

(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
8. August 2013 (08.08.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/113880 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 59/00 (2006.01) *C08L 59/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/052042

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Februar 2013 (01.02.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12153583.5 2. Februar 2012 (02.02.2012) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen
(DE).

(72) Erfinder: VON BERNSTORFF, Bernd-Steffen; An der
Altenbach 41, 67157 Wachenheim (DE). POTTIÉ,
Laurence; Nussbaumerstr. 17a, 50823 Köln (DE).

(74) Anwalt: FÉAUX DE LACROIX, Stefan; Isenbruck Bösl
Hörschler LLP, Patentanwälte, Eastsite One, Seckenheimer
Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, 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, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: THERMOPLASTIC POM MATERIAL

(54) Bezeichnung : THERMOPLASTISCHE POM-MASSE

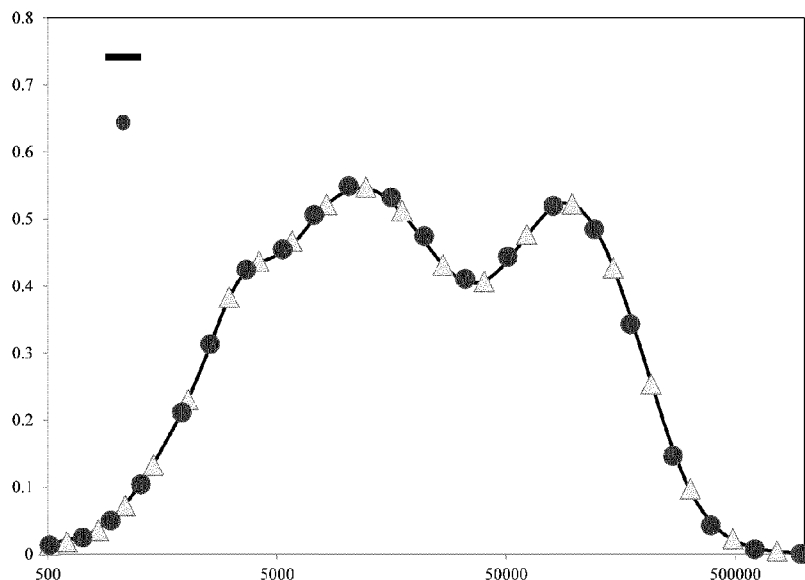


Fig. 1

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



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)

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic materials comprising mixtures of polyoxymethylene homo- or copolymers, to the production thereof, to the use thereof for production of metallic or ceramic moldings, and to the moldings thus obtainable.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft thermoplastische Massen, die Gemische von Polyoxymethylen- homo- oder -copolymeren enthalten, ihre Herstellung, ihre Verwendung zur Herstellung von metallischen oder keramischen Formkörpern sowie die so erhältlichen Formkörper.

Thermoplastische POM-Masse

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Massen, die Gemische von Polyoxymethylenhomo- oder -copolymeren enthalten, ihre Herstellung, ihre Verwendung zur Herstellung von metallischen oder keramischen Formkörpern sowie die so erhältlichen Formkörper.
- 10 Polyoxymethylenhomo- oder -copolymere, auch als Polyacetal oder Polyformaldehyd bzw. POM bezeichnet, sind in der Regel hochmolekulare thermoplastische Kunststoffe, die eine hohe Steifigkeit, niedrige Reibwerte und eine ausgezeichnete Dimensionsstabilität und thermische Stabilität zeigen. Daher werden sie insbesondere zur Herstellung von Präzisionsteilen eingesetzt.
- 15 Insbesondere die hohe Festigkeit, Härte und Steifigkeit in einem weiteren Temperaturbereich machen sie für Formkörper-Anwendungen vorteilhaft einsetzbar. Die Weiterverarbeitung erfolgt beispielsweise über Spritzguss bei Temperaturen im Bereich von 180 bis 230°C, wie auch durch Extrusion. Die Herstellung von Polyoxymethylen erfolgt
- 20 beispielsweise durch direkte Polymerisation von Formaldehyd oder durch kationische oder Übergangsmetall-zentrierte kationische Polymerisation von Trioxan. Zur Stabilisierung, um bei Säureeinfluss oder thermischer Belastung die Depolymerisation zu verhindern, werden die Endgruppen häufig durch Veretherung oder Veresterung geschützt.
- 25 Eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung gegenüber Säureeinfluss und thermischer Belastung ist die Herstellung von Copolymeren, beispielsweise durch Copolymerisation von Trioxan mit 1,4-Dioxan. Hier werden zur Stabilisierung die instabilen Endgruppen durch Hydrolyse zu Formaldehyd abgebaut. Typische Copolymere sind beispielsweise
- 30 unter den Marken Hostaform® von Ticona/Celanese und Ultraform® von BASF SE verfügbar.
- Das Homopolymer weist typischerweise einen Schmelzpunkt von etwa 178°C auf, das Copolymer von etwa 166°C.
- 35 Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenhomo- oder -copolymeren sind beispielsweise in WO 2007/023187 und WO 2009/077415 beschrieben.
- US 6,388,049 betrifft Polyoxymethylenpolymere mit niedrigem Molekulargewicht und diese enthaltende Zusammensetzungen.
- 40

In den Herstellungsbeispielen 14 bis 16 werden auf Trioxan und Butandiolformal basierende Copolymere angegeben, in denen Methylal als Regler verwendet wurde. Die zugesetzte Menge an Comonomer beträgt jeweils 1,46 mol-%, entsprechend etwa 4,4 Gew.-% Butandiolformal. Es werden Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1100, 5500 bzw. 35000 g/mol erhalten.

Polyoxymethylen wird auch als Bindemittel für den Pulverspritzguss eingesetzt. Hierbei werden mit anorganischen Pulvern, insbesondere Metallpulvern oder Keramikpulvern, gefüllte POM-Formmassen durch Spritzgießen zu Formkörpern verarbeitet und nachfolgend entbindert und gesintert. Da die hohe Beladung des POM mit den anorganischen Pulvern die Fließfähigkeit beeinträchtigt, ist es erforderlich, gut fließende POM-Massen einzusetzen, um die beim Spritzguss erforderlichen Drücke in vertretbarem Maß zu halten.

Unter der Marke Catamold® werden Polymerteilchen vertrieben, die anorganische Materialpulver, insbesondere Metallpulver oder keramische Pulver, enthalten. Diese Pulver werden typischerweise zunächst mit einer dünnen Schicht von Polyethylen beschichtet und danach in ein Polyoxymethylen-Bindemittel eincompoundiert. Dieses Catamold-Granulat wird sodann durch Spritzgießen zu einem Grünkörper verarbeitet, durch Entbindern in einen Braunkörper überführt und anschließend zu einem gesinterten Formkörper gesintert. Das Verfahren ist als Metal Injection Molding (MIM) bekannt und erlaubt die Herstellung von metallischen oder keramischen Formkörpern mit komplexen Formen.

Das Catamold-Granulat weist einen Anteil an anorganischen Füllstoffen von etwa 90 Gew.-% auf.

Die unter Verwendung von Polyoxymethylenhomo- oder -copolymeren hergestellten Grünkörper weisen sehr gute mechanische Eigenschaften, insbesondere Formstabilität, auf.

Die Entbinderung erfolgt häufig durch Einwirken einer sauren Atmosphäre, beispielsweise HNO₃-Atmosphäre bei 110 bis 140°C unter Abbau des POM-Bindemittels. Im erhaltenen Braunkörper sind die anorganischen Teilchen über ihre dünne Polyethylen-Beschichtung miteinander verbunden. Durch die saure Depolymerisation des POM kann das Bindemittel rückstandsfrei entfernt werden.

Das Sintern des Braunkörpers folgt vorzugsweise in einem Sinterofen bei Temperaturen im Bereich von etwa 1300 bis 1500°C, um den gewünschten Metall- oder Keramik-Formkörper zu erhalten.

Für das Catamold-Verfahren geeignete thermoplastische Massen zur Herstellung metallischer Formkörper sind beispielsweise in EP-A-0 446 708 beschrieben.

- 5 Thermoplastische Massen für die Herstellung keramischer Formkörper sind beispielsweise in der EP-A-0 444 475 beschrieben.

Metalloxide enthaltende Formmassen sind beispielsweise in EP-A-0 853 995 beschrieben.

10

Je besser die Fließfähigkeit der gefüllten Polyoxymethylenhomo- oder -copolymermassen ist, desto feinere Strukturen können im Formkörper ausgebildet werden. Andererseits sollen die Metall- oder Keramik-Teilchen homogen mit der Formmasse zu transportieren sein. Ein geeignetes Eigenschaftsspektrum von Fließfähigkeit und Kriechnachgiebigkeit (creep compliance) wird häufig durch POM mit einem

15

Um die Fließfähigkeit des POM zu verbessern, könnte das Molekulargewicht herabgesetzt werden, oder Fließverbesserer könnten zugesetzt werden. Ein Fließverbesserer sollte dabei eine sehr gute Mischbarkeit mit POM aufweisen und einen schnellen Abbau unter einer Säure-Gas-Atmosphäre zeigen, um Defekte in den gewünschten Formkörpern zu vermeiden.

20

- 25 Der Zusatz aliphatischer Polyurethane, aliphatischer unvernetzter Polyepoxide, aliphatischer Polyamide oder Polyacrylate oder von Poly(C₂₋₆-alkylenoxiden) zu Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisaten ist in der EP-A-0 446 708 beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von thermoplastischen Massen auf Basis von Polyoxymethylenhomo- oder -copolymeren mit verbesserter Fließfähigkeit, die bei einer Befüllung mit anorganischen Materialpulvern in der Extrusion oder im Spritzguss ein besseres Fließverhalten zeigen als bekannte Formmassen, und die gleichzeitig die guten mechanischen Eigenschaften der bekannten Formmassen auf Basis von Polyoxymethylenhomo- oder -copolymeren beibehalten.

30

- 35 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine thermoplastische Masse, enthaltend

10 bis 90 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder -copolymers mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) im Bereich von 50.000 bis 400.000 g/mol als

40

Komponente B1 und

10 bis 90 Gew.-% eines Polyoxymethylencopolymers mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) im Bereich von 5.000 bis 15.000 g/mol, das sich, bezogen auf das Polymer, zu mindestens 90 Gew.-% von Trioxan und Butandiolformal als Monomeren ableitet, mit einem Anteil an Butandiolformal, bezogen auf das Polymer, im Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 3,5 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 3 Gew.-% als Komponente B2.

Die Aufgabe wird ferner gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung dieser thermoplastischen Massen durch getrennte Herstellung der Komponenten B1 und B2 durch jeweils Polymerisation von Trioxan und gegebenenfalls Comonomeren in Gegenwart mindestens eines kationischen Starters und mindestens eines Di(C₁₋₆-alkyl)acetals als Regler und nachfolgendes Vermischen der Komponenten B1 und B2.

Die Aufgabe wird ferner gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von fließfähigen Polyoxymethylenhomo- oder -copolymeren durch getrennte Herstellung der Komponenten B1 und B2, wie sie vorstehend definiert sind, durch jeweils Polymerisation von Trioxan und (bei Komponente B1 gegebenenfalls) Comonomeren in Gegenwart mindestens eines kationischen Starters und mindestens eines Di(C₁₋₆-alkyl)acetals als Regler und nachfolgendes Vermischen der Komponenten B1 und B2 bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 220 °C unter einem Druck im Bereich von 0,5 bis 5 bar.

Die Aufgabe wird zudem gelöst durch fließfähige Polyoxymethylencopolymere, die nach dem vorstehenden Verfahren erhältlich sind.

Die Aufgabe wird ferner gelöst durch eine Formmasse für die Herstellung anorganischer Formkörper, enthaltend, bezogen auf das Gesamtvolumen der Formmasse,

- 20 bis 70 Vol.-% eines sinterbaren pulverförmigen anorganischen Materials, ausgewählt aus Metallen, Metalllegierungen, Metallcarbonylen, Metalloxiden, Metallcarbiden, Metallnitriden oder Gemischen davon, als Komponente A,
- 30 bis 80 Vol.-% einer thermoplastischen Masse wie vorstehend definiert oder erhältlich nach dem vorstehenden Verfahren, als Komponente B,
- 0 bis 5 Vol.-% eines Gleit- und/oder Dispergierhilfsmittels als Komponente C,

wobei das Gesamtvolumen der Komponenten A bis C 100 Vol.-% ergibt.

Die Aufgabe wird zudem gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Formmassen durch Aufschmelzen der Komponente B bei einer Temperatur im Bereich von

150 bis 220 °C unter Erhalt eines Schmelzestroms und Zudosieren der Komponenten A und gegebenenfalls C zum Schmelzestrom der Komponente B.

5 Die Aufgabe wird ferner gelöst durch die Verwendung der vorstehenden Formmassen zur Herstellung von metallischen oder keramischen Formkörpern.

10 Die Aufgabe wird ferner gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von metallischen oder keramischen Formkörpern durch Spritzgießen oder Extrudieren der Formmasse zu einem Grünkörper, nachfolgendes Entbindern des Grünkörpers unter Erhalt eines Braunkörpers und anschließendes Sintern des Braunkörpers.

15 Die Aufgabe wird ferner gelöst durch einen Formkörper, hergestellt aus den vorstehend beschriebenen Formmassen oder erhältlich nach den vorstehend beschriebenen Verfahren.

Der Begriff „Polyoxymethylen“ bzw. „Polyoxymethylenhomo- oder –copolymere“ bezeichnet sowohl ein Polyoxymethylen-Homopolymer als auch ein Polyoxymethylen-Copolymer.

20 Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass Polyoxymethylencopolymere mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) im Bereich von 5000 bis 15000, bevorzugt 5000 bis 10000 g/mol oder 6000 bis 13000, vorzugsweise 6000 bis 9000 g/mol oder 6500 bis 11000, besonders bevorzugt 6500 bis 8000 g/mol, insbesondere 7000 bis 7500 g/mol, die sich, bezogen auf das Polymer, zu mindestens 90 Gew.-% von Trioxan und Butandiolformal als Monomeren ableiten, mit einem Anteil an Butandiolformal, be-
25 zogen auf das Polymer, im Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 3,5 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 3 Gew.-%, als viskositätsmodifizierende Additive für Polyoxymethylenhomo- oder –copolymere mit höherem Molekulargewicht eingesetzt werden können, ohne die mechanischen Eigenschaften des erhaltenen Blends oder Umsetzungsproduktes zu beeinträchtigen im Vergleich zu Po-
30 lyoxymethylenhomo- oder –copolymeren mit höherem Molekulargewicht.

Die Molmassen-Bestimmung kann dabei wie in den Beispielen beschrieben erfolgen. Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgt in der Regel über Gelpermeations-
35 chromatographie (GPC) bzw. SEC (Size Exclusion Chromatography). Das Zahlenmittel des Molekulargewichts wird im Allgemeinen durch GPC-SEC bestimmt.

Nachfolgend wird zunächst die Komponente B2 näher beschrieben.

Bevorzugt liegt das Verhältnis zwischen Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) und Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n), auch als Polydispersität oder M_w/M_n bezeichnet, im Bereich von 1,5 bis 3,0, vorzugsweise 1,5 bis 2,45.

- 5 Alternativ und bevorzugt beträgt das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) vorzugsweise 3000 bis 6000 g/mol, besonders bevorzugt 3200 bis 5000 g/mol, insbesondere 3500 bis 4100 g/mol. In diesem Molekulargewichtsbereich wird eine besonders vorteilhafte Fließverbesserung für Polyoxymethylenhomo- oder copolymere mit höherem Molekulargewicht erreicht.

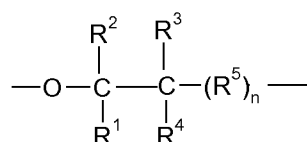
10

Der Einsatz eines Polyoxymethylenkopolymeren gemäß der vorliegenden Erfindung, das einen Anteil an Butandiolformal, bezogen auf das Polymer, im Bereich von 1 bis 4 Gew.-% aufweist, zeigt aufgrund des gegenüber US 6,388,049 verringerten Comonomeranteils eine höhere Kristallinität und eine höhere Härte trotz des niedrigen Molekulargewichts. Dabei resultiert trotz guter viskositätsvermindernder Eigenschaften für Polyoxymethylenhomo- oder copolymere mit höherem Molekulargewicht eine vorteilhafte Härte dieser Polymermischungen und damit vorteilhafte mechanische Eigenschaften für die Anwendung.

15

- 20 Erfindungsgemäße Polyoxymethylenkopolymere (POM) weisen ganz allgemein mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten -CH₂O- in der Polymerhauptkette auf. Polyoxymethylenkopolymere sind bevorzugt, die neben den wiederkehrenden Einheiten -CH₂O- noch bis zu 50, vorzugsweise 0,01 bis 20, insbesondere 0,1 bis 10 mol-% und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 6 mol-% an wiederkehrenden Einheiten

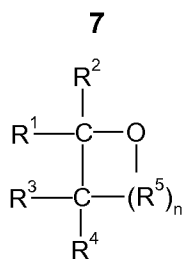
25



30

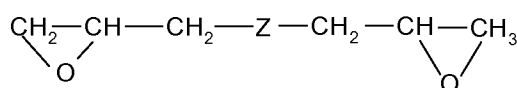
aufweisen, wobei R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁-bis C₄-Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R⁵ eine -CH₂-, -CH₂O-, eine C₁- bis C₄-Alkyl- oder C₁- bis C₄-Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel

35

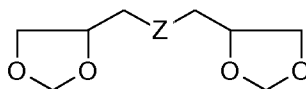


- wobei R^1 bis R^5 und n die oben genannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan (= Butandiolformal, BUFO) als cyclische Ether sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

- Ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise bifunktionellen Verbindungen, der Formel



und/oder



- wobei Z eine chemische Bindung, $-O-$, $-ORO-$ ($R=C_1-$ bis C_8 -Alkylen oder C_3- bis C_8 -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.
- Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2:1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, die an den Kettenenden überwiegend C-C-oder $-O-CH_3$ -Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

- Die erfindungsgemäßen Polymere leiten sich, bezogen auf das Polymer, zu mindestens 90 Gew.-% von Trioxan und Butandiolformal als Monomeren ab.

Dabei leiten sich die Polyoxymethylen-Copolymere, vorzugsweise ausschließlich, von Trioxan und Butandiolformal als Monomeren ab, mit einem Anteil an Butandiolformal,

bezogen auf das Polymer oder auf die Monomeren, im Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 3,5 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 3 Gew.-%.

- 5 Die Molekulargewichte des Polymeren können durch die bei der Trioxanpolymerisation üblichen Regler sowie durch die Reaktionstemperatur und –verweilzeit auf die angestrebten Werte eingestellt werden. Als Regler kommen Acetale bzw. Formale einwertiger Alkohole, die Alkohole selbst sowie die als Kettenüberträger fungierenden geringen Mengen Wasser, deren Anwesenheit sich in der Regel nie vollständig vermeiden lässt,
10 in Frage.

Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Polymer an den Kettenenden, bezogen auf das Polymer, 3 bis 6 Gew.-% Reste der allgemeinen Formel –OR auf, wobei R die Bedeutung C₁₋₆-Alkyl, vorzugsweise C₁₋₄-alkyl, hat.

- 15 Vorzugsweise werden bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Polyoxymethylen-copolymers, bezogen auf das Polymer oder die Summe aus Monomeren und Regler, 3,75 bis 4,25 Gew.-%, vorzugsweise 3,8 bis 4,2 Gew.-%, insbesondere 3,9 bis 4,1 Gew.-% Methylal oder eine äquimolare Menge eines anderen Di(C₁₋₆-alkyl)acetals als
20 Regler mitverwendet.

Besonders bevorzugt werden Methylal, z. B. im Labormaßstab, oder Butylal (n-Butylal), z. B. großtechnisch, als Regler mitverwendet.

- 25 Besonders bevorzugt wird Butylal (n-Butylal) als Regler verwendet, der den Vorteil hat, nicht toxisch zu sein, während Methylal als toxisch eingestuft wird. Die Verwendung von Butylal als Regler stellt einen weiteren Vorteil gegenüber den aus US 6,388,049 bekannten Polyoxymethylencopolymeren dar.

- 30 Vorzugsweise wird damit bei der Herstellung des Polymers Butylal als Regler eingesetzt. Bevorzugt wird Butylal, bezogen auf das Polymer, in einer Menge von 0,5 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3,5 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 2,5 Gew.-%, eingesetzt.

- 35 Zusammen mit der spezifischen Comonomermenge und dem spezifischen Molekulargewicht ergeben sich Polyoxymethylencopolymere mit besonders geeigneten mechanischen Eigenschaften, die sie als viskositätsmodifizierendes Additiv für Polyoxymethylenhomo- oder copolymere mit höherem Molekulargewicht geeignet machen, ohne dass die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Härte, in größerem Umfang
40 beeinträchtigt werden.

- Besonders bevorzugt sind damit Polyoxymethylencopolymere mit einem Anteil an Butandiolformal, bezogen auf das Polymer, im Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 3,5 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 3 Gew.-%, bei deren Herstellung Butylal als Regler in einer Menge, bezogen auf das Polymer, von 0,5 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3,5 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 2,5 Gew.-%, mitverwendet wird. Das Zahlenmittel des Polyoxymethylencopolymers beträgt dabei besonders bevorzugt 3000 bis 6000 g/mol, stärker bevorzugt 3200 bis 5000 g/mol, insbesondere 3500 bis 4100 g/mol.
- 10 Diese spezielle Kombination aus Molekulargewicht, Comonomeranteil, Comonomerauswahl, Regleranteil und Reglerauswahl führt zu besonders geeigneten mechanischen Eigenschaften, die den vorteilhaften Einsatz als viskositätsmodifizierendes Additiv für höhermolekulare Polyoxymethylenhomo- oder copolymere erlauben.
- 15 Als Initiatoren (auch als Katalysatoren bezeichnet) werden die bei der Trioxanpolymerisation üblichen kationischen Starter verwendet. Es eignen sich Protonensäuren, wie fluorierte oder chlorierte Alkyl- und Arylsulfonsäuren, z.B. Perchlorsäure, Trifluormethansulfonsäure oder Lewis-Säuren, wie z.B. Zinntetrachlorid, Arsenpentafluorid, Phosphorsäurepentafluorid und Bortrifluorid sowie deren Komplexverbindungen und
- 20 salzartige Verbindungen, z.B. Bortrifluorid-Etherate und Triphenylmethylhexafluorophosphat. Die Initiatoren (Katalysatoren) werden in Mengen von etwa 0,01 bis 1.000 ppm, vorzugsweise 0,01 bis 500 ppm und insbesondere von 0,01 bis 200 ppm eingesetzt. Im Allgemeinen empfiehlt es sich, den Initiator in verdünnter Form zuzusetzen, vorzugsweise in Konzentrationen von 0,005 bis 5 Gew.-%. Als Lösungsmittel hierfür
- 25 können inerte Verbindungen wie aliphatische, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe z.B. Cyclohexan, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Glykolether usw. verwendet werden. Besonders bevorzugt ist Triglyme (Triethylenglykoldimethylether) als Lösungsmittel sowie 1,4-Dioxan.
- 30 Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß als kationische Starter Brönsted-Säuren in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 1 ppm (vorzugsweise 0,02 bis 0,2 ppm, insbesondere 0,04 bis 0,1 ppm), bezogen auf die Summe aus Monomeren und Regler, eingesetzt. Insbesondere wird HClO_4 als kationischer Starter oder Initiator eingesetzt.
- 35 Zusätzlich zu den Initiatoren können Cokatalysatoren mitverwendet werden. Dies sind Alkohole jeglicher Art, z.B. aliphatische Alkohole mit 2 bis 20 C-Atomen, wie t-Amylalkohol, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol; aromatische Alkohole mit 2 bis 30 C-Atomen, wie Hydrochinon; halogenierte Alkohole mit 2 bis 20 C-Atomen, wie Hexafluorisopropanol; ganz besonders bevorzugt sind Glykole jeder Art,
- 40 insbesondere Diethylenglykol und Triethylenglykol; und aliphatische Dihydroxyverbindungen, insbesondere Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen wie 1,2-Ethandiol, 1,3-

Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol.

5 Monomere, Initiatoren, Cokatalysator und gegebenenfalls Regler können auf beliebige Weise vorgemischt oder auch getrennt voneinander dem Polymerisationsreaktor zugegeben werden.

10 Ferner können die Komponenten zur Stabilisierung sterische gehinderte Phenole enthalten wie in EP-A 129369 oder EP-A 128739 beschrieben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyoxymethylencopolymere der Komponente B2 erfolgt durch Polymerisation von Trioxan, Butandiolformal und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, in Gegenwart mindestens eines kationischen Starters und mindestens eines Di(C₁₋₆-alkyl)acetals als Regler.

15 Vorzugsweise wird direkt anschließend an die Polymerisation die Polymerisationsmischung deaktiviert, vorzugsweise ohne dass eine Phasenveränderung erfolgt. Die Desaktivierung der Initiatorreste (Katalysatorreste) erfolgt in der Regel durch Zugabe von Desaktivatoren (Abbruchmitteln) zur Polymerisationsschmelze. Geeignete Desaktivatoren sind z.B. Ammoniak sowie primäre, sekundäre oder tertiäre, aliphatische und
20 aromatische Amine, z.B. Trialkylamine wie Triethylamin, oder Triacetondiamin. Außerdem geeignet sind basisch reagierende Salze, wie Soda und Borax, weiterhin die Carbonate und Hydroxide der Alkali- und Erdalkalimetalle, außerdem auch Alkoholate wie Natriummethanolat. Die Desaktivatoren werden üblicherweise den Polymeren in Mengen
25 von vorzugsweise 0,01 ppmw (parts per million by weight) bis zu 2 Gew.-% zugesetzt. Weiterhin sind Alkali- bzw. Erdalkalialkyle als Desaktivatoren bevorzugt, welche 2 bis 30 C-Atome im Alkylrest aufweisen. Als besonders bevorzugte Metalle seien Li, Mg und Na genannt, wobei n-Butyllithium besonders bevorzugt ist.

30 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung können 3 bis 30 ppm, vorzugsweise 5 bis 20 ppm, insbesondere 8 bis 15 ppm, bezogen auf die Summe aus Monomeren und Regler, eines Kettenabbruchmittels mitverwendet werden. Dabei wird insbesondere Natriummethylat als Kettenabbruchmittel eingesetzt.

35 POM aus Trioxan und Butandiolformal werden in der Regel durch Polymerisation in Masse erhalten, wozu man jegliche Reaktoren mit hoher Mischwirkung verwenden kann. Die Reaktionsführung kann dabei homogen erfolgen, z.B. in einer Schmelze, oder heterogen, z.B. als Polymerisation zu einem Feststoff oder Feststoffgranulat. Geeignet sind beispielsweise Schalenreaktoren, Pflugscharmischer, Rohrreaktoren,
40 Listreaktoren, Knetter (z.B. Bussknetter), Extruder mit beispielsweise einer oder zwei

Schnecken, und Rührreaktoren, wobei die Reaktoren statische oder dynamische Mischer aufweisen können.

Die Trioxan-Polymerisation kann man gedanklich in drei Reaktionsschritte, die Initiierung, die Propagation und Transfer-Reaktionen auftrennen. Bei den Transfer-Reaktionen kann ein Kettentransfer zum Polymer, zu einer protischen Spezies wie Wasser, oder einem Transfermittel wie Butylal, erfolgen. Die Transfer-Reaktionen zu anderen Polymerketten erlauben die zufällige Verteilung der Comonomer-Einheiten entlang der Polymerketten. Diese Reaktionen treten zwischen dem Carbonium einer aktiven Kette und dem Sauerstoff einer anderen Polymerkette auf, so lange aktive Carbonium-Ionen im Reaktionsgemisch vorliegen.

Transfer-Reaktionen zu protischen Spezies wie Wasser vermindern sowohl das Molekulargewicht, wie auch die thermische Stabilität des Polymers, da instabile Hydroxyl-Endgruppen gebildet werden. Daher wird die Polymerisation unter möglichst trockenen Bedingungen durchgeführt.

Transfer-Reaktionen zu aprotischen Spezies wie Acetalen mit niedrigem Molekulargewicht reduzieren das Molekulargewicht und erzeugen stabile Ether-Endgruppen und erhöhen damit die thermische Stabilität des Polymers. Deshalb werden vorzugsweise Kettenübertragungsmittel oder Regler wie Methylal oder Butylal eingesetzt, die in der gewünschten Menge dem Monomeren-Gemisch zugefügt werden. In dem in üblichen Catamold-Massen eingesetzten POM beträgt der Butylal-Gehalt in der Regel etwa 0,35 Gew.-% und das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des POM beträgt etwa 97.000 g/mol, bei einem Verhältnis M_w/M_n von etwa 4,2.

Die POM-Polymerisation hat keinen Terminierungsschritt. Das lebende Polymer befindet sich im Gleichgewicht mit Formaldehyd-Monomer, bis eine Comonomer-Endgruppe erreicht wird, die eine stabile Endgruppe darstellt. Ein Verfahren zur Stabilisierung der Polymer-Enden ist dabei daher die Depolymerisation der instabilen Kettenenden bis nur stabile Comonomer-Endgruppen verbleiben. Dieses Verfahren wird im Schalenkreis-Prozess angewendet, bei dem die erhaltenen Polymere in der Mehrzahl von Methylal oder Butylal abgeleitete Endgruppen (z. B. $-O-(CH_2)_4-OH$) aufweisen. Die Kettenenden können auch durch Zugabe einer alkalischen Verbindung deaktiviert werden. Dieses Vorgehen wird insbesondere in kontinuierlichen Verfahren angewendet, in denen lebende Endgruppen typischerweise mit Natriummethanolat inaktiviert werden. Das erhaltene Polymer hat eine Mehrzahl von $-CH_2-O-CH_3$ -Endgruppen.

Bei einer Polymerisation in Masse, z.B. in einem Extruder, entsteht durch das aufgeschmolzene Polymer eine sog. Schmelzeabdichtung, wodurch flüchtige Bestandteile im Extruder verbleiben. Man dosiert die vorstehenden Monomere in die im Extruder vor-

handene Polymerschmelze, gemeinsam oder getrennt von den Initiatoren (Katalysatoren), bei einer bevorzugten Temperatur der Reaktionsmischung von 62 bis 114°C. Bevorzugt werden auch die Monomere (Trioxan) in geschmolzenem Zustand dosiert, z.B. bei 60 bis 120°C. Aufgrund der Exothermie des Prozesses muss üblicherweise lediglich beim Start des Verfahrens das Polymer im Extruder aufgeschmolzen werden; anschließend reicht die freiwerdende Wärmemenge aus, um das gebildete POM-Polymer aufzuschmelzen bzw. schmelzflüssig zu halten.

Die Schmelzepolymerisation erfolgt in der Regel bei 1,5 bis 500 bar und 130 bis 300°C, und die Verweilzeit der Polymerisationsmischung im Reaktor beträgt üblicherweise 0,1 bis 20 bevorzugt 0,4 bis 5 min. Vorzugsweise führt man die Polymerisation bis zu einem Umsatz über 30 %, z.B. 60 bis 90 %.

Man erhält häufig ein Roh-POM, das wie erwähnt erhebliche Anteile, beispielsweise bis zu 40 %, an nicht umgesetzten Restmonomeren enthält, insbesondere Trioxan und Formaldehyd. Dabei kann Formaldehyd im Roh-POM auch dann vorliegen, wenn nur Trioxan als Monomer eingesetzt wurde, da es als Abbauprodukt des Trioxans entstehen kann. Außerdem können auch andere Oligomere des Formaldehyds vorliegen, z.B. das tetramere Tetroxan.

Dieses Roh-POM wird bevorzugt in einer oder mehreren Stufen in bekannten Entgasungsvorrichtungen, beispielsweise in Entgasungstöpfen (Flash-Töpfen), Entgasungsextrudern mit einer oder mehreren Schnecken, Dünnschichtverdampfern, Sprühtrocknern oder anderen üblichen Entgasungsvorrichtungen, entgast. Besonders bevorzugt sind Entgasungstöpfe (Flash-Töpfe).

Bevorzugt wird die Entgasung des Roh-POM's in der Weise betrieben, dass in einem ersten Flash auf unter 6 bar absolut entgast wird, unter Erhalt eines gasförmigen Stromes und eines Flüssigkeitsstromes, der einem zweiten Flash zugeführt wird, der bei unter 2 bar absolut betrieben wird, unter Erhalt eines Brüdenstromes, der in die Monomeranlage rezykliert wird.

Beispielsweise kann bei einer zweistufigen Entgasung der Druck in der ersten Stufe bevorzugt 2 bis 18, insbesondere 2 bis 15 und besonders bevorzugt 2 bis 10 bar, und in der zweiten Stufe bevorzugt 1,05 bis 4 insbesondere 1,05 bis 3,05 und besonders bevorzugt 1,05 bis 3 bar betragen.

Das teilentgaste Polyoxymethylenhomo- oder -copolymere kann anschließend einem Extruder oder Knetter zugeführt und darin mit üblichen Zusatzstoffen und Verarbeitungshilfsmitteln (Additiven), in den für diese Stoffe üblichen Mengen versehen werden. Solche Additive sind beispielsweise Gleit- oder Entformungsmittel, Farbmittel, wie z.B.

Pigmente oder Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung, Formaldehydfänger, Polyamide, Nukleierungsmittel, Faser- und pulverförmige Füll- oder Verstärkungsmittel oder Antistatika sowie andere Zusatzstoffe oder deren Mischungen.

5

Aus dem Extruder oder Kneiter wird das Wertprodukt POM als Schmelze erhalten.

Die bevorzugte Batch-Synthese nach dem Schalenkreis-Verfahren beinhaltet die folgenden Schritte:

10

Im ersten Schritt wird ein nicht geschlossenes Reaktionsgefäß („Schale“) mit dem flüssigen Monomer/Comonomer-Gemisch befüllt. Initiator wird durch eine Pumpe, beispielsweise eine HPLC-Pumpe, bei einer Temperatur im Bereich von vorzugsweise 60 bis 100°C, besonders bevorzugt 70 bis 90°C, insbesondere 75 bis 85°C, eingetragen.

15

Ein Lösungsmittel kann mitverwendet werden, dessen Siedepunkt mehr als 100°C beträgt, und das mit den Monomeren mischbar ist.

Im zweiten Schritt wird der Initiator, vorzugsweise wässrige HClO_4 in einem Lösungsmittel, mit den Monomeren vermischt.

20

Nach einer Induktionszeit findet im dritten Schritt simultan die Polymerisation und Kristallisation statt, an deren Ende nach der homogenen Reaktion ein fester Polymer-Block vorliegt. Die Induktionszeit beträgt dabei häufig weniger als 120 Sekunden, beispielsweise 20 bis 60 Sekunden.

25

Im vierten Schritt wird das feste Roh-POM aus der Schale entnommen, mechanisch zerkleinert, und in einem Extruder weiterverarbeitet, um beispielsweise durch Depolymerisation bis zu stabilen Endgruppen zu gelangen (Entgasung). Zudem können Stabilisatoren und weitere Inhaltsstoffe zudosiert werden. Als Standard-Gemisch von Stabilisatoren kann eine Mischung aus Antioxidationsmittel, Säurefänger und Nukleiermittel angesehen werden.

30

Nach dem Entleeren des Reaktionsbehältnisses kann dieses wieder mit flüssigem Monomer gefüllt werden, um einen neuen Kreislauf zu beginnen.

35

Im Unterschied zu dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Herstellung der POM-Copolymere gemäß US 6,388,049 in vollständig geschmolzenem Zustand in Rohrreaktoren. Die Blendherstellung erfolgt in zwei in Serie geschalteten Reaktoren.

Das erhaltene Polymer kann beispielsweise zu einem groben Pulver vermahlen werden, mit einer Pufferlösung besprüht werden und sodann dem Extruder zugeführt werden. Der Puffer dient dazu, in der Schmelze verbliebene Säuren zu neutralisieren.

- 5 Um den Schalenkreis-Prozess erfolgreich durchführen zu können, sollte die Synthese schnell sein, d. h. eine kurze Induktionsperiode aufweisen. Zudem sollten die erhaltenen Oligomere schnell und vollständig verfestigt werden bei der Polymerisation und einen Polymer-Block bilden, der nicht zu stark an der Behälterwand anhaftet.
- 10 Die Herstellung des niedermolekularen POM der Komponente B2 ist besonders vorteilhaft möglich durch Verwendung einer geringen Initiator-Menge, einer hohen Regler-Menge und Verkappen der Kettenenden. Das so erhaltene POM mit niedrigem Molekulargewicht ist sowohl thermisch beständig, als auch Chemikalien-beständig und weist eine Viskosität auf, die bis zum Faktor 1000 niedriger sein kann im Vergleich zu einem
- 15 herkömmlichen POM mit hohem Molekulargewicht, wie es bislang in Catamold-Massen eingesetzt wird.

- Bei Verwendung des niedrigmolekularen POM der Komponente B2 als viskositätsmodifizierendes Additiv für POM mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 50.000 g/mol, vorzugsweise mindestens 80000 g/mol der Komponente B1
- 20 führt der Zusatz zu einem thermisch und chemisch stabilen POM-System, dessen Viskosität um einen Faktor von mindestens 10 vermindert werden kann, ohne die mechanische Stärke des hochmolekularen POM nennenswert zu beeinträchtigen.

- 25 Für den Aufbau der Komponente B1 und seine Herstellung kann auf die vorstehenden Ausführungen zur Komponente B2 verwiesen werden, mit Ausnahme des Molekulargewichts, des Verhältnisses M_w/M_n und der Mengen an Regler und kationischem Starter. Zudem muss in Komponente B1 nicht notwendigerweise (aber bevorzugt doch) das Comonomer Butandiolformal mitverwendet werden.

- 30 Besonders bevorzugt sind beide Komponenten B1 und B2 Copolymere, insbesondere mit denselben Comonomeren in denselben Comonomeranteilen.

- Das Polyoxymethylenhomo- oder -copolymer der Komponente B1 weist ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) im Bereich von 50000 bis 400000 g/mol, vorzugsweise 80000 bis 300000 g/mol, insbesondere 95000 bis 210000 g/mol auf.
- 35

- Zu seiner Herstellung werden, bezogen auf das Polymer, vorzugsweise 0,05 bis 0,7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,07 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,35 Gew.-% Butandiolformal eingesetzt. Bei Verwendung eines anderen Di(C₁₋₆-alkyl)acetals als
- 40 Regler wird eine entsprechende Äquivalentmenge des Reglers eingesetzt.

Die Menge an kationischem Starter bei der Herstellung beträgt vorzugsweise 0,05 bis 2 ppm, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 ppm.

- 5 Die erhaltenen Polyoxymethylenhomo- oder -copolymere der Komponente B1 weisen vorzugsweise ein Verhältnis M_w/M_n im Bereich von 3,5 bis 9, besonders bevorzugt 4 bis 8, insbesondere 4,2 bis 7,7 auf.

- 10 In den erfindungsgemäßen thermoplastischen Massen werden gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-% der Komponente B1 und entsprechend 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 bis 90 Gew.-% der Komponente B2 eingesetzt.

- 15 In den erfindungsgemäßen thermoplastischen Massen werden gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung 70 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 99 Gew.-%, insbesondere 90 bis 98 Gew.-% der Komponente B1 und entsprechend 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% der Komponente B2 eingesetzt.

20

- Die Herstellung der thermoplastischen Massen erfolgt durch getrennte Herstellung der Komponenten B1 und B2 und nachfolgendes Vermischen beider Komponenten. Das Vermischen kann dabei in beliebigen geeigneten Apparaturen, wie Knetern oder Extrudern erfolgen. Dabei können zunächst teilchenförmige Komponenten B1 und B2 als
25 Feststoff mechanisch vorvermischt werden und nachfolgend zusammen aufgeschmolzen werden. Es ist auch möglich, Komponente B1 in einem Extruder aufzuschmelzen und Komponente B2 dieser Schmelze zuzusetzen. Das Vermischen erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 220 °C, insbesondere 180 bis 200 °C unter einem Druck im Bereich von 0,5 bis 5 bar, insbesondere 0,8 bis 2 bar.

30

- Beim Vermischen der Komponenten B1 und B2 unter den vorstehend angegebenen Bedingungen kann neben dem mechanischen Vermischen auch eine chemische Reaktion beider Komponenten auftreten, insbesondere eine Transacetalisierung. Daher müssen nach dem Vermischen die Komponenten B1 und B2 nicht mehr in der ursprünglichen Form in der Mischung vorliegen, sondern können teilweise oder ganz zu
35 einem einheitlichen, bzw. geänderten Produkt umgesetzt worden sein. Setzt man als Komponente B1 ein Homopolymer ein, so kann sich nach Zusatz der Komponente B2 und deren Umsetzung ein einheitliches oder geändertes Copolymer ergeben.

- 40 Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von fließfähigen Polyoxymethylencopolymeren durch getrennte Herstellung der Komponenten B1 und B2,

wie sie vorstehend definiert sind, durch jeweils Polymerisation von Trioxan und (bei B1 gegebenenfalls) Comonomeren in Gegenwart mindestens eines kationischen Starters und mindestens eines Di(C₁₋₆-alkyl)acetals als Regler und nachfolgendes Vermischen der Komponenten B1 und B2 bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 220 °C unter einem Druck im Bereich von 0,5 bis 5 bar und die so erhältlichen Polyoxymethylen-
5 homo- oder -copolymere.

Die thermoplastischen Massen werden erfindungsgemäß bevorzugt zur Herstellung von Formmassen eingesetzt, die der Herstellung anorganischer Formkörper dienen.
10 Hierzu werden die thermoplastischen Massen mit sinterbarem pulverförmigem anorganischem Material gefüllt. Entsprechende gefüllte thermoplastische Massen sind an sich aus dem Stand der Technik bekannt, unter Einsatz abweichender Polyoxymethylenhomo- oder -copolymere, bzw. nur unter Einsatz der Komponente B2 in der thermoplastischen Masse. Für eine Beschreibung der entsprechenden Formmassen kann
15 beispielsweise auf die EP-A-0 444 475, EP-A-0 446 708 oder EP-A-0 853 995 verwiesen werden.

Eine entsprechende erfindungsgemäße Formmasse für die Herstellung anorganischer Formkörper enthält, bezogen auf das Gesamtvolumen der Formmasse,
20

- 20 bis 70 Vol.-% eines sinterbaren pulverförmigen anorganischen Materials, ausgewählt aus Metallen, Metalllegierungen, Metallcarbonylen, Metalloxiden, Metallcarbiden, Metallnitriden oder Gemischen davon, als Komponente A,
- 25 - 30 bis 80 Vol.-% einer thermoplastischen Masse, wie sie vorstehend beschrieben ist, oder nach dem vorstehenden Verfahren erhältlich, als Komponente B,
- 0 bis 5 Vol.-% eines Gleit- und/oder Dispergierhilfsmittels als Komponente C,
- 30 wobei das Gesamtvolumen der Komponenten A bis C 100 Vol.-% ergibt.

Bei Einsatz eines pulverförmigen Metalls oder einer pulverförmigen Metalllegierung oder deren Mischungen liegen in den Formmassen vorzugsweise 40 bis 65 Vol.-%, besonders bevorzugt 45 bis 60 Vol.-% der Komponente A vor.
35

Als Metalle, die in Pulverform enthalten sein können, seien beispielsweise Eisen, Kobalt, Nickel und Silizium genannt. Legierungen sind beispielsweise Leichtmetalllegierungen auf der Basis von Aluminium und Titan sowie Legierungen mit Kupfer oder Bronze. Es kommen auch Hartmetalle, wie Wolframcarbid, Borcarbid oder Titannitrid in
40 Kombination mit Metallen wie Kobalt und Nickel in Betracht. Letztere können insbe-

sondere bei der Herstellung von metallgebundenen Hartschneidwerkzeugen (sogenannten Cermets) eingesetzt werden.

Bei der Verwendung von Metallcarbonylen werden entsprechende Mengen eingesetzt.

5

Beim Einsatz von Metalloxiden, Metallcarbiden, Metallnitriden oder Gemischen davon werden vorzugsweise 20 bis 50 Vol.-%, besonders bevorzugt 25 bis 45 Vol.-%, insbesondere 30 bis 40 Vol.-% des jeweiligen pulverförmigen anorganischen Materials eingesetzt.

10

Geeignete Metalloxide sind solche, die mit Wasserstoff reduzierbar und sinterfähig sind, so dass aus ihnen durch Erhitzen unter Wasserstoffatmosphäre bzw. in Gegenwart von Wasserstoff Metallformkörper herstellbar sind. Beispiele von Metallen, deren Oxide verwendet werden können, finden sich in den Gruppen VIB, VIII, IB, IIB, IVA des Periodensystems. Beispiele geeigneter Metalloxide sind Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 , NiO , CoO , Co_3O_4 , CuO , Cu_2O , Ag_2O , WO_3 , MoO_3 , SnO , SnO_2 , CdO , PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 , Cr_2O_3 . Bevorzugt werden die niederen Oxide eingesetzt, wie Cu_2O anstelle von CuO und PbO anstelle von PbO_2 , da die höheren Oxide Oxidationsmittel darstellen, die unter bestimmten Bedingungen beispielsweise mit organischen Bindemitteln reagieren können.

15

20

Die Oxide können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden. So können beispielsweise Reineisenformkörper oder Reinkupferformkörper erhalten werden. Beim Einsatz von Gemischen der Oxide sind beispielsweise Legierungen und dotierte Metalle zugänglich. Beispielsweise werden aus Eisenoxid/Nickeloxid/Molybdänoxid-Gemischen Stahlteile und aus Kupferoxid/Zinnoxid-Gemischen, die noch Zink-, Nickel- oder Bleioxid enthalten können, Bronzen hergestellt. Besonders bevorzugte Metalloxide sind Eisenoxid, Nickeloxid und/oder Molybdänoxid.

25

30

Die erfindungsgemäß verwendeten Metalloxide mit einer Teilchengröße von maximal 50 μm , bevorzugt maximal 30 μm , besonders bevorzugt maximal 10 μm , insbesondere maximal 5 μm , lassen sich nach unterschiedlichen Verfahren, vorzugsweise durch chemische Umsetzungen herstellen. Aus Lösungen von Metallsalzen können beispielsweise die Hydroxide, Oxidhydrate, Carbonate oder Oxalate gefällt werden, wobei die Teilchen gegebenenfalls in Gegenwart von Dispergatoren sehr feinteilig anfallen. Die Niederschläge werden abgetrennt und durch Waschen auf eine möglichst hohe Reinheit gebracht. Durch Erhitzen werden die gefällten Teilchen getrocknet und bei erhöhten Temperaturen zu den Metalloxiden umgesetzt.

35

40

Es ist auch möglich, direkt in einem Schritt zu sehr feinteiligen Metalloxiden zu kommen. So werden beispielsweise durch Verbrennen von Eisenpentacarbonyl mit Sauerstoff extrem feine, kugelförmige Eisenoxidteilchen mit spezifischen Oberflächen von bis zu 200 m^2/g erhalten.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Metalloxide bzw. mindestens 65 Vol.-% des Pulvers weisen vorzugsweise eine BET-Oberfläche von mindestens 5, vorzugsweise mindestens 7 m²/g auf.

5

Neben den mit Wasserstoff reduzierbaren Metalloxiden können auch weitere beim Sintern nicht reduzierbare Metallverbindungen, wie nicht mit Wasserstoff reduzierbare Metalloxide, Metallcarbide oder Metallnitride vorliegen. Beispiele für Oxide sind dabei ZrO₂, Al₂O₃ und TiO₂. Beispiele für Carbide sind SiC, WC oder TiC. Ein Beispiel eines Nitrids ist TiN.

10

Bei Einsatz sinterbarer anorganischer nichtmetallischer Pulver als Komponente A beträgt der Anteil vorzugsweise 40 bis 65 Vol.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Vol.-%.

15

Bevorzugte Pulver dieser Art sind oxidische Keramikpulver, wie Al₂O₃, ZrO₂ und Y₂O₃, auch nichtoxidische Keramikpulver, wie SiC, Si₃N₄, TiB und AlN, die einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden können. Für diese Pulver beträgt die mittlere Korngröße vorzugsweise 0,1 bis 50 µm, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 µm, insbesondere 0,2 bis 10 µm.

20

Die entsprechenden sinterbaren pulverförmigen anorganischen Materialien können auch wie in EP-A-1 717 539 und DE-T1-100 84 853 beschrieben hergestellt werden.

25

Sphärische Metallpartikel können nach chemischen Verfahren oder durch Verdüsung mit Inertgasen hergestellt werden.

30

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weisen mindestens 65 Vol.-% der Komponente A eine Teilchengröße von maximal 5 µm, bevorzugt maximal 1,5 µm, insbesondere maximal 0,5 µm und der Rest der Komponente A eine Teilchengröße von maximal 10 µm, bevorzugt maximal 3 µm, insbesondere maximal 1 µm auf.

35

Die erfindungsgemäßen Formmassen können 0 bis 5 Vol.-% eines Gleit- und/oder Dispergierhilfsmittels als Komponente C enthalten. Bei Mitverwendung der Komponente C beträgt ihr Anteil vorzugsweise 0,2 bis 5 Vol.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Vol.-%.

40

Beispiele geeigneter Dispergierhilfsmittel sind oligomere Polyethylenoxide mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 1000, vorzugsweise 200 bis 600, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Fettalkohole, Fettalkoholsulfonate und Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Vorteilhafterweise enthält die Komponente A auf der Oberfläche das oder die Dispergierhilfsmittel C. Für die Dispergierung von Metalloxidteilchen sind besonders alkoxylierte Fettalkohole oder alkoxylierte Fettsäureamide geeignet.

Geeignete Gleitmittel sind beispielsweise Poly-1,3-dioxepan-O-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Poly-1,3-dioxolan-O-CH₂-O-CH₂-CH₂- oder deren Mischungen, vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Bindemittels B. Poly-1,3-dioxepan wird wegen seiner schnellen Depolymerisation unter sauren Bedingungen besonders bevorzugt.

Poly-1,3-dioxepan, auch als Polybutandiolformal oder PolyBUFO bezeichnet, und Poly-1,3-dioxolan können nach analogen Verfahren wie die Polyoxymethylenhomo- bzw. – copolymerisate hergestellt werden, so dass sich hier nähere Angaben erübrigen. Das Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) liegt allgemein im Bereich von 10.000 bis 150.000, bevorzugt (im Falle von Poly-1,3-dioxepan) im Bereich von 15.000 bis 50.000, besonders bevorzugt (im Falle von Poly-1,3-dioxepan) im Bereich von 18.000 bis 35.000 und bevorzugt (im Falle von Poly-1,3-dioxolan) 30.000 bis 120.000, besonders bevorzugt (im Falle von Poly-1,3-dioxolan) 40.000 bis 110.000.

Es kann ferner für eine weitere Beschreibung auf WO 2008/006776 verwiesen werden, dort Komponente B₃).

Unter den Bedingungen der Compoundierung oder Spritzgussverarbeitung tritt zwischen den Polyoxymethylenpolymerisaten B und C praktisch keine Umacetalisierung ein, d. h. es findet praktisch kein Austausch von Comonomereinheiten statt.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Formmassen auch übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten, die die rheologischen Eigenschaften der Mischungen bei der Verformung günstig beeinflussen. Besonders geeignet sind Verarbeitungsstabilisatoren.

Die Herstellung der Formmassen erfolgt durch Aufschmelzen der Komponente B bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 220 °C unter Erhalt eines Schmelzestroms und Zudosieren der Komponenten A und gegebenenfalls C zum Schmelzestrom der Komponente B. Dabei kann die Herstellung der Formmassen in üblichen Mischvorrichtungen, wie Knetern, Mühlen oder Extrudern erfolgen. Bei der Abmischung auf Extrudern kann die Mischung extrudiert und granuliert werden. Eine besonders bevorzugte Vorrichtung zur Dosierung der Komponente A enthält als wesentliches Element eine in einem heizbaren Metallzylinder befindliche Förderschnecke, die die Komponente A in die Schmelze der Komponente B fördert.

Die Formmassen sind zur Herstellung von metallischen oder keramischen Formkörpern geeignet. Die Herstellung erfolgt durch Spritzgießen oder Extrudieren der Form-

massen zu einem Grünkörper, nachfolgendes Entbindern des Grünkörpers unter Erhalt eines Braunkörpers und anschließendes Sintern des Braunkörpers.

5 Dabei kann das Entbindern durch Behandeln der Grünkörper mit einer gasförmigen säurehaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 180 °C von 0,1 bis 24 Stunden erfolgen.

10 Die Herstellung der metallischen oder keramischen Formkörper erfolgt dabei nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in EP-A-0 444 475, EP-A-0 446 708 und EP-A-0 853 995 beschrieben sind. Ergänzend kann auch auf die in EP-A-1 717 539 und DE-T1-100 84 853 beschriebenen Verfahren verwiesen werden.

15 Gegenüber bekannten Formmassen zeigen sich die erfindungsgemäßen Formmassen durch eine verbesserte Fließfähigkeit unter Beibehalt der vorteilhaften mechanischen Eigenschaften, wie Festigkeit, Härte und Steifigkeit nach dem Erkalten aus.

20 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Herstellung der POM-Oligomere (Komponente B2)

25 Die Polymerisation im Labor-Maßstab wurde in einem Verfahren ausgeführt, das den Schalenkreis-Prozess widerspiegelt. Die Monomere und der Regler wurden in offenen Eisen- oder Aluminium-Reaktoren unter magnetischem Rühren auf 80°C erwärmt. Dabei war das Gemisch eine transparente Flüssigkeit. Zu einem Zeitpunkt $t = 0$ wurde eine Initiator-Lösung eingespritzt, die aus HClO_4 in Triglyme bestand, mit einer Protonen-Konzentration von typischerweise 5 ppm relativ zu den Monomeren, bzw. entsprechend niedriger für das niedermolekulare POM. Bei einer erfolgreichen Polymerisation wurde das Gemisch in kurzer Zeit trüb (Induktionsperiode typischerweise im Bereich von wenigen Sekunden bis einer Minute) und das Polymer fiel aus.

35 Nachbehandlung und Bestimmung des Gewichtsverlusts

40 Der erhaltene Polymer-Block wurde dann zu einem Pulver vermahlen und eine Stunde in einer Extraktionslösung aus Methanol, Wasser und Natriumcarbonat unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Polymer abfiltriert und mit einer Waschlösung von wässrigem Natriumcarbonat gewaschen. Das Pulver wurde sodann getrocknet, und der Gewichtsverlust wurde bestimmt. Dieses Verfahren gibt einen Hinweis auf die

Polymerisationsausbeute, da verbleibende Monomere oder niedrigstmolekulare Oligomere in diesem Schritt extrahiert werden. Die lebenden Zentren der rohen Polymerketten wie auch verbliebene Säurezentren werden teilweise extrahiert oder neutralisiert. Es sollten alle Kationen neutralisiert werden, um ein Polymer zu erhalten, das für die weitere Untersuchung oder Weiterverarbeitung stabil genug ist. Säurereste würden anderenfalls das Gleichgewicht in Richtung auf Formaldehyd verschieben und die thermische Stabilität beeinträchtigen.

Untersuchung der thermischen Stabilität

Wenige Gramm des extrahierten und getrockneten Polymers wurden auf 220°C unter einer Stickstoff-Atmosphäre erhitzt. Nach vier Stunden wurde der Gewichtsverlust des Polymers bestimmt. Das Ergebnis gibt an, wie viele instabile Endgruppen im Polymer enthalten sind, beeinflusst durch die Menge und die Verteilung der Comonomeren entlang der Polymerkette, wie auch durch die Menge an Regler.

Thermostabilität

GV N₂: Der Gewichtsverlust (GV) in Prozent einer Probe aus 1,2 g Granulat bei 2-stündigem Erhitzen auf 222 °C unter Stickstoff.

Zu Beginn der Bestimmung von GV wurde die dafür verwendete Waage justiert. In einem Doppelmantelgefäß, bestehend aus zwei ineinander gestellten Reagenzgläsern (normales Reagenzglas, 100 x 10 mm; speziell angefertigtes, dickwandiges Reagenzglas 100 x 12,5 mm) wurde die Probe mit einer Genauigkeit von 0,1 mg eingewogen.

An dem oberen Wulst des äußeren Glases wurde ein etwa 400 mm langer dünner Kupferdraht befestigt. Mit diesem wurden die Doppelmantelgefäße in eine spezielle Apparatur eingehängt (siehe Fig. 9 sowie die diesbezügliche Figurenbeschreibung in WO 2006/074997). Bei der GV-Bestimmung unter Stickstoff geschah dies zur Anpassung der speziellen Atmosphäre für 15 min in der oberen Apparaturhälfte, also ohne Temperaturerhöhung. Anschließend wurden die Reagenzgläser auf den Boden abgesenkt und dort für 2 h bei 222 °C belassen. Der Stickstoffstrom betrug 15 l/h und wurde bei jedem einzelnen Reagenzglas mit Hilfe eines Rotas kontrolliert.

Nach Ablauf von 2 h wurden die Doppelmantelgefäße mit Hilfe des Kupferdrahtes aus der Apparatur geholt und für 20 bis 25 min an der Luft abgekühlt. Dann wurde auf der Waage zurückgewogen und GV gemäß

$$GV [\%] = (\text{Verlust} \times 100 / \text{Einwaage})$$

berechnet.

5 Molmassenbestimmung

Die Molmassenbestimmung der Polymere erfolgte durch Größenausschlusschromatographie in einer SEC-Apparatur. Diese SEC-Apparatur bestand aus folgender Trennsäulenkombination: eine Vorsäule der Länge 5 cm und des Durchmessers 7,5 mm, eine zweite lineare Säule der Länge 30 cm und des Durchmessers 7,5 mm. Trennmaterial war in beiden Säulen PL-HFIP-Gel der Firma Polymer Laboratories. Als Detektor wurde ein Differentialrefraktometer der Firma Agilent G1362 A verwendet. Eine Mischung aus Hexafluoroisopropanol mit 0,05 % Trifluoressigsäure-Kaliumsalz diente als Eluent. Die Durchflussgeschwindigkeit betrug 0,5 ml/min bei einer Säulentemperatur von 40 °C. 60 Mikroliter einer Lösung der Konzentration 1,5 g Probe pro 1 Liter Eluent wurden injiziert. Diese Probenlösung wurde zuvor über Millipor Millex GF (Porenweite 0,2 Mikrometer) filtriert. Die Kalibrierung erfolgte mit eng verteilten PMMA-Standards der Firma PSS (Mainz, DE) mit Molekulargewichten von $M = 505$ bis 2.740.000 g/mol.

Umsetzungen mit Butylal als Regler

Die nach dem Schalenkreis-Prozess hergestellten, handelsüblichen POM, die von der BASF SE unter der Marke Ultraform® vertrieben werden und die der Komponente B1 entsprechen, sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Name	Butylal-Gehalt [Gew.-%]	Mn [x.10 ³ g/mol]	Mw [x.10 ³ g/mol]	Mw/Mn	MFI [cm ³ /10 min]
H2320	0.1	27	209	7.7	2.1 – 2.4
N2320	0.17	26	154	5.9	7.3 – 7.7
S2320	0.2	25	135	5.4	9 – 12
W2320	0.25	22	109	5.0	23 – 25
Z2320	0.35	23	97	4.2	42 - 43

Das für das eingangs beschriebene Catamold-Verfahren eingesetzte POM entspricht dem Ultraform®Z2320, das mit einem Butylal-Gehalt von 0,35 Gew.-% hergestellt wird.

- Zur Verminderung des Molekulargewichts wurde nachfolgend der Anteil an Butylal erhöht. Der Anteil an Butandiol-Comonomer betrug jeweils unverändert 2,7 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Die Initiator-Konzentration betrug 0,05 ppm, bezogen auf die Monomere.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

10 Tabelle 2

Bsp.	Butylal Gew.-%	Induktionszeit	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Mw/Mn [-]	Extraktion [%]	Thermische Stabilität Stab. [%]
1	3	8	6080	15800	2.4	7.23	4.5
2	4	7	5350	12700	2.4	3.56	4.3
3	4.5	9	4700	11000	2.4	1.8	3.8

Rheologie-Untersuchungen

- 15 Rheologie-Untersuchungen wurden an dem erfindungsgemäßen POM gemäß Beispiel in Tabelle 2 durchgeführt. Dazu wurde ein Platten-Platten-Rheometer bei 190°C herangezogen, und die dynamische Viskosität als Funktion der Scher-Rate wurde bestimmt.
- 20 Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Probe/Bsp.	Mw [x.10 ³ g/mol]	Erste Messung		Nach Neustart	Nach Neustart/erste Messung (%)
		H ₀ [*] [Pa-s]	h ₀ [*] (@ w~10 rad/s) [Pa-s]	h ₀ [*] (@ w~10 rad/s) [Pa-s]	
1	15.8	0.3	0.2	0.2	-16.6
2	12.7	0.11	0.12	0.12	-1.6
3	11	0.11	0.11	0.11	0.8

- 25 Die erfindungsgemäßen Oligomere haben eine sehr niedrige Schmelzviskosität.

Extrusion von POM-Blends

- Blends aus Ultraform® Z2320 Komponente B1 mit unterschiedlichen Anteilen niedermolekularer POM-Oligomere aus Tabelle 2 wurden für zwei Minuten bei 190°C in einem Midi-Extruder extrudiert. Die Blends wurden ebenfalls den vorstehenden Rheologie-Messungen unterzogen sowie einer DSC-Messung (Differential Scanning Calorimetry). Die erhaltenen Blend-Eigenschaften, sind in der nachstehenden Tabelle 4 zusammengefasst.

10 Tabelle 4

	Hochmolekulares POM B1		Oligomere B2			Blend-Eigenschaften
Bsp.	Grade	Mw [kg/mol]	Bsp.	Mw [g/mol]	[Gew.-%]	Viskosität bei 10 rad/s
REF	Z2320-0035	86	-	-	-	100.7
4	Z2320-0035	86	2	12700	83	1.4
5					70	5.4
6					60	12.2
7					50	24.6
8			3	11000	83	1.3
9					70	4.9
10					60	10
11					50	23.2
REF	S2320-003	130	-	-	-	884.2
12	S2320-003	130	3	11000	83	4
13					70	12.6
14					60	10.2
15					50	87.1
REF	H4320-006	208	-	-	-	4473.3
16	H4320-006	208	3	11000	83	17.2
17					70	63.4
18					60	212
19					50	552.6

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass unter Einsatz der Komponente B2 die Viskositätsveränderung nach dem Neustart deutlich geringer ausfällt als für die Vergleichs-

massen. Damit ist der erfindungsgemäße POM-Blend unter Einsatz des niedermolekularen POM deutlich stabiler als die Vergleichsblends.

5 Damit sind die niedermolekularen POM der Komponente B2 besonders vorteilhaft einsetzbar als viskositätsmodifizierendes Additiv für Polyoxymethylenhomo- oder –copolymere mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 50.000 g/mol der Komponente B1.

10 Die niedermolekularen POM der Komponente B2 sind chemisch und mechanisch stabil und vermindern weder die Gesamtfestigkeit, noch die Gesamtmechanik beim Vermischen mit hochmolekularem POM der Komponente B1. Dabei kann die Viskosität des hochmolekularen POM stark vermindert werden, wobei der Effekt bei mehreren Schmelzdurchläufen erhalten bleibt.

15 Es dampft kein Formaldehyd ab, der POM-Blend bleibt ein Festkörper, und daher kann das klassische Catamold-Herstellungsverfahren auch mit den POM-Blends durchgeführt werden.

20 Diese Vorteile werden bei Einsatz noch niedrigeremolekularer Verbindungen, beispielsweise POM-Dimethylether wie $\text{Me-O-(CH}_2\text{O)}_4\text{-Me}$ nicht erreicht. Nur der spezifische Einsatz des erfindungsgemäßen POM führt zu den genannten Vorteilen.

25 In einem weiteren Experiment wurden in Beispiel 11 Blends aus Ultraform® Z2320 mit niedermolekularem POM-Oligomer aus Beispiel 3 im Gewichtsverhältnis 50 : 50 in einem Miniextruder vermischt. Dabei wurden 3 Proben für eine Minute, 2 Minuten, bzw. 5 Minuten vermischt.

Anschließend wurde durch Größenausschlusschromatographie jeweils ein Molekulargewichtsprofil für den durchmischten Blend aufgezeichnet.

30 Die beigefügte Figur 1 zeigt die Abhängigkeit des Detektorsignals der Größenausschlusschromatographie (SEC) in willkürlichen Einheiten, aufgetragen gegenüber dem Molekulargewicht in g/mol. Die durchgehende Linie zeigt die Molekulargewichtsverteilung für ein Vermischen für eine Minute, die Dreiecke zeigen die Molekulargewichtsverteilung nach einem Vermischen für 2 Minuten, und die Kreise zeigen die Molekulargewichtsverteilung für eine Mischzeit von 5 Minuten.

40 Es zeigte sich, dass die Molekulargewichtsverteilung bei den drei Mischzeiten gleichbleibt, was auf eine Stabilität des Polymerblends hindeutet. Ferner bleibt die bimodale Molekulargewichtsverteilung erhalten, die aus den Blendpolymeren resultiert. Es kommt damit nicht zu einem Molekulargewichtsausgleich durch Transacetalisierung.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass bei den POM-Blends die bimodale Molekulargewichtsverteilung auch nach thermischer Belastung erhalten bleibt und die Scherviskosität stark abnimmt, so dass sich die Verarbeitungseigenschaften deutlich verbessern. Durch die verbesserte Fließfähigkeit können insbesondere im Spritzguss auch lange Fließwege und dünne Wandstärken toleriert werden, ohne dass sich das Ergebnis verschlechtert.

Im Unterschied zu anderen Fließverbesserern kommt es beim Zusatz der POM-Oligomere nicht zu einer Phasentrennung unter Scherung und damit auch nicht zu einem Ausschwitzen des Fließverbesserers, das wiederum Werkzeugbeläge zur Folge hätte.

Durch die Kombination von niedermolekularem POM mit hochmolekularem POM sind die Formmassen nicht spröde, weisen aber dennoch eine hohe Festigkeit auf.

Durch die Stabilität in der Schmelze eignen sich die POM-Blends in vorteilhafter Weise für den Metall- oder Keramik-Pulver-Spritzguss nach dem Catamold®-Verfahren. In diesem Verfahren sind die POM-Formmassen einem dreifachen Aufschmelzen und Scheren unterworfen: Beim Vermischen der beiden Polymerkomponenten, beim Eintrag des Metall- oder Keramik-Pulvers und schließlich beim Spritzgießen. Bei einer Zurückführung und Wiederverwendung von Teilen der spritzgegossenen Körper, beispielsweise der Angüsse, kommt es zu einer weiteren thermischen Belastung. Hier zeigen sich die genannten Vorteile der erfindungsgemäßen POM-Systeme.

25

Fließverhalten von mit Metallpulver gefüllten POM-Blends

60 Vol.-% Edelstahl-Metallpulver (stainless steel 17-4PH mit typischer Pulverteilchengrößenverteilung $D_{10} < 3 \mu\text{m}$, $D_{50} < 8 \mu\text{m}$, $D_{90} < 21 \mu\text{m}$) wurden in einen Blend aus niedermolekularer POM-Komponente B2 gemäß Beispiel 3 und hochmolekularer POM-Komponente B1 Z2320-003 unter Verwendung eines Kneters eingearbeitet. Durch Spritzgießen wurden Fließspiralen hergestellt, um das Fließverhalten der Metallpulvergefüllten POM-Blends zu untersuchen. Abbildungen der erhaltenen Spiralen sind in Figur 2 dargestellt.

35

Dabei zeigen die Spiralen in Figur 2 von links nach rechts in der ersten Reihe 100 % POM aus Beispiel 3 (Spirallänge > 100 cm); 90 % POM aus Beispiel 3 + 10 % Z2320-003 (Spirallänge etwa 70 cm); 80 % POM aus Beispiel 3 + 20 % Z2320-003 (Spirallänge etwa 62 cm).

40

Die mittlere Reihe zeigt von links nach rechts 70 % POM aus Beispiel 3 + 30 % Z2320-003 (Spirallänge etwa 48 cm); 60 % POM aus Beispiel 3 + 40 % Z2320-003 (Spirallänge etwa 42 cm); 50 % POM aus Beispiel 3 + 50 % Z2320-003 (Spirallänge 34 cm).

- 5 Die letzte Reihe zeigt von links nach rechts ausschließlich Z2320-003 (Spirallänge etwa 19 cm); Z2320-003 + üblicher Fließverbesserer (Spirallänge 24 cm).

Mit Zunahme der Konzentration an niedermolekularem POM zeigt sich ein klarer Anstieg der Fließspiralenlänge.

10

Die Verwendung des niedermolekularen POM erlaubt die Herstellung von Metall-Bindemitteln mit sehr gutem Fließverhalten (hohem Fluss). Zudem erlaubt es auch den Einsatz höherer Konzentrationen an Metallpulver. Es sind unterschiedliche Metallpulver-Bindemittel-Systeme hergestellt und untersucht worden. Tabelle 5 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Als hochmolekulare POM-Komponente B1 wurde wieder Z 2320-003 eingesetzt (100 bzw. 60, 50, 40 Gew.-%, bezogen auf das POM-Bindemittel).

15

Tabelle 5

Beispiel	Gehalt an niedermolekularem POM (Beispiel 3) (Gew.-%)	Metallpulvergehalt (Vol.-%)	PolyBUFO-Gehalt (Gew.-%)	MFI (g/10min)	Fließspirale (cm)
REF	0	60	1,78		26
K84189	40	60	0,83	1429	36
K84188	50	60	0,83	1892	39
K84184		60	0,83	2625	40
K83634		66	0,58	598	22
K83829	60	63	0,80	1576	38
K83777		66	0,58	344	15
K83927			0,58	925	24
K83539			1,85	1048	23
K83255		69	1,86	555	12

20

PolyBUFO: Polybutandiolformal mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) von 18.000 bis 35.000; Gehalt bezogen auf das gesamte POM-Bindemittel.

25

Die Möglichkeit, erfindungsgemäß die Metallpulverbeladung der POM-Bindemittel zu erhöhen, führt zu verbesserten Toleranzbereichen in den letztendlich erhaltenen Metallformkörpern, da weniger organisches Bindemittel vor dem Sintern weggebrannt werden muss.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Masse, enthaltend
 - 5 10 bis 90 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder -copolymers mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) im Bereich von 50.000 bis 400.000 g/mol als Komponente B1 und
 - 10 10 bis 90 Gew.-% eines Polyoxymethylencopolymers mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) im Bereich von 5.000 bis 15.000 g/mol, das sich, bezogen auf das Polymer, zu mindestens 90 Gew.-% von Trioxan und Butandiolformal als Monomeren ableitet, mit einem Anteil an Butandiolformal, bezogen auf das Polymer, im Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 3,5 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 3 Gew.-% als Komponente B2.
 - 15 2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) der Komponente B2 6.000 bis 9.000 g/mol, vorzugsweise 6.500 bis 8.000 g/mol, insbesondere 7.000 bis 7.500 g/mol und der Komponente B1 70.000 bis 300.000 g/mol, vorzugsweise 95.000 bis 210.000 g/mol beträgt.
 - 20 3. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) der Komponente B2 3.000 bis 6.000 g/mol, vorzugsweise 3.200 bis 5.000 g/mol, insbesondere 3.500 bis 4.100 g/mol beträgt.
 - 25 4. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis M_w/M_n der Komponente B2 im Bereich von 1,5 bis 3,0, vorzugsweise 1,5 bis 2,45 liegt.
 - 30 5. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Komponente B1, bezogen auf das Polymer, zu mindestens 90 Gew.-% von Trioxan und gegebenenfalls Butandiolformal als Monomeren ableiten, vorzugsweise von Trioxan und Butandiolformal als Monomeren, mit einem Anteil an Butandiolformal, bezogen auf das Polymer, im Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 3,5 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 3 Gew.-%.
 - 35

6. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung des Polymers der Komponente B2, bezogen auf das Polymer, 3,75 bis 4,25 Gew.-%, vorzugsweise 3,8 bis 4,2 Gew.-%, insbesondere 3,9 bis 4,1 Gew.-% Methylal oder eine äquimolare Menge eines anderen Di(C₁₋₆-alkyl)acetals als Regler mitverwendet werden.
7. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 durch getrennte Herstellung der Komponenten B1 und B2 durch jeweils Polymerisation von Trioxan und gegebenenfalls Comonomeren in Gegenwart mindestens eines kationischen Starters und mindestens eines Di(C₁₋₆-alkyl)acetals als Regler und nachfolgendes Vermischen der Komponenten B1 und B2.
8. Verfahren zur Herstellung von fließfähigen Polyoxymethylencopolymeren durch getrennte Herstellung der Komponenten B1 und B2, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert sind, durch jeweils Polymerisation von Trioxan und gegebenenfalls Comonomeren in Gegenwart mindestens eines kationischen Starters und mindestens eines Di(C₁₋₆-alkyl)acetals als Regler und nachfolgendes Vermischen der Komponenten B1 und B2 bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 220 °C unter einem Druck im Bereich von 0,5 bis 5 bar.
9. Formmasse für die Herstellung anorganischer Formkörper, enthaltend, bezogen auf das Gesamtvolumen der Formmasse,
- 20 bis 70 Vol.-% eines sinterbaren pulverförmigen anorganischen Materials, ausgewählt aus Metallen, Metalllegierungen, Metallcarbonylen, Metalloxiden, Metallcarbiden, Metallnitriden oder Gemischen davon, als Komponente A,
- 30 bis 80 Vol.-% einer thermoplastischen Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder erhältlich nach dem Verfahren des Anspruchs 8, als Komponente B,
- 0 bis 5 Vol.-% eines Gleit- und/oder Dispergierhilfsmittels als Komponente C,
- wobei das Gesamtvolumen der Komponenten A bis C 100 Vol.-% ergibt.
10. Formmasse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 65 Vol.-% der Komponente A eine Teilchengröße von maximal 5 µm und der Rest der Komponente A eine Teilchengröße von maximal 10 µm aufweisen.

11. Verfahren zur Herstellung einer Formmasse nach Anspruch 9 oder 10 durch Aufschmelzen der Komponente B bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 220 °C unter Erhalt eines Schmelzstromes und Zudosieren der Komponenten A und gegebenenfalls C zum Schmelzstrom der Komponente B.
5
12. Verwendung der Formmasse nach Anspruch 9 oder 10 zur Herstellung von metallischen oder keramischen Formkörpern.
13. Verfahren zur Herstellung von metallischen oder keramischen Formkörpern durch Spritzgießen oder Extrudieren einer Formmasse nach Anspruch 9 oder 10 zu einem Grünkörper, nachfolgendes Entbindern des Grünkörpers unter Erhalt eines Braunkörpers und anschließendes Sintern des Braunkörpers.
10
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Entbindern durch Behandeln des Grünkörpers mit einer gasförmigen säurehaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 180 °C für 0,1 bis 24 Stunden erfolgt.
15
15. Formkörper, hergestellt aus Formmassen nach Anspruch 8 oder 9 oder erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14.
20
16. Fließfähige Polyoxymethylencopolymere, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 8.

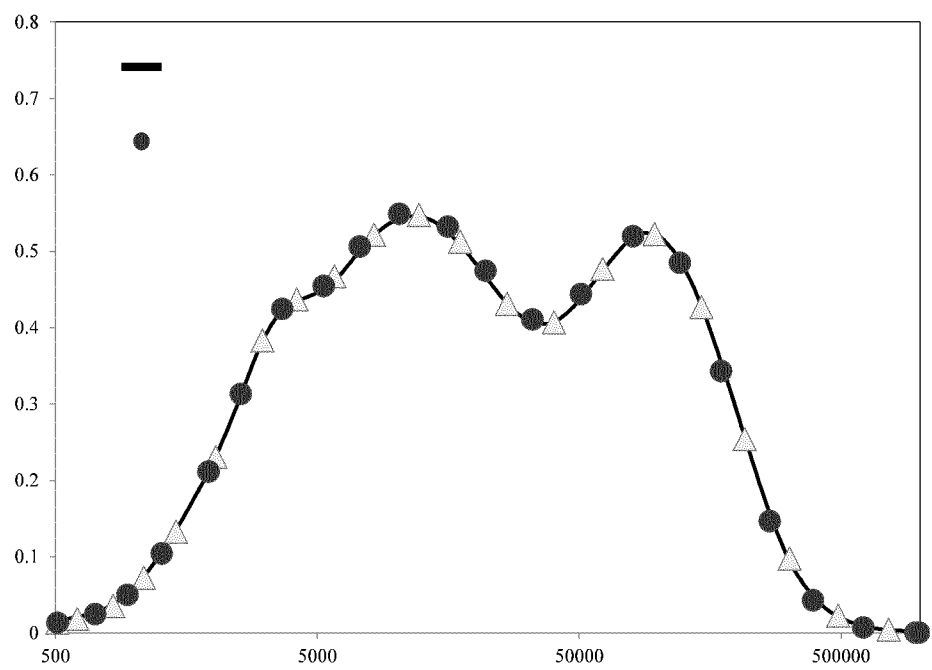


Fig. 1

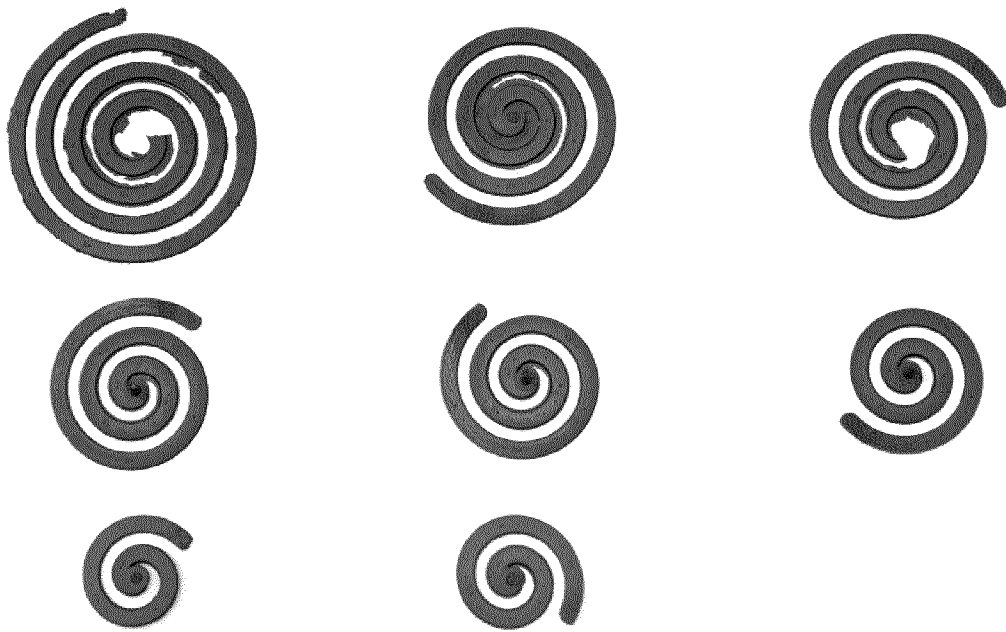


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/052042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L59/00 C08L59/02
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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2005 034490 A1 (BASF AG [DE]) 25 January 2007 (2007-01-25) paragraph [0001] - paragraph [0068]; claims 1-12; examples -----	1-16
X	US 6 388 049 B1 (YOKOYAMA HIROSHI [JP] ET AL) 14 May 2002 (2002-05-14) column 1, line 6 - column 19, line 37; claims 1-12; examples -----	1-16



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 application or patent 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

12 July 2013

Date of mailing of the international search report

18/07/2013

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

Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/052042

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005034490 A1	25-01-2007	AT 416209 T	15-12-2008
		CN 101228200 A	23-07-2008
		DE 102005034490 A1	25-01-2007
		EP 1913045 A1	23-04-2008
		ES 2316093 T3	01-04-2009
		JP 2009501821 A	22-01-2009
		KR 20080039426 A	07-05-2008
		US 2008207865 A1	28-08-2008
		WO 2007009925 A1	25-01-2007

US 6388049 B1	14-05-2002	CN 1315972 A	03-10-2001
		DE 10082068 B4	04-05-2006
		DE 10082068 T1	26-07-2001
		JP 4560260 B2	13-10-2010
		US 6388049 B1	14-05-2002
		WO 0102453 A1	11-01-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/052042

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08L59/00 C08L59/02
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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2005 034490 A1 (BASF AG [DE]) 25. Januar 2007 (2007-01-25) Absatz [0001] - Absatz [0068]; Ansprüche 1-12; Beispiele	1-16
X	US 6 388 049 B1 (YOKOYAMA HIROSHI [JP] ET AL) 14. Mai 2002 (2002-05-14) Spalte 1, Zeile 6 - Spalte 19, Zeile 37; Ansprüche 1-12; Beispiele	1-16



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach
dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-
scheinen 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
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

12. Juli 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/07/2013

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

Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/052042

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005034490 A1	25-01-2007	AT 416209 T	15-12-2008
		CN 101228200 A	23-07-2008
		DE 102005034490 A1	25-01-2007
		EP 1913045 A1	23-04-2008
		ES 2316093 T3	01-04-2009
		JP 2009501821 A	22-01-2009
		KR 20080039426 A	07-05-2008
		US 2008207865 A1	28-08-2008
		WO 2007009925 A1	25-01-2007

US 6388049 B1	14-05-2002	CN 1315972 A	03-10-2001
		DE 10082068 B4	04-05-2006
		DE 10082068 T1	26-07-2001
		JP 4560260 B2	13-10-2010
		US 6388049 B1	14-05-2002
		WO 0102453 A1	11-01-2001
