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 7, wobei die Polyarylenether (A1) und (A2) aus den gleichen Bausteinen gemäß der allgemeinen Formel I aufgebaut sind.
- 25 9. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 7 oder 8, wobei Q, T und Y in Formel (I) unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -O- und -SO₂- und wenigstens eines aus Q, T und Y für -SO₂- steht.
- 30 10. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, wobei Ar und Ar¹ in Formel (I) unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Phenylen, 1,3-Phenylen, Naphthylen und 4,4'-Bisphenylen.
- 35 11. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend als Komponente (D) mindestens einen funktionalisierten Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen mit einer Viskositätszahl gemäß DIN EN ISO 1628-1 von 45 bis 65 ml/g gemessen in 1 gew.-%iger Lösung in N-Methyl-2-pyrrolidon bei 25°C.
- 40

12. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei der funktionalisierte Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen Bausteine der allgemeinen Formel I wie in einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8 definiert sowie Bausteine der allgemeinen Formel IV enthält:



worin

- n für eine ganze Zahl von 0 bis 6, und
 - R¹ für H, C₁ bis C₆-Alkyl, oder -(CH₂)_n-COOH
 - Ar² und Ar³ unabhängig voneinander eine C₆ bis C₁₈-Arylengruppe und
 - Y eine chemische Bindung oder Gruppe, ausgewählt aus -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- und -CR^aR^b-, wobei R^a und R^b unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkoxy- oder C₆-C₁₈-Arylgruppe
- bedeutet.

13. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 12, wobei der Anteil von Bausteinen gemäß der allgemeinen Formel (IV) bezogen auf die Summe der Bausteine gemäß Formel (I) und Formel (IV) von 0,5 bis 2 mol-% beträgt, vorzugsweise von 0,7 bis 1,5 mol-%.
14. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 12 oder 13, wobei n = 2 und R¹ = Methyl.
15. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14, wobei Ar² = Ar³ = 1,4-Phenylen und Y = -SO₂-.
16. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, wobei die Polyarylensulfide der Komponente (B) von 30 bis 100 Gew.-% aus Wiederholungseinheiten gemäß der allgemeinen Formel -Ar-S- aufgebaut sind, wobei -Ar- eine Arylengruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt.
17. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, wobei Komponente (B) Polyphenylensulfid, vorzugsweise Poly(1,4-phenylensulfid) ist.

18. Thermoplastische Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, wobei Komponente (D) aus Glasfasern besteht.
- 5 19. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 umfassend das Vermischen der Komponenten (A) bis (F) in einer Mischvorrichtung.
- 10 20. Verwendung von thermoplastischen Formmassen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 zu Herstellung von Formteilen, Fasern, Schäumen oder Filmen.
21. Formteile, Fasern, Schäume oder Filme enthaltend thermoplastische Formmassen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/054132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L81/02 C08L81/06 C08L71/10 C08L67/00 C08L69/00 ADD.		
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		
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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 673 973 A1 (BASF AG [DE]) 27 September 1995 (1995-09-27) cited in the application page 14 - page 15; claims 1-7 -----	1-21
A	EP 0 855 429 A1 (BASF AG [DE]) 29 July 1998 (1998-07-29) page 15 - page 17; claims 1-11 -----	1-21
A	EP 0 903 376 A2 (BASF AG [DE]) 24 March 1999 (1999-03-24) cited in the application page 16 - page 18; claims 1-10 -----	1-21
A	EP 0 855 430 A2 (BASF AG [DE] BASF AG) 29 July 1998 (1998-07-29) page 13 - page 15; claims 1-10 -----	1-21
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. </div> </div>		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">7 July 2011</div>	Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">19/07/2011</div>	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Jung, Andreas</div>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/054132

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0673973	A1	27-09-1995	JP	7258536 A		09-10-1995
			US	5502122 A		26-03-1996

EP 0855429	A1	29-07-1998	DE	19702587 A1		30-07-1998

EP 0903376	A2	24-03-1999	DE	19741467 A1		25-03-1999
			JP	11158376 A		15-06-1999

EP 0855430	A2	29-07-1998	AT	316120 T		15-02-2006
			DE	19702590 A1		30-07-1998
			ES	2256900 T3		16-07-2006
			US	6051661 A		18-04-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/054132

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L81/02 C08L81/06 C08L71/10 C08L67/00 C08L69/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L		
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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 673 973 A1 (BASF AG [DE]) 27. September 1995 (1995-09-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 14 - Seite 15; Ansprüche 1-7 -----	1-21
A	EP 0 855 429 A1 (BASF AG [DE]) 29. Juli 1998 (1998-07-29) Seite 15 - Seite 17; Ansprüche 1-11 -----	1-21
A	EP 0 903 376 A2 (BASF AG [DE]) 24. März 1999 (1999-03-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 16 - Seite 18; Ansprüche 1-10 -----	1-21
A	EP 0 855 430 A2 (BASF AG [DE] BASF AG) 29. Juli 1998 (1998-07-29) Seite 13 - Seite 15; Ansprüche 1-10 -----	1-21
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 7. Juli 2011		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 19/07/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Jung, Andreas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/054132

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0673973	A1	27-09-1995	JP	7258536 A		09-10-1995
			US	5502122 A		26-03-1996

EP 0855429	A1	29-07-1998	DE	19702587 A1		30-07-1998

EP 0903376	A2	24-03-1999	DE	19741467 A1		25-03-1999
			JP	11158376 A		15-06-1999

EP 0855430	A2	29-07-1998	AT	316120 T		15-02-2006
			DE	19702590 A1		30-07-1998
			ES	2256900 T3		16-07-2006
			US	6051661 A		18-04-2000
