

(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
23. Juni 2011 (23.06.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/073197 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 65/00 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/069646

(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.

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Dezember 2010 (14.12.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09179656.5 17. Dezember 2009 (17.12.2009) 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). MALETZKO, Christian [DE/DE]; Rudolf-Virchow-Str.8, 67122 Altrip (DE). ZEIHNER, Susanne [DE/DE]; Albert-Haueisen-Ring 3, 67071 Ludwigshafen (DE). VÖLKEL, Mark [DE/DE]; Allmendweg 11a, 68526 Ladenburg (DE). GÜNTHERBERG, Norbert [DE/DE]; Nachtigallenweg 44, 67346 Speyer (DE). BLUHM, Rüdiger [DE/DE]; Albert-Einstein-Allee 39, 67117 Limburgerhof (DE).

(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)

(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: (A) at least one polyarylene ether, (B) at least one polyarylene sulfide, (C) optionally at least one functionalized polyarylene ether comprising carboxyl groups, (D) at least one fibrous or particulate filler, and (E) optionally further additives and/or processing aids, wherein the ratio of the apparent viscosity of the component (A) to the apparent viscosity of the component (B) is from 2.5 to 3.7, determined at 350 °C and at a shear rate of 1150 s⁻¹.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend folgende Komponenten: (A) mindestens einen Polyarylenether, (B) mindestens ein Polyarylensulfid, (C) optional mindestens einen funktionalisierten Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen, (D) mindestens einen faser- oder teilchenförmigen Füllstoff und (E) optional weitere Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel, wobei das Verhältnis der scheinbaren Viskosität der Komponente (A) zu dem der Komponente (B) bestimmt bei 350°C und einer Scherrate von 1150 s⁻¹ von 2,5 bis 3,7 beträgt.



WO 2011/073197 A1

Verbesserte Blends aus Polyarylenethern und Polyarylensulfiden

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend folgende Komponenten:

- (A) mindestens einen Polyarylenether,
- (B) mindestens ein Polyarylensulfid,
- 10 (C) optional mindestens einen funktionalisierten Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen,
- (D) mindestens einen faser- oder teilchenförmigen Füllstoff und
- (E) optional weitere Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel,

- 15 wobei das Verhältnis der scheinbaren Viskosität der Komponente (A) zu dem der Komponente (B) bestimmt bei 350°C und einer Scherrate von 1150 s⁻¹ von 2,5 bis 3,7 beträgt.

- 20 Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Formteilen.

- 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 Füll-
- 30 stoff- oder Faserbeladung.

- Aus der EP-A 673 973 ist bekannt, dass Polymermischungen aus Polyarylenethern und Polyphenylensulfid eine verbesserte Fließfähigkeit und eine gute Chemikalienbeständigkeit aufweisen.

- 35 Aus der EP-A 855 428 sind kautschukhaltige Polyarylenether bekannt, welche Carboxylgruppen-haltige funktionalisierte Polyarylenether zur Verbesserung der Zähigkeit und der Chemikalienbeständigkeit enthalten.

- 40 Die EP-A 855 429 offenbart thermoplastische Formmassen mit verbesserter Chemikalienresistenz enthaltend Polyarylenether, Polyarylensulfid und Carboxylgruppen-haltige funktionalisierte Polyarylenether.

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 jedoch hinsichtlich ihrer Eignung für verstärkte Formmassen oft unzureichend.

Die in den Beispielen der EP-A 903 376, EP-A 855 429 und EP-A 673 973 verwendeten Polyarylenether und das jeweils verwendete Polyarylensulfid ergeben jedoch ein Verhältnis der scheinbaren Viskosität (350°C , 1150 s^{-1}), welches deutlich höher liegt als das der erfindungsgemäßen Formmassen, nämlich im Bereich von 4,1 bzw. 8,1. Die aus dem Stand der Technik bekannten gefüllten, insbesondere faserverstärkten, thermoplastischen Formmassen auf Basis von Polyarylenethern und Polyarylensulfiden weisen oft unzureichende mechanische Eigenschaften, insbesondere eine unzureichende Schlagzähigkeit und Reißfestigkeit auf. Außerdem ist die Chemikalienbeständigkeit der bekannten Formmassen oft unzureichend.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand demzufolge darin, thermoplastische Formmassen auf Basis von Polyarylenethern mit guter Verarbeitbarkeit bereitzustellen, welche die vorgenannten Nachteile nicht oder in geringerem Umfang aufweisen. Insbesondere sollten die thermoplastischen Formmassen eine gute Verarbeitbarkeit, insbesondere gute Fließfähigkeit, bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere eine hohe Zähigkeit, eine hohe Schlagzähigkeit und eine hohe Reißfestigkeit aufweisen. Die thermoplastischen Formmassen sollten darüber hinaus eine hohe Chemikalienbeständigkeit aufweisen.

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.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten folgende Komponenten:

- (A) mindestens einen Polyarylenether,
- (B) mindestens ein Polyarylensulfid,
- (C) optional mindestens einen funktionalisierten Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen,
- (D) mindestens einen faser- oder teilchenförmigen Füllstoff und
- (E) optional weitere Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel,

wobei das Verhältnis der scheinbaren Viskosität der Komponente (A) zu dem der Komponente (B) bestimmt bei 350°C und einer Scherrate von 1150 s⁻¹ von 2,5 bis 3,7, vorzugsweise von 2,6 bis 3,5, besonders bevorzugt von 2,7 bis 3,3 beträgt.

- 5 Die scheinbare Viskosität wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich bei 350°C und einer Scherrate von 1150 s⁻¹ mit einem Kapillarviskosimeter 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.

10

Die Polyarylenether der Komponente (A) unterscheiden sich vorzugsweise von denen der optionalen Komponente (C), wobei sie insbesondere nicht mit Carboxylgruppen funktionalisiert sind.

- 15 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten dabei vorzugsweise von 15 bis 80 Gew.-% der Komponente (A), von 5 bis 70 Gew.-% der Komponente (B), von 0 bis 15 Gew.-% der Komponente (C), von 15 bis 70 Gew.-% der Komponente (D) und von 0 bis 40 Gew.-% der Komponente (E), wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten (A) bis (E) 100 Gew.-% beträgt.

20

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten besonders bevorzugt von 15 bis 65 Gew.-% der Komponente (A), von 10 bis 55 Gew.-% der Komponente (B), von 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (C), von 25 bis 60 Gew.-% der Komponente (D) und von 0 bis 30 Gew.-% der Komponente (E), wobei die Summe der

- 25 Gew.-% der Komponenten (A) bis (E) 100 Gew.-% beträgt.

- Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten ganz besonders bevorzugt von 20 bis 54 Gew.-% der Komponente (A), von 15 bis 49 Gew.-% der Komponente (B), von 1 bis 10 Gew.-% der Komponente (C), von 30 bis 60 Gew.-% der Komponente (D) und von 0 bis 30 Gew.-% der Komponente (E), wobei die Summe der
- 30 Gew.-% der Komponenten (A) bis (E) 100 Gew.-% beträgt.

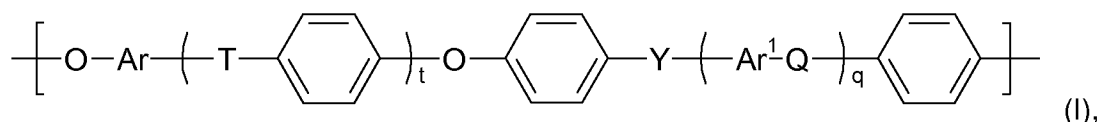
Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden näher erläutert.

- 35 Komponente A

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 (A) in Betracht.

40

Im Rahmen der Komponente (A) bevorzugte Polyarylenether sind aus Bausteinen der allgemeinen Formel I aufgebaut:



wobei die Symbole t, q, Q, T, Y, Ar und Ar¹ folgenden Bedeutungen aufweisen:

5

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

10

Ar, Ar¹: unabhängig voneinander eine Arylengruppe mit von 6 bis 18 Kohlenstoffatomen.

15 Falls Q, T oder Y unter den oben genannten Voraussetzungen eine chemischen Bindung ist, dann ist darunter zu verstehen, dass die links benachbarte und die rechts benachbarte Gruppe direkt miteinander über eine chemische Bindung verknüpft vorliegen.

20 Vorzugsweise werden Q, T und Y in Formel I allerdings unabhängig voneinander ausgewählt aus -O- und -SO₂-, mit der Maßgabe, dass wenigstens eines aus der Gruppe bestehend aus Q, T und Y für -SO₂- steht.

25 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.

30 Bevorzugte C₁-C₁₂-Alkylgruppen umfassen lineare und verzweigte, gesättigte Alkylgruppen 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 länger-kettige Reste wie unverzweigtes Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Lauryl und die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon.

35 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-Cycloalkylreste, wie zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclopropylpropyl, Cyclobutylmethyl, Cyclobutylethyl, Cyclopentylethyl, -propyl, -butyl, -pentyl, -hexyl, Cyclohexylmethyl, -dimethyl, und -trimethyl.

40

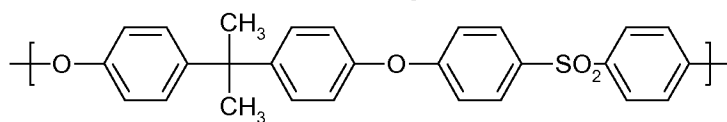
Ar und Ar¹ bedeuten unabhängig voneinander eine C₆-C₁₈-Arylengruppe. Ausgehend von den weiter unten beschriebenen Ausgangsprodukten ist Ar vorzugsweise abgeleitet von einer elektronenreichen, leicht elektrophil angreifbaren aromatischen Substanz, die bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxynaphthalin, 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.

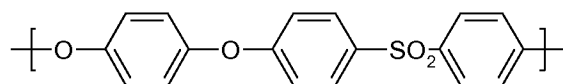
Vorzugsweise werden Ar und Ar¹ in der bevorzugten Ausführungsform gemäß Formel I unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Phenylen, 1,3-Phenylen, Naphthylen, insbesondere 2,7-Dihydroxynaphthylen, und 4,4'-Bisphenylen.

Im Rahmen der Komponente (A) vorzugsweise vorliegende Bausteine sind solche, die mindestens eine der folgenden wiederkehrenden Struktureinheiten Ia bis Io enthalten:

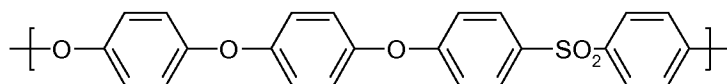
6



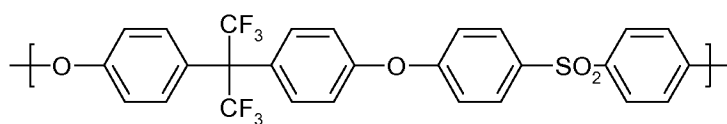
1a



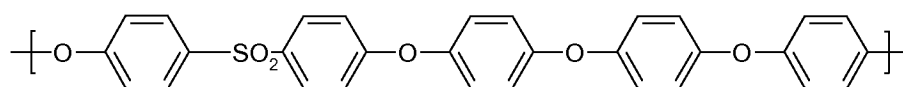
1b



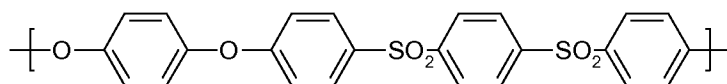
1c



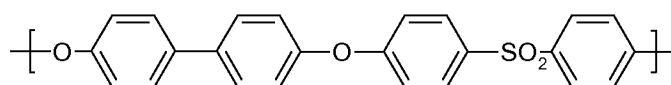
1d



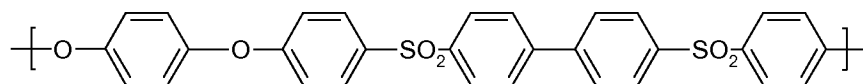
1e



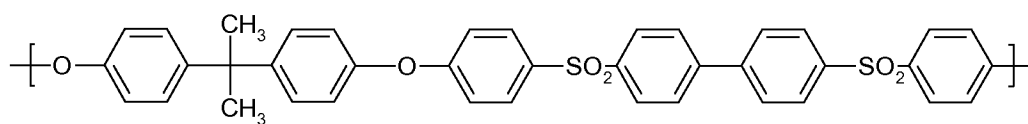
1f



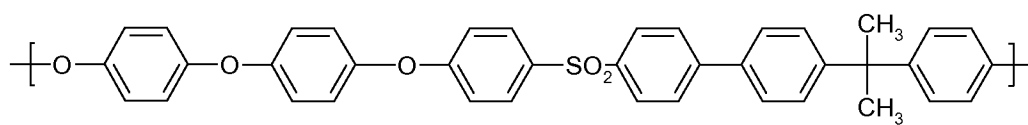
1g



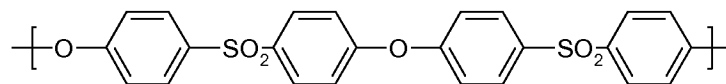
1h



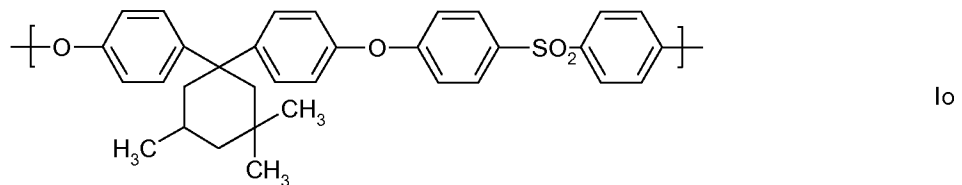
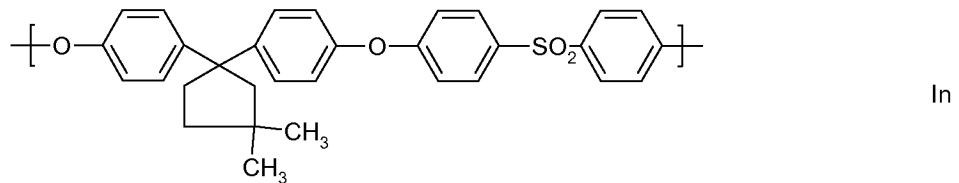
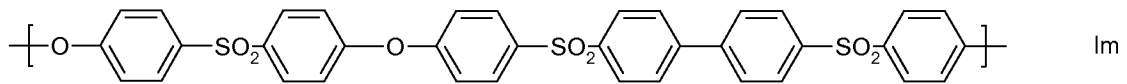
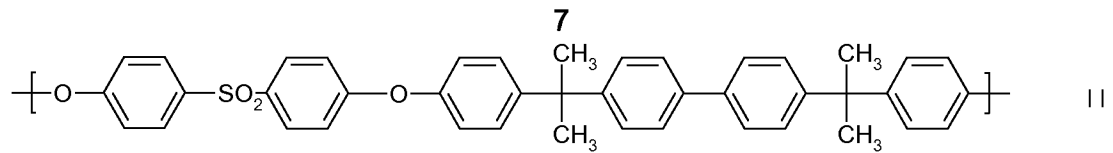
1i



1j



1k



Zusätzlich zu den bevorzugt vorliegenden 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 (A) 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 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 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 besonders bevorzugte Polyarylenethersulfone werden als Polyethersulfon (PESU) bezeichnet. Diese Ausführungsform ist ganz besonders bevorzugt.

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

- 5 Im Allgemeinen weisen die bevorzugten Polyarylenether (A) 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 (A) werden in 1 gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung bei 25 °C nach DIN EN ISO 1628-1 bestimmt, beziehungsweise, sofern ausnahmsweise in N-Methylpyrrolidon keine ausreichende
- 10 Löslichkeit vorliegt, in Mischungen aus Phenol und Dichlorbenzol oder in 96-%iger Schwefelsäure.

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

- Die scheinbare Viskosität der Komponente (A) beträgt bei 350°C und einer Scherrate von 1150 s⁻¹ vorzugsweise von 100 bis 500 Pa*s, insbesondere von 200 bis 400 Pa*s, besonders bevorzugt von 250 bis 350 Pa*s.
- 20

- Herstellungsverfahren, die zu den vorgenannten Polyarylenethern führen, sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in Herman F. Mark, „Encyclopedia of Polymer Science and Technology“, third edition, Volume 4, 2003 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.
- 30
- 35

- Vorzugsweise weisen die Polyarylenether entweder Halogenendgruppen, insbesondere Chlorendgruppen, oder veretherte Endgruppen, insbesondere Alkyletherendgruppen, auf, welche durch Umsetzung der OH- bzw. Phenolat-Endgruppen mit geeigneten Veretherungsmitteln erhältlich sind.
- 40

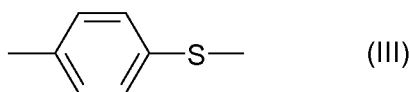
- Geeignete Veretherungsmittel sind beispielsweise monofunktionelles Alkyl- oder Aryl-halogenid, beispielsweise C₁-C₆-Alkylchlorid, -bromid oder -iodid, bevorzugt Methylchlorid, oder Benzylchlorid, -bromid oder -iodid oder Mischungen davon. Bevorzugte Endgruppen im Rahmen der Polyarylenether der Komponente (A) sind Halogen, insbesondere Chlor, Alkoxy, insbesondere Methoxy, Aryloxy, insbesondere Phenoxy, oder Benzyloxy.

Komponente B

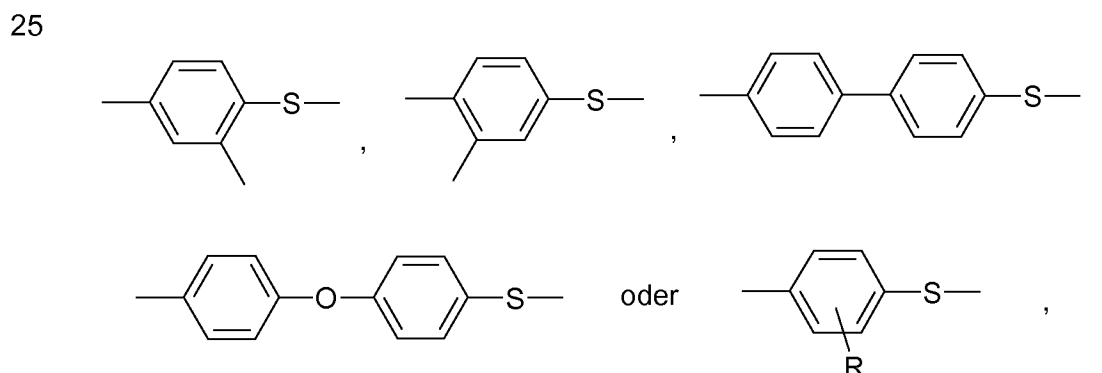
- Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Komponente (B) mindestens ein Polyarylensulfid. Als Komponente (B) kommen prinzipiell alle Polyarylensulfide in Betracht.

- Vorzugsweise bestehen die Polyarylensulfide 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 Polyarylensulfide, die mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-% Wiederholungseinheiten III



- bezogen auf das Gesamtgewicht aller Wiederholungseinheiten enthalten. Geeignete weitere Wiederholungseinheiten sind insbesondere



- 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).

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

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

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

- 10 Die scheinbare Viskosität der Komponente (B) beträgt bei 350°C und einer Scherrate von 1150 s⁻¹ vorzugsweise von 25 bis 200 Pa*s, insbesondere von 30 bis 150 Pa*s, besonders bevorzugt von 40 bis 130 Pa*s, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 120 Pa*s.

- 15 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.

- 20 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
25 3,354,129 zu entnehmen ist. Weitere Verfahren sind in der US 3,699,087 und in der US 4,645,826 beschrieben.

- Das erfindungsgemäße Verhältnis der scheinbaren Viskositäten führt in thermoplastischen Formmassen auf Basis von Polyarylenethern und Polyarylensulfiden enthaltend
30 teilchen- oder faserförmige Füllstoffe zu den erfindungsgemäß verbesserten mechanischen Eigenschaften bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit. Ohne sich einschränken zu wollen, besteht die Vorstellung, dass aufgrund des definierten Viskositätsverhältnisses eine feinteilige Dispergierung der jeweiligen Minoritätskomponente in der Matrix erfolgt
35 beziehungsweise eine fein strukturierte co-kontinuierliche Struktur entsteht.

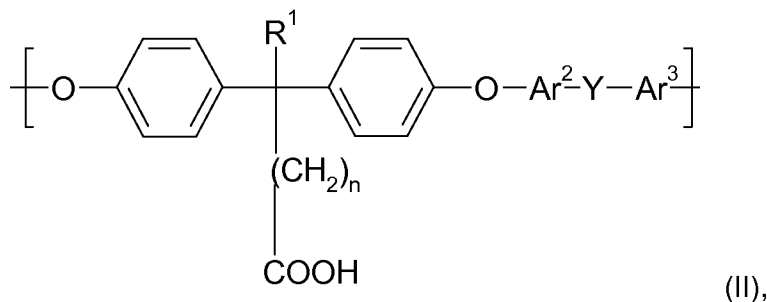
Komponente C

- Erfindungsgemäß können die thermoplastischen Formmassen mindestens einen funktionalisierten Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen enthalten.
40

Vorzugsweise beträgt die Viskositätszahl gemäß DIN EN ISO 1628-1 der funktionalisierten Polyarylenether der Komponente (C) gemessen in 1 gew.-%iger Lösung in N-Methyl-2-pyrrolidon bei 25°C mindestens 45 ml/g, besonders bevorzugt mindestens 46 ml/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 47 ml/g, insbesondere mindestens 48 ml/g.

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 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 (C) vorzugsweise nach oben beschränkt 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.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen als Komponente (C) mindestens einen funktionalisierten Polyarylenether, der Bausteine der allgemeinen Formel I wie oben definiert sowie Bausteine der allgemeinen Formel II enthält:



worin

- n 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist;
- R¹ Wasserstoff, eine C₁ bis C₆-Alkylgruppe, oder -(CH₂)_n-COOH bedeutet;
- 25 Ar² und Ar³ gleich oder unterschiedlich sein können und unabhängig voneinander eine C₆ bis C₁₈-Arylengruppe darstellen und
- Y eine chemische Bindung oder Gruppe wiedergibt, die ausgewählt ist aus -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- und -CR^aR^b-, wobei R^a und R^b gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander jeweils für ein
- 30 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 II bezogen auf die Summe der Bausteine gemäß Formel I und Formel II 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 II bezogen auf die Summe der Bausteine gemäß Formel I und Formel II 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.

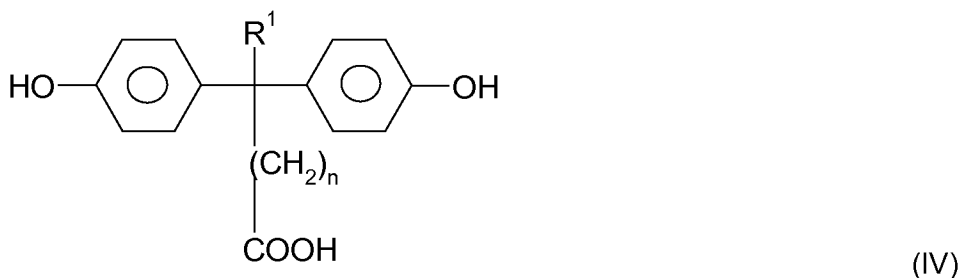
Im Rahmen der allgemeinen Formel II gilt vorzugsweise $n = 2$ und $\text{R}^1 = \text{Methyl}$.

Im Rahmen der allgemeinen Formel II gilt zudem vorzugsweise $\text{Ar}^2 = \text{Ar}^3 = 1,4\text{-Phenyl}$ und $\text{Y} = -\text{SO}_2-$.

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

Beispielsweise sind die funktionalisierten Polyarylenether der Komponente (C) 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 IV:



worin R^1 und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit wenigstens einer weiteren gegenüber den Verbindungen der allgemeinen Formel IV 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.

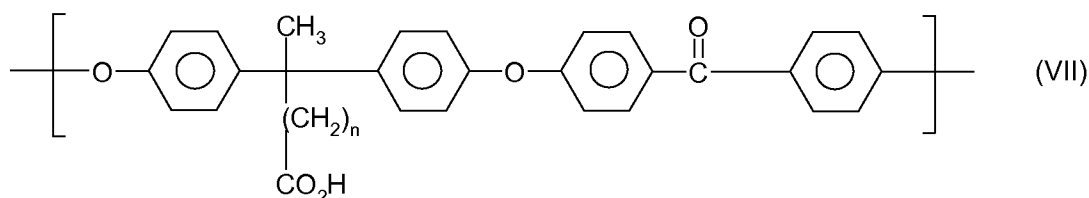
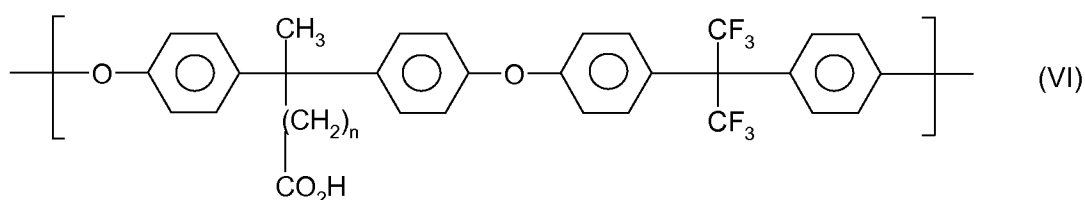
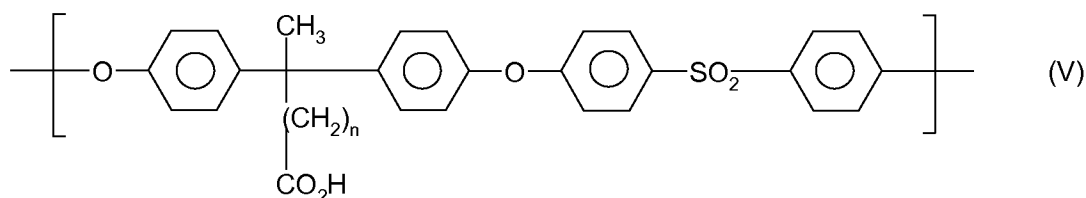
Zur Herstellung der funktionalisierten Polyarylenether der Komponente (C) können prinzipiell auch die für Polyarylenether der Komponente (A) verwendeten Methoden eingesetzt werden, wobei ebenfalls die Lösungspolymerisation in dipolar aprotischen Lösungsmitteln unter Baseneinwirkung bevorzugt wird.

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

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

20

Geeignete Bausteine im Rahmen der allgemeinen Formel II sind insbesondere:



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

Komponente D

5

Die thermoplastischen Formmassen der vorliegenden Erfindung enthalten als Komponente (D) mindestens einen faser- oder teilchenförmigen Füllstoff, vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 25 bis 65 Gew.-%, bezogen auf insgesamt 100 Gew.-% der Komponenten (A) bis (E).

10

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

15

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 (D) besteht somit besonders bevorzugt aus Glasfasern.

20

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.

25

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

30

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich amorphe Kieselsäure, Carbonate wie Magnesiumcarbonat (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.

35

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 am fertigen Produkt. Das Aspektverhältnis ist das Verhältnis von Teilchendurchmesser

40

zu Dicke (größte Ausdehnung zu kleinster Ausdehnung jeweils durch das geometrische Zentrum).

Die Teilchendurchmesser können dabei z. B. dadurch bestimmt werden, dass elektronenmikroskopische 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 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 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.

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

Komponente E

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Bestandteile der Komponente (E) Hilfsstoffe, insbesondere Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, Stabilisatoren, Flamm- 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.

Der Anteil der Komponente (E) 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 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 (E), enthalten.

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 [$2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$], Lithopone, 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 [$\text{Cu(Cr, Fe)}_2\text{O}_4$], 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 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 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, Hydrochinone, 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 (E) einsetzbar.

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

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

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 (E)) an Stearinsäure und/oder Stearaten. Im Prinzip können auch andere Stearinsäurederivate wie Ester der Stearinsäure eingesetzt werden.

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
5 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.

Des Weiteren kann Komponente (E) 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).
10 Bevorzugt wird Aluminiumtristearat verwendet.

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

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

20 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 Mischvorrichtungen wie Schneckenextruder, vorzugsweise Zweischneckenextruder, Brabender-Mischer, Banbury-Mischer oder Knetter mischt und anschließend extrudiert. Nach
25 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.

30 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.

35 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können vorteilhaft zur Herstellung von Formteilen 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.

40

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.

5

Die Schlagzähigkeit der Produkte wurde an ISO-Stäben nach ISO 179 1eU bestimmt.

Die Fließfähigkeit wurde anhand der Schmelzeviskosität beurteilt. Die Schmelzestabilität wurde mittels eines Kapillarrheometers bestimmt. Dabei wurde die scheinbare Viskosität der Schmelze bei 350°C als Funktion der Scherrate in einem Kapillarviskosimeter (Göttfert Kapillarviskosimeter Rheograph 2003) mit einer Kreiskapillare der Länge 30 mm und 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.

15

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

Die Beständigkeit gegenüber FAM B wurde bestimmt, indem ISO-Stäbe der Größe 80x40x4 mm sieben Tage bei 60°C in FAM B gelagert wurden. Anschließend wurden die Stäbe zur Ablüftung liegen gelassen, dann 1 Tag bei Vakuum und Raumtemperatur gelagert und anschließend 2 Tage im Vakuum bei 100°C. Anschließend wurde die Schlagzähigkeit gemäß ISO 179 1eU bestimmt.

25 Komponente A

Als Komponente A wurde ein Polyethersulfon mit einer Viskositätszahl von 55,4 ml/g (Ultrason® E 2010 der BASF SE) verwendet. Das verwendete Produkt wies 0,12 Gew.-% Cl-Endgruppen und 0,18 Gew.-% OCH₃-Endgruppen auf. Die bei 350°C/1150 s⁻¹ bestimmte scheinbare Schmelzeviskosität betrug 514 Pa*s.

Als Komponente A2 wurde ein Polyethersulfon mit einer Viskositätszahl von 49,0 ml/g (Ultrason® E 1010 der BASF SE) verwendet. Das verwendete Produkt wies 0,19 Gew.-% Cl-Endgruppen und 0,23 Gew.-% OCH₃-Endgruppen auf. Die bei 350°C/1150 s⁻¹ bestimmte scheinbare Schmelzeviskosität betrug 263 Pa*s.

Als Komponente A3 wurde ein Polyethersulfon mit einer Viskositätszahl von 44,0 ml/g verwendet. Das verwendete Produkt wies 0,21 Gew.-% Cl-Endgruppen und 0,33 Gew.-% OCH₃-Endgruppen auf. Die bei 350°C/1150 s⁻¹ bestimmte scheinbare Schmelzeviskosität betrug 134 Pa*s.

Komponente B

Als Komponente B1 wurde ein Poly-(1,4-phenylensulfid) mit einer Schmelzeviskosität von 76 Pa*s bestimmt bei 350°C und einer Scherrate von 1150 s⁻¹ verwendet.

- 5 Als Komponente B2 wurde ein Poly-(1,4-phenylensulfid) mit einer Schmelzeviskosität von 68 Pa*s bestimmt bei 350°C und einer Scherrate von 1150 s⁻¹ verwendet.

Als Komponente B3 wurde ein Poly-(1,4-phenylensulfid) mit einer Schmelzeviskosität von 14 Pa*s bestimmt bei 350°C und einer Scherrate von 1150 s⁻¹ verwendet.

10

Komponente C

Als Komponente C1 wurde ein funktionalisiertes Polyethersulfon verwendet, welches wie folgt hergestellt wurde:

15

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

20

25

Komponente D

- 30 Als Komponente D1 wurden Schnittglasfasern mit einer Stapellänge von 4,5 mm und einem Faserdurchmesser von 10 µm eingesetzt, die mit einer Polyurethanschlichte versehen waren.

35

Tabelle 1: Eigenschaften der Blends aus Polyarylenethern und Polyarylensulfiden. Die Zusammensetzung der thermoplastischen Formmassen ist in Gewichtsteilen angegeben.

Versuch	V1	V2	V3	V4	5	6	7	8
Komponente A1	36	31	27,5	24	-	-	-	-
Komponente A2	-	-	-	-	36	31	27,5	24

Versuch	V1	V2	V3	V4	5	6	7	8
Komponente A3	-	-	-	-	-	-	-	-
Komponente B1	19	24	27,5	31	19	24	27,5	31
Komponente B2	-	-	-	-	-	-	-	-
Komponente B3	-	-	-	-	-	-	-	-
Komponente C1	-	-	-	-	-	-	-	-
Komponente D	45	45	45	45	45	45	45	45
E-Modul [GPa]	16,9	17,3	17,4	17,5	16,8	17,2	17,3	17,4
Reißdehnung [%]	1,3	1,4	1,3	1,3	1,4	1,4	1,5	1,5
Reißfestigkeit [MPa]	132	144	142	145	154	154	167	173
ISO 179 1eU [kJ/m ²]	37	36	34	35	36	36	38	39
Viskosität bei 1000 s ⁻¹ (350°C)	681	640	630	625	481	453	445	432
ISO 179 1eU [kJ/m ²] nach Lagerung in FAM B	16	17	16	16	21	24	26	28

Tabelle 1 (Fortsetzung):

Versuch	V9	V10	V11	V12	V13	V14	15
Komponente A1	-	-	-	-	-	-	-
Komponente A2	-	-	-	-	27,5	27,5	22,5
Komponente A3	36	31	27,5	24	-	-	-
Komponente B1	19	24	27,5	31	-	-	27,5
Komponente B2	-	-	-	-	27,5	-	-

Versuch	V9	V10	V11	V12	V13	V14	15
Komponente B3	-	-	-	-	-	27,5	-
Komponente C1	-	-	-	-	-	-	5
Komponente D	45	45	45	45	45	45	45
E-Modul [GPa]	16,7	17,1	17,3	17,2	16,8	17,1	17,2
Reißdehnung [%]	0,9	0,8	0,8	0,7	1,2	1,0	1,9
Reißfestigkeit [MPa]	126	128	124	131	142	139	175
ISO 179 1eU [kJ/m ²]	29	31	30	29	32	29	45
Viskosität bei 1000 s ⁻¹ (350°C)	378	367	356	345	410	389	439
ISO 179 1eU [kJ/m ²] nach Lagerung in FAM B	12	14	13	13	15	11	32

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine hohe Fließfähigkeit, eine hohe Festigkeit und hohe Zähigkeit aus. Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäßen Formmassen auch eine verbesserte Beständigkeit gegenüber FAM B

5 auf.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend folgende Komponenten:

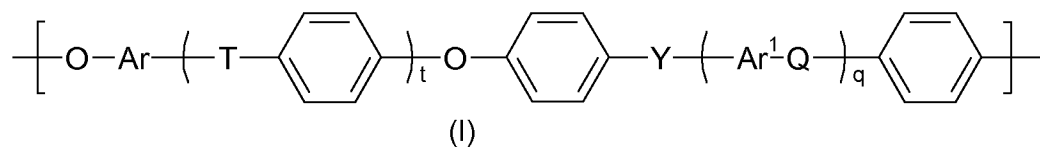
- 5 (A) mindestens einen Polyarylenether,
 (B) mindestens ein Polyarylsulfid,
 (C) optional mindestens einen funktionalisierten Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen,
 (D) mindestens einen faser- oder teilchenförmigen Füllstoff und
 10 (E) optional weitere Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel,

wobei das Verhältnis der scheinbaren Viskosität der Komponente (A) zu dem der Komponente (B) von 2,5 bis 3,7 beträgt.

15 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, wobei das Verhältnis der scheinbaren Viskosität der Komponente (A) zu dem der Komponente (B) von 2,6 bis 3,5 beträgt.

3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend von 15 bis
 20 80 Gew.-% der Komponente (A), von 5 bis 70 Gew.-% der Komponente (B), von 0 bis 15 Gew.-% der Komponente (C), von 15 bis 70 Gew.-% der Komponente (D) und von 0 bis 40 Gew.-% der Komponente (E), wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten (A) bis (E) 100 Gew.-% beträgt.

25 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Polyarylenether der Komponente (A) aufgebaut sind aus Bausteinen der allgemeinen Formel I:



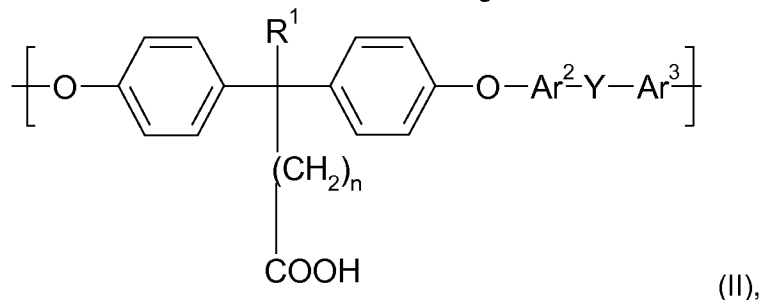
30

wobei die Symbole t, q, Q, T, Y, Ar und Ar¹ folgenden Bedeutungen aufweisen:

- t, q: unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3,
 35 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 gleich oder unterschiedlich sein können und 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
 40

Ar, Ar¹: unabhängig voneinander eine Arylengruppe mit von 6 bis 18 Kohlenstoffatomen.

5. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 4, 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.
6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 4 oder 5, 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.
7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 4 bis 6 enthaltend einen funktionalisierten Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen, wobei der funktionalisierte Polyarylenether umfassend Carboxylgruppen Bausteine der allgemeinen Formel I sowie Bausteine der allgemeinen Formel II enthält:



worin

n = 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist,

R¹ Wasserstoff, eine C₁ bis C₆-Alkylgruppe, oder -(CH₂)_n-COOH bedeutet,

Ar² und Ar³ gleich oder unterschiedlich sein können und unabhängig voneinander eine C₆ bis C₁₈-Arylengruppe darstellen und

Y eine chemische Bindung oder Gruppe wiedergibt, ausgewählt aus -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- und -CR^aR^b-, wobei R^a und R^b gleich oder unterschiedlich sein können und unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkoxy- oder C₆-C₁₈-Arylgruppe stehen.

8. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 7, wobei der Anteil von Bausteinen gemäß der allgemeinen Formel II bezogen auf die Summe der Bausteine gemäß Formel I und Formel II von 0,5 bis 3 mol-% beträgt, vorzugsweise von 0,6 bis 2 mol-%.
9. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 7 oder 8, wobei die Viskositätszahl nach DIN EN ISO 1628-1 der funktionalisierten Polyarylenether der

Komponente (C) gemessen in 1 gew.-%iger Lösung in N-Methyl-2-pyrrolidon bei 25°C von 45 bis 65 ml/g beträgt.

- 5 10. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 7 bis 9, wobei Ar^2 und Ar^3 = 1,4-Phenylene und $\text{Y} = \text{SO}_2$ ist.
- 10 11. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 10, wobei die Polyarylsulfide der Komponente (B) von 30 bis 100 Gew.-% aus Wiederholungseinheiten gemäß der allgemeinen Formel $-\text{Ar}-\text{S}-$ aufgebaut sind, wobei Ar eine Arylengruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt.
12. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei Komponente (B) Polyphenylensulfid, vorzugsweise Poly(1,4-phenylensulfid) ist.
- 15 13. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 12, wobei Komponente (D) aus Glasfasern besteht.
- 20 14. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 13 umfassend das Vermischen der eingesetzten Komponenten bei erhöhter Temperatur.
15. Verwendung von thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 13 zur Herstellung von Formteilen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/069646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/00
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)
C08G

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 903 376 A2 (BASF AG [DE]) 24 March 1999 (1999-03-24) paragraphs [0044], [0030], [0073]; claim 1; examples 1-3; table 1 -----	1-15
X	EP 0 855 429 A1 (BASF AG [DE]) 29 July 1998 (1998-07-29) Beispiele; page 10, line 33 - line 45; claims 1-11,8; tables 1,2 -----	1-15
X	EP 0 673 973 A1 (BASF AG [DE]) 27 September 1995 (1995-09-27) claim 1; examples 3,4 -----	1-15
A	EP 0 855 428 A1 (BASF AG [DE]) 29 July 1998 (1998-07-29) the whole document -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

19 January 2011

Date of mailing of the international search report

28/01/2011

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

Kositza, Matthias

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/069646

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0903376	A2	24-03-1999	DE	19741467 A1		25-03-1999
			JP	11158376 A		15-06-1999

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

EP 0673973	A1	27-09-1995	JP	7258536 A		09-10-1995
			US	5502122 A		26-03-1996

EP 0855428	A1	29-07-1998	DE	19702588 A1		30-07-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G65/00

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 903 376 A2 (BASF AG [DE]) 24. März 1999 (1999-03-24) Absätze [0044], [0030], [0073]; Anspruch 1; Beispiele 1-3; Tabelle 1 -----	1-15
X	EP 0 855 429 A1 (BASF AG [DE]) 29. Juli 1998 (1998-07-29) Beispiele; Seite 10, Zeile 33 - Zeile 45; Ansprüche 1-11,8; Tabellen 1,2 -----	1-15
X	EP 0 673 973 A1 (BASF AG [DE]) 27. September 1995 (1995-09-27) Anspruch 1; Beispiele 3,4 -----	1-15
A	EP 0 855 428 A1 (BASF AG [DE]) 29. Juli 1998 (1998-07-29) das ganze Dokument -----	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/01/2011

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

Kositza, Matthias

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/069646

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0903376	A2	24-03-1999	DE 19741467 A1 25-03-1999
			JP 11158376 A 15-06-1999
EP 0855429	A1	29-07-1998	DE 19702587 A1 30-07-1998
EP 0673973	A1	27-09-1995	JP 7258536 A 09-10-1995
			US 5502122 A 26-03-1996
EP 0855428	A1	29-07-1998	DE 19702588 A1 30-07-1998