

(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
24. Juni 2010 (24.06.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/069813 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08L 71/00 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/066584
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
8. Dezember 2009 (08.12.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
08171958,5 17. Dezember 2008 (17.12.2008) 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). KHVOROST, Alexander [RU/DE]; Carl Benz Strasse 10, 69514 Laudendach (DE). BLUHM, Rüdiger [DE/DE]; Albert-Einstein-Allee 39, 67117 Limburgerhof (DE). ZEIHNER, Susanne [DE/DE]; Albert-Haueisen-Ring 3, 67071 Ludwigshafen (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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:** BLENDS OF POLYARYLENE ETHERS AND POLYARYLENE SULFIDES COMPRISING CARBOXYLIC ANHYDRIDES

(54) **Bezeichnung :** BLENDS AUS POLYVYRYLENETHERN UND POLYARYLENSULFIDEN ENTHALTEND CARBONSÄUREANHYDRIDE

(57) **Abstract:** The present invention relates to compositions comprising the following components: (A) at least one polyarylene ether, (B) at least one polyarylene sulfide and (C) at least one anhydride of a polyfunctional carboxylic acid having a number-average molecular weight of at most 600 g/mol. The present invention further relates to the use of the anhydrides of polyfunctional carboxylic acids mentioned in compositions comprising at least one polyarylene ether and at least one polyarylene sulfide.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend folgende Komponenten: (A) mindestens ein Polyarylenether, (B) mindestens ein Polyarylensulfid, und (C) mindestens ein Anhydrid einer mehrfunktionellen Carbonsäure mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von höchstens 600 g/mol. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der genannten Anhydride mehrfunktioneller Carbonsäuren in Zusammensetzungen enthaltend mindestens ein Polyarylenether und mindestens ein Polyarylensulfid.



WO 2010/069813 A1

BLENDS AUS POLYARYLENETHERN UND POLYARYLENSULFIDEN ENTHALTEND
CARBONSÄUREANHYDRIDE

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend folgende Komponenten:

- (A) mindestens ein Polyarylenether,
- (B) mindestens ein Polyarylsulfid, und
- 10 (C) mindestens ein Anhydrid einer mehrfunktionellen Carbonsäure mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von höchstens 600 g/mol.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der genannten Anhydride mehrfunktioneller Carbonsäuren in Zusammensetzungen enthaltend mindestens ein Polyarylenether und mindestens ein Polyarylsulfid.

15

Polyarylenether gehören zur Gruppe der Hochleistungsthermoplaste und finden aufgrund ihrer hohen Wärmeform- und Chemikalienbeständigkeit Verwendung in hoch beanspruchten Anwendungen, siehe G. Blinne, M. Knoll, D. Müller, K. Schlichting, Kunststoffe 75, 219 (1985), E. M. Koch, H.-M. Walter, Kunststoffe 80, 1146 (1990) und D. Döring, Kunststoffe 80, 1149 (1990).

20

Polyarylether sind amorph und weisen daher oft eine unzureichende Beständigkeit gegenüber aggressiven Medien auf. Weiterhin weisen Polyarylether auch eine hohe Schmelzeviskosität auf, was besonders die Verarbeitung zu großen Formteilen mittels Spritzguss beeinträchtigt. Die hohe Schmelzeviskosität ist auch nachteilig bei der Herstellung von Formmassen mit hoher Füllstoff- oder Faserbeladung.

25

Aus der EP-A 673 973 ist bekannt, dass Polymermischungen aus Polyarylenethern und Polyphenylsulfid eine verbesserte Fließfähigkeit und eine gute Chemikalienbeständigkeit aufweisen. Des Weiteren sind aus der GB-A 2 113 235 Formmassen bekannt, welche neben Polyphenylsulfid auch Polyarylenether enthalten, die Hydroxygruppen tragen. Die japanische Offenlegungsschrift JP1299872 lehrt, dass Mischungen aus Polyarylsulfonen mit Hydroxyendgruppen und Polyarylsulfiden dann verbesserte Eigenschaften aufweisen, wenn der Natriumionengehalt der Polyarylsulfidkomponente gering ist

30

35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war Formmassen bereitzustellen, die oben genannte Nachteile nicht aufweisen und eine hohe Reißfestigkeit, ein hohes E-Modul und eine hohe Schlagzähigkeit bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit aufweisen. Die Formmassen sollten außerdem eine gute Beständigkeit gegenüber Kraftstoff aufweisen.

40

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

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten folgende Komponenten:

- (A) mindestens ein Polyarylenether,
- 10 (B) mindestens ein Polyarylsulfid, und
- (C) mindestens ein Anhydrid einer mehrfunktionellen Carbonsäure mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von höchstens 600 g/mol.

Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen von 50 bis 94,999 Gew.-% der Komponente (A), von 5 bis 49,7 Gew.-% der Komponente (B) und von 0,001 bis 0,3 Gew.-% der Komponente (C) jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten (A), (B) und (C) 100 Gew.-% ergibt.

20 Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen von 55 bis 89,995 Gew.-% der Komponente (A), von 10 bis 44,9 Gew.-% der Komponente (B) und von 0,005 bis 0,1 Gew.-% der Komponente (C) jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A), (B) und (C), wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten (A), (B) und (C) 100 Gew.-% ergibt.

25 Bei den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung handelt es sich vorzugsweise um thermoplastische Formmassen. Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden näher erläutert.

30 Komponente A

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Endgruppe der Komponente (A) zu steuern. Üblicherweise weisen Polyarylenether Phenol-, Halogen- und/oder Ether-Endgruppen auf. Es ist für die vorliegende Erfindung von großem Vorteil, wenn Komponente (A) teilweise phenolische Endgruppen aufweist.

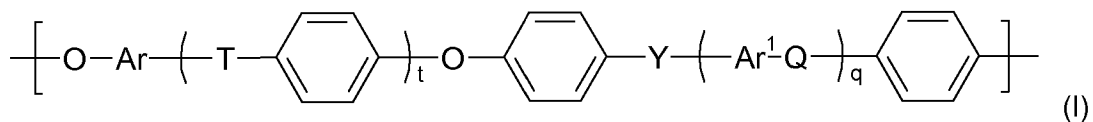
Komponente (A) weist demgemäß vorzugsweise einen Gehalt phenolischer Endgruppen von mindestens 0,04 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,05, insbesondere mindestens 0,08 Gew.-% auf, berechnet als Gewichtsmenge OH bezogen auf die Gewichtsmenge der Komponente (A).

Unter phenolischer Endgruppe wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Hydroxygruppe verstanden, die an einen aromatischen Kern gebunden ist.

Die Bestimmung des Anteils der phenolischen Endgruppen erfolgt vorzugsweise durch potentiometrische Titration. Hierfür wird das Polymer in Dimethylformamid gelöst und mit einer Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid in Toluol/Methanol titriert. Die Endpunktserfassung erfolgt potentiometrisch. Alternativ kann die Bestimmung der Anteile der jeweiligen Endgruppen mittels ^{13}C -Kernspinresonanzspektroskopie erfolgen.

Die Herstellung von Polyarylenethern bei gleichzeitiger Steuerung der Endgruppen ist dem Fachmann bekannt und wird weiter unten näher beschrieben. Die bekannten Polyarylenether weisen üblicherweise Halogen-, insbesondere $-\text{F}$ oder $-\text{Cl}$, oder phenolische OH - bzw. Phenolat-Endgruppen auf, wobei letztere als solche oder in umgesetzter Form, insbesondere in Form von $-\text{OCH}_3$ -Endgruppen, vorliegen können.

Bevorzugte Polyarylenether der Komponente (A) sind aufgebaut aus Bausteinen der allgemeinen Formel (I):



mit folgenden Bedeutungen

- t, q: unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3,
 Q, T, Y: unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder Gruppe, ausgewählt aus $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $\text{S}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$ und $-\text{CR}^a\text{R}^b-$, wobei R^a und R^b unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkoxy- oder C_6 - C_{18} -Arylgruppe stehen, wobei wenigstens eines aus Q, T und Y von $-\text{O}-$ verschieden ist, und wenigstens eines aus Q, T und Y für $-\text{SO}_2-$ steht und
 Ar, Ar¹: unabhängig voneinander eine Arylgruppe mit von 6 bis 18 Kohlenstoffatomen.

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.

Vorzugsweise werden Q, T und Y in Formel (I) allerdings unabhängig voneinander ausgewählt aus $-\text{O}-$ und $-\text{SO}_2-$, mit der Maßgabe, dass wenigstens eines aus der Gruppe bestehend aus Q, T und Y für $-\text{SO}_2-$ steht.

Sofern Q, T oder Y $-CR^aR^b-$ sind, stehen R^a und R^b unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{12} -Alkyl-, C_1-C_{12} -Alkoxy- oder C_6-C_{18} -Arylgruppe.

5 Bevorzugte C_1-C_{12} -Alkylgruppen umfassen lineare und verzweigte, gesättigte Alkylgruppen mit von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind folgende Reste zu nennen: C_1-C_6 -Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, 2- oder 3-Methyl-pentyl und längerkettige Reste wie unverzweigtes Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Lauryl und die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon.

10

Als Alkylreste in den vorgenannten einsetzbaren C_1-C_{12} -Alkoxygruppen kommen die weiter oben definierten Alkylgruppen mit von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in Betracht. Vorzugsweise verwendbare Cycloalkylreste umfassen insbesondere C_3-C_{12} -Cycloalkylreste, wie zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclopropylpropyl, Cyclobutylmethyl, Cyclobutylethyl, Cyclopentylethyl, -propyl, -butyl, -pentyl, -hexyl, Cyclohexylmethyl, -dimethyl, -trimethyl.

15

Ar und Ar^1 bedeuten unabhängig voneinander eine C_6-C_{18} -Arylgruppe. 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 Ar^1 eine unsubstituierte C_6 - oder C_{12} -Arylgruppe.

20

Als C_6-C_{18} -Arylgruppen Ar und Ar^1 kommen insbesondere Phenylgruppen, wie 1,2-, 1,3- und 1,4-Phenylen, Naphthylgruppen, wie beispielsweise 1,6-, 1,7-, 2,6- und 2,7-Naphthylen, sowie die von Anthracen, Phenanthren und Naphthacen abgeleiteten Arylgruppen in Betracht.

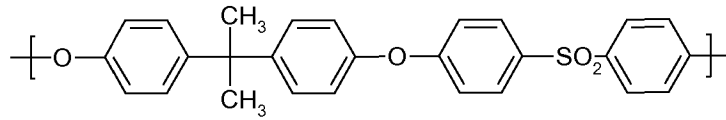
25

Vorzugsweise werden Ar und Ar^1 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-Dihydroxynaphthalin, und 4,4'-Bisphenylen.

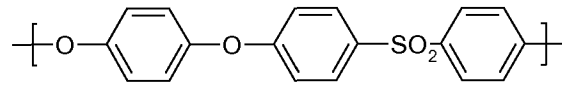
30

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

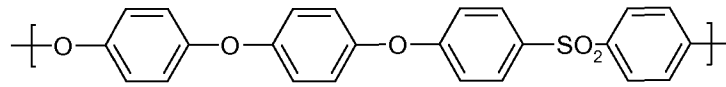
5



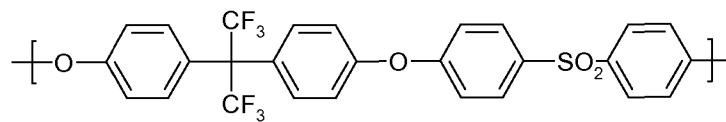
1a



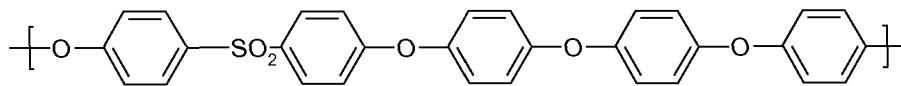
1b



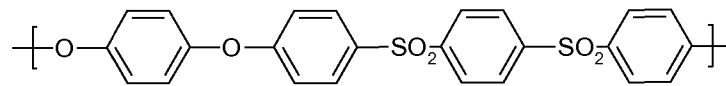
1c



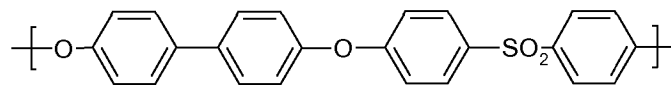
1d



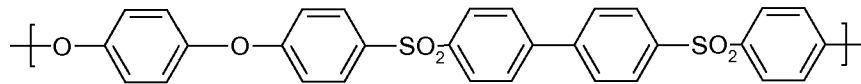
1e



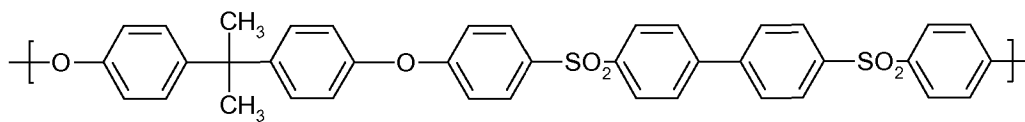
1f



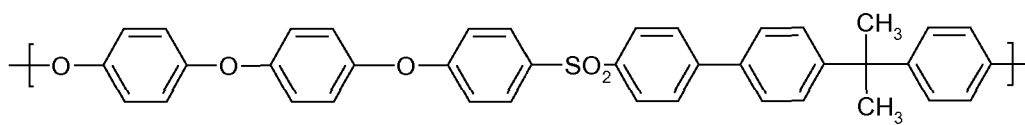
1g



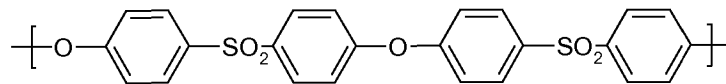
1h



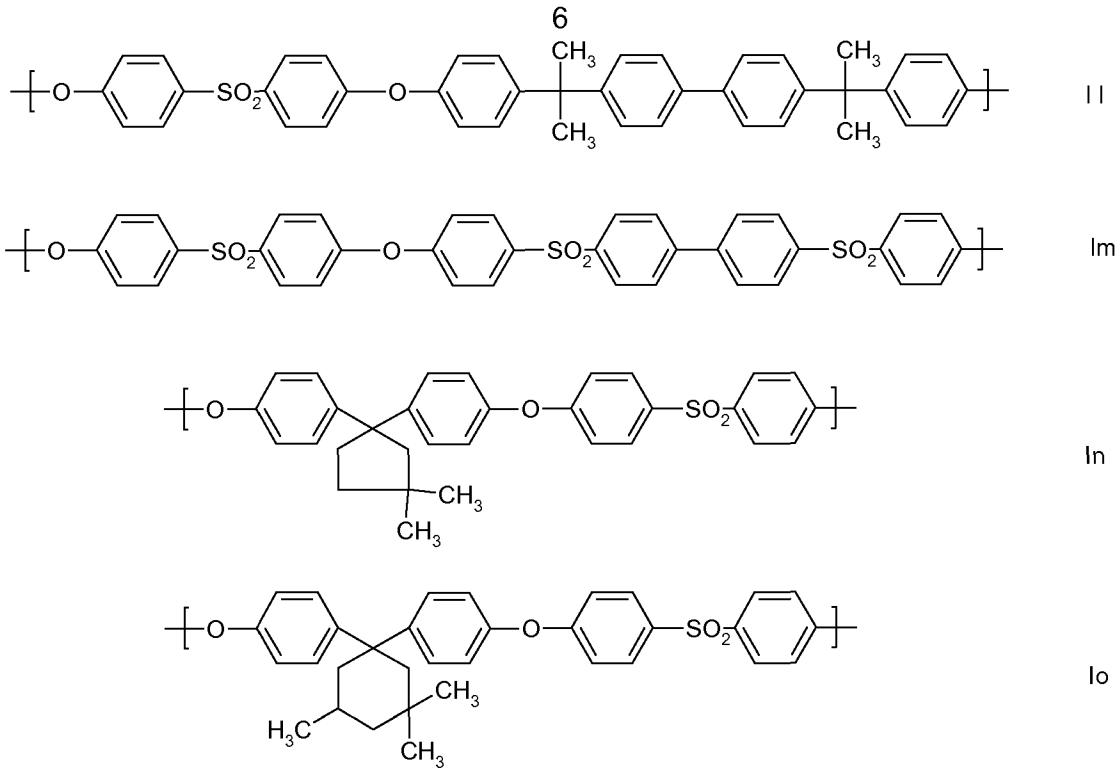
1i



1j



1k



Zusätzlich zu den bevorzugt vorliegenden Bausteinen Ia bis Ie sind auch solche Bausteine bevorzugt, in denen eine oder mehrere 1,4-Dihydroxyphenyl-Einheiten durch Resorcin- oder Dihydroxynaphthalin-Einheiten 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.

Im Allgemeinen weisen die bevorzugten Polyarylenether (A) mittlere Molekulargewichte M_n (Zahlenmittel) im Bereich von 5000 bis 60000 g/mol und relative Viskositäten von 0,20 bis 0,95 dl/g auf. Die relativen Viskositäten werden je nach Löslichkeit der Polyarylenethersulfone entweder in 1 gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung, in Mischungen aus Phenol und Dichlorbenzol oder in 96-%iger Schwefelsäure bei jeweils 20°C bzw. 25 °C gemessen.

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 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.

Herstellungsverfahren, die zu den vorgenannten Polyarylenethern führen, sind dem Fachmann bekannt.

Die Polyarylenether der Komponente (A) werden vorzugsweise durch Umsetzung mindestens einer aromatischen Verbindung (r1) mit zwei Halogensubstituenten und mindestens einer aromatischen Verbindung (r2) mit zwei funktionellen Gruppen, die gegenüber vorgeannten Halogensubstituenten reaktiv sind, hergestellt.

Für die Herstellung von Polyarylenethern geeignete aromatische Verbindungen (r1) und (r2) als Monomere sind dem Fachmann bekannt und unterliegen keiner prinzipiellen Einschränkung, sofern die genannten Substituenten im Rahmen einer nucleophilen aromatischen Substitution ausreichend reaktiv sind. Eine weitere Voraussetzung ist eine ausreichende Löslichkeit im Lösungsmittel.

Geeignete Verbindungen (r1) sind insbesondere Dihalogendiphenylsulfone wie 4,4'-Dichlordiphenylsulfon, 4,4'-Difluordiphenylsulfon, 4,4'-Dibromdiphenylsulfon, bis(2-chlorophenyl)sulfone, 2,2'-Dichlordiphenylsulfon und 2,2'-Difluordiphenylsulfon.

Vorzugsweise sind die aromatischen Verbindungen mit zwei Halogensubstituenten (r1) ausgewählt aus 4,4'-Dihalogendiphenylsulfonen, insbesondere 4,4'-Dichlordiphenylsulfon oder 4,4'-Difluordiphenylsulfon.

Die gegenüber den vorgeannten Halogensubstituenten reaktiven Gruppen sind insbesondere phenolische OH und O-Gruppen, wobei letztere funktionelle Gruppe sich von den Dihydroxyverbindungen ableitet und in bekannter Weise aus einer solchen hergestellt werden kann oder intermediär entsteht. Bevorzugte Verbindungen (r2) sind demzufolge solche mit zwei phenolischen Hydroxygruppen.

Bevorzugte Verbindungen (r2) mit zwei phenolischen Hydroxygruppen werden aus folgenden Verbindungen ausgewählt:

- Dihydroxybenzole, insbesondere Hydrochinon und Resorcin;
- Dihydroxynaphthaline, insbesondere 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, und 2,7-Dihydroxynaphthalin;
- Dihydroxybiphenyle, insbesondere 4,4'-Biphenol und 2,2'-Biphenol;
- Bisphenylether, insbesondere Bis(4-hydroxyphenyl)ether und Bis(2-hydroxyphenyl)ether;
- Bisphenylpropane, insbesondere 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propan, und 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan;
- Bisphenylmethane, insbesondere Bis(4-hydroxyphenyl)methan;
- Bisphenylsulfone, insbesondere Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon;
- Bisphenylsulfide, insbesondere Bis(4-hydroxyphenyl)sulfid;
- Bisphenylketone, insbesondere Bis(4-hydroxyphenyl)keton;

- Bisphenylhexafluoropropane, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan; und
 - Bisphenylfluorene, insbesondere 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren.
- 5 Es ist bevorzugt ausgehend von den vorgenannten aromatischen Dihydroxyverbindungen (r2) ihre Dikalium- oder Dinatriumsalze herzustellen und mit der Verbindung (r1) zur Reaktion zu bringen. Die vorgenannten Verbindungen können einzeln oder als Kombination zwei oder mehrerer der vorgenannten Verbindungen eingesetzt werden.
- 10 Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxynaphthalin, insbesondere 2,7- Dihydroxynaphthalin, und 4,4'-Bisphenol sind als aromatische Verbindung (r2) mit zwei funktionellen Gruppen, die gegenüber den Halogensubstituenten der aromatischen Verbindung (r1) reaktiv sind, besonders bevorzugt.
- 15 Die einzusetzenden Mengenverhältnisse ergeben sich aus der Stöchiometrie der ablaufenden Polykondensationsreaktion unter rechnerischer Abspaltung von Chlorwasserstoff und werden vom Fachmann in bekannter Weise eingestellt.

20 Für die Steuerung der Zahl der phenolischen Endgruppen stehen dem Fachmann unterschiedliche Verfahren zur Verfügung.

Die Einstellung des Verhältnisses von Halogen-Endgruppen zu phenolischen Endgruppen kann beispielsweise durch gezielte Einstellung eines Überschusses einer Dihydroxyverbindung bei der Herstellung der Polyarylenether wie weiter unten beschrieben erzielt werden.

25

Das molare Verhältnis von Monomeren mit Hydroxyfunktionalitäten zu Monomeren mit Halogenfunktionalitäten liegt bei 0,9 zu 1,1 bis 1,1 zu 0,9, bevorzugt bei 0,95 zu 1,05 bis 1,05 zu 0,95, besonders bevorzugt bei 1 zu 1. Liegen verschiedene Monomere mit Hydroxyfunktionalitäten oder mit Halogenfunktionalitäten vor, so werden jeweils die molaren Mengen in Summe betrachtet.

30

Besonders bevorzugt ist die Umsetzung der Monomere in aprotischen polaren Lösungsmitteln in Gegenwart von wasserfreiem Alkalicarbonat, insbesondere Natrium-, Kalium-, Calciumcarbonat oder Mischungen davon, wobei Kaliumcarbonat ganz besonders bevorzugt ist, insbesondere Kaliumcarbonat mit einer volumengewichteten mittleren Teilchengröße von weniger als 100 Mikrometer, bestimmt mit einem Partikelgrößenmessgerät in einer Suspension in N-Methylpyrrolidon. Eine besonders bevorzugte Kombination ist N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel und Kaliumcarbonat als Base.

35

40

Die Umsetzung der geeigneten Monomere wird bei einer Temperatur von 80 bis 250°C, bevorzugt 100 bis 220 °C durchgeführt. Die Umsetzung wird für 2 bis 12 h, bevorzugt 3 bis 8 h durchgeführt. Nach Beendigung der Polykondensationsreaktion kann dem Reaktionsgemisch ein monofunktionelles Alkyl- oder Arylhalogenid, beispielsweise C₁-C₆-Alkylchlorid, -bromid oder -iodid, bevorzugt Methylchlorid, oder Benzylchlorid, -bromid oder -iodid oder Mischungen davon, zugesetzt werden. Diese Verbindungen reagieren mit den Hydroxygruppen an den Enden der Makromoleküle und bilden somit die Anfangs- bzw. Endstücke der Makromoleküle.

10 Die Umsetzung in der Schmelze ist ebenfalls möglich. Die Polykondensation in der Schmelze wird bei einer Temperatur von 140 bis 290°C, bevorzugt 150 bis 280°C durchgeführt.

15 Die Reinigung der Polyarylenether-Copolymere erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden, beispielsweise Waschen mit geeigneten Lösungsmitteln, in denen die erfindungsgemäßen Polyarylenether-Copolymere bevorzugt größtenteils unlöslich sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform hat sich als günstig erwiesen, wenn Komponente (A) zwei verschiedene Polyarylenether (A1) und (A2) beinhaltet.

20

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Komponente (A) demgemäß folgende Bestandteile:

25 (A1) mindestens ein Polyarylenether mit höchstens 0,01 Gew.-% phenolischer Endgruppen berechnet als Gewichtsmenge OH bezogen auf die Gewichtsmenge der Komponente (A1), und

(A2) mindestens ein Polyarylenether mit mindestens 0,1 Gew.-% phenolischer Endgruppen berechnet als Gewichtsmenge OH bezogen auf die Gewichtsmenge der Komponente (A2).

30

Die jeweilige Obergrenze für den Gehalt phenolischer Endgruppen in den Komponenten (A) bzw. (A2) ergeben sich aus der Zahl der zur Verfügung stehenden Endgruppen pro Molekül (zwei im Fall linearer Polyarylenether) und der Kettenlänge. Entsprechende Berechnungen sind dem Fachmann bekannt.

35

Vorzugsweise beträgt der Anteil der phenolischen Endgruppen der Komponente (A1) weniger als 0,01 Gew.-% OH bezogen auf die Gesamtmenge der Komponente (A1), insbesondere weniger als 0,001 Gew.-%.

40 Vorzugsweise beträgt der Anteil der phenolischen Endgruppen der Komponente (A2) mindestens 0,1 Gew.-% OH bezogen auf die Gesamtmenge der Komponente (A2), insbesondere mindestens 0,15 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,2 Gew.-%.

Die Bestimmung der phenolischen Endgruppen erfolgt wie oben beschrieben mittels potentiometrischer Titration.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist Komponente (A) eine Mischung aus folgenden Bestandteilen:

10 (A1) von 75 bis 99 Gew.-% mindestens eines Polyarylenethers mit weniger als 0,01 Gew.-% phenolischer Endgruppen berechnet als Gewichtsteile OH bezogen auf die Gewichtsmenge der Komponente (A1) und

15 (A2) von 1 bis 25 Gew.-% mindestens eines Polyarylenethers mit mindestens 0,1 Gew.-% phenolischer Endgruppen berechnet als Gewichtsteile OH bezogen auf die Gewichtsmenge der Komponente (A2).

20 In dieser bevorzugten Ausführungsform besteht die Komponente (A) besonders bevorzugt aus von 80 bis 98 Gew.-%, insbesondere von 85 bis 97 Gew.-%, des genannten Bestandteiles (A1) und von 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 15 Gew.-%, des genannten Bestandteils (A2).

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

30 Es ist jedoch bevorzugt, wenn die Bestandteile (A1) und (A2) strukturell eine weitgehende Übereinstimmung aufweisen, insbesondere aus denselben Bausteinen aufgebaut sind und ein ähnliches Molekulargewicht aufweisen.

35 Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Polyarylenethern der Komponente (A2) wird nachfolgend beschrieben und umfasst folgende Schritte in der Reihenfolge a-b-c:

- 40 (a) Bereitstellung mindestens eines Polyarylenethers (P) in Gegenwart eines Lösungsmittels (L), der überwiegend Phenolat-Endgruppen aufweist und vorzugsweise aufgebaut ist aus Bausteinen der allgemeinen Formel I wie oben definiert,
- (b) Zugabe mindestens einer Säure, vorzugsweise mindestens einer mehrfunktionalen Carbonsäure, und
- (c) Gewinnung der Polyarylenether der Komponente (A2) als Feststoff.

45 Unter Phenolat-Endgruppen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung negativ geladene Sauerstoffatome in Form einer Endgruppe verstanden, die an einen aromatischen Kern gebunden sind. Diese Endgruppen leiten sich von den phenolischen End-

gruppen durch Entfernung eines Protons ab. Bei den genannten aromatischen Kernen handelt es sich vorzugsweise um 1,4-Phenylengruppen. Die Polyarylenether (P) der vorliegenden Erfindung können einerseits Phenolat- bzw. phenolische OH-Endgruppen und andererseits Halogenendgruppen aufweisen.

5

Unter dem Begriff „überwiegend Phenolat-Endgruppen“ ist zu verstehen, dass mehr als 50 % der vorhandenen Endgruppen Phenolat-Endgruppen sind. Entsprechend ist unter dem Begriff „überwiegend phenolische Endgruppen“ zu verstehen, dass mehr als 50 % der vorhandenen Endgruppen phenolischer Art sind.

10

Die Bestimmung des Anteils der Phenolat-Endgruppen erfolgt vorzugsweise durch Bestimmung der OH-Endgruppen mittels potentiometrischer Titration und Bestimmung der organisch gebundenen Halogen-Endgruppen mittels Atomspektroskopie und anschließender Berechnung der jeweiligen Zahlenanteile in %. Entsprechende Methoden sind dem Fachmann bekannt. Alternativ kann die Bestimmung der Anteile der jeweiligen Endgruppen mittels ^{13}C -Kernspinresonanzspektroskopie erfolgen.

15

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

20

Polyarylenether mit überwiegend phenolischen Endgruppen werden im Folgenden als reaktive Polyarylenether bezeichnet.

25

Vorzugsweise weisen die Polyarylenether (P) mittlere Molekulargewichte M_n (Zahlenmittel) im Bereich von 2.000 bis 60.000 g/mol, insbesondere 5.000 bis 40.000 g/mol, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie im Lösungsmittel Dimethylacetamid gegen engverteiltes Polymethylmethacrylat als Standard auf.

30

Vorzugsweise weisen die Polyarylenether (P) relative Viskositäten von 0,20 bis 0,95 dl/g, insbesondere von 0,30 bis 0,80 auf. Die relativen Viskositäten werden je nach Löslichkeit der Polyarylenethersulfone entweder in 1 gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung, in Mischungen aus Phenol und Dichlorbenzol oder in 96-%iger Schwefelsäure bei jeweils 20°C bzw. 25°C gemessen.

35

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

40

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

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

Der Polyarylenether (P) weist vorzugsweise mindestens 60 %, besonders bevorzugt mindestens 80 %, insbesondere mindestens 90 % Phenolat-Endgruppen bezogen auf die Gesamtzahl der Endgruppen auf.

Das Verhältnis von (s1) und (s2) wird dabei so gewählt, dass die Zahl der phenolischen bzw. Phenolat-Endgruppen die Zahl der Halogen-Endgruppen übersteigt.

Geeignete Ausgangsverbindungen sind dem Fachmann bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Bevorzugte Ausgangsverbindungen (s1) bzw. (s2) sind identisch zu den im Rahmen von Komponente (A) oben genannten Ausgangsverbindungen (r1) bzw. (r2).

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

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

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

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

Alternativ kann auch eine Ausgangsverbindung (s1) mit X = Halogen und Y = OH eingesetzt werden. In diesem Fall erfolgt die Einstellung eines Überschusses von Hydroxygruppen durch Zugabe der Ausgangsverbindung (s2). In diesem Fall beträgt das

Verhältnis der eingesetzten phenolischen Endgruppen zu Halogen vorzugsweise von 1,01 bis 1,2, insbesondere 1,03 bis 1,15, ganz besonders bevorzugt 1,05 bis 1,1.

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

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

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

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

25 Vorzugsweise sind die Basen (B) wasserfrei. Geeignete Basen sind insbesondere wasserfreies Alkalicarbonat, vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calciumcarbonat oder Mischungen davon, wobei Kaliumcarbonat ganz besonders bevorzugt ist, insbesondere Kaliumcarbonat mit einer volumengewichteten mittleren Teilchengröße von weniger als 100 Mikrometer, bestimmt mit einem Partikelgrößenmessgerät in einer Suspension in N-Methyl-2-pyrrolidon.

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

35 Die Umsetzung der geeigneten Ausgangsverbindungen (s1) und (s2) wird bei einer Temperatur von 80 bis 250°C, bevorzugt 100 bis 220°C durchgeführt, wobei die Obergrenze der Temperatur durch den Siedepunkt des Lösungsmittels begrenzt wird.

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in einem Zeitintervall von 2 bis 12 h, insbesondere von 3 bis 8 h.

40

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

- 5 Es hat sich zudem als vorteilhaft herausgestellt, im Rahmen von Schritt (a) die Menge des Polyarylenethers (P) bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus Polyarylenether (P) und Lösungsmittel (L) von 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% einzustellen.
- 10 Im Rahmen von Schritt (b) erfolgt die Zugabe mindestens einer Säure, vorzugsweise mindestens einer mehrfunktionellen Carbonsäure zum Polyarylenether (P) aus Schritt (a), vorzugsweise zur Lösung des Polyarylenethers (P) im Lösungsmittel (L).

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

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

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

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



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

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

Besonders bevorzugte mehrfunktionelle Carbonsäuren sind Bernsteinsäure und Zitronensäure.

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

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

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

20 Die Bestimmung der Stoffmenge an Phenolat- bzw. phenolischen Endgruppen erfolgt mittels potentiometrischer Titration der phenolischen OH-Gruppen einerseits und Bestimmung der organisch gebundenen Halogen-Endgruppen mittels Atomspektroskopie andererseits, woraus der Fachmann das zahlenmittlere Molekulargewicht und die vorliegende Stoffmenge Phenolat-Endgruppen bzw. phenolische Endgruppen bestimmt.

25 Im Rahmen von Schritt (c) erfolgt die Gewinnung des Polyarylenethers (A2) als Feststoff.

30 Grundsätzlich kommen verschiedene Verfahren zur Gewinnung als Feststoff in Betracht. Bevorzugt ist jedoch eine Gewinnung der Polymerzusammensetzung durch Ausfällung.

35 Die bevorzugte Ausfällung kann insbesondere durch Mischung des Lösungsmittels (L) mit einem schlechten Lösungsmittel (L') erfolgen. Ein schlechtes Lösungsmittel ist ein Lösungsmittel, in dem sich die Polymerzusammensetzung nicht löst. Ein solches schlechtes Lösungsmittel ist vorzugsweise ein Gemisch aus einem Nicht-Lösungsmittel und einem Lösungsmittel. Ein bevorzugtes Nicht-Lösungsmittel ist Wasser. Ein bevorzugtes Gemisch (L') aus einem Lösungsmittel mit einem Nicht-Lösungsmittel ist vorzugsweise ein Gemisch aus dem Lösungsmittel (L), insbesondere N-Methyl-4-pyrrolidon, und Wasser. Es ist bevorzugt, die Polymerlösung aus Schritt (b) zu dem schlechten Lösungsmittel (L') hinzuzugeben, was zur Ausfällung der Polymerzusammensetzung führt. Dabei wird vorzugsweise ein Überschuss des schlechten Lösungsmittels eingesetzt. Besonders bevorzugt erfolgt die Zugabe der Polymerlösung aus Schritt (a) in fein verteilter Form, insbesondere in Tropfenform.

40

5 Sofern als schlechtes Lösungsmittel (L') eine Mischung aus dem Lösungsmittel (L), insbesondere N-Methyl-2-pyrrolidon, und einem Nicht-Lösungsmittel, insbesondere Wasser, verwendet wird, dann ist ein Mischungsverhältnis Lösungsmittel:Nicht-
lösungsmittel von 1:2 bis 1:100, insbesondere 1:3 bis 1:50 zu bevorzugen.

10 Als schlechtes Lösungsmittel (L') ist eine Mischung aus Wasser und N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) in Kombination mit N-Methyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel (L) bevorzugt. Besonders bevorzugt ist als schlechtes Lösungsmittel (L') ein Gemisch NMP/Wasser von 1:3 bis 1:50, insbesondere 1:30.

15 Die Ausfällung erfolgt besonders effizient, wenn der Gehalt der Polymerzusammensetzung im Lösungsmittel (L) bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus Polymerzusammensetzung und Lösungsmittel (L) von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 35 Gew.-% beträgt.

Komponente (A2) weist vorzugsweise einen Kaliumgehalt von höchstens 600 ppm auf. Der Kaliumgehalt wird mittels Atomspektrometrie bestimmt.

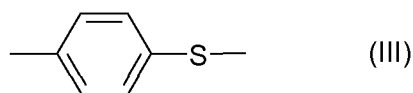
20 Komponente B

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

25

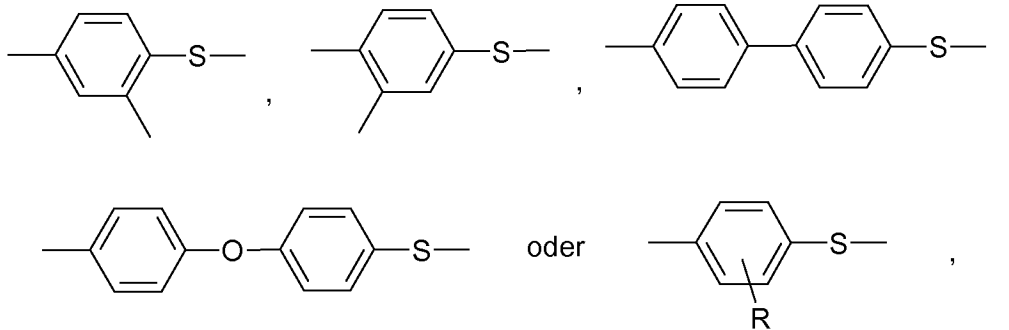
Vorzugsweise enthalten die Polyarylensulfide der Komponente (B) von 30 bis 100 Gew.-% aus Wiederholungseinheiten gemäß der allgemeinen Formel $-Ar-S-$, wobei $-Ar-$ eine Arylengruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt.

30 Bevorzugt werden Polyarylensulfide, die mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-% Wiederholungseinheiten (III):



35 enthalten. Geeignete weitere Wiederholungseinheiten sind beispielsweise

17



worin R C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt Methyl bedeutet. Die Polyarylensulfide können sowohl statistische Copolymere als auch Blockcopolymere sein. Ganz besonders bevorzugte Polyarylensulfide enthalten 100 mol-% Einheiten der allgemeinen Formel (III).
 5 Besonders bevorzugt ist Komponente (B) somit ein Polyphenylensulfid, insbesondere Poly(1,4-phenylensulfid).

Als Endgruppen kommen z.B. Halogen, Thiol oder Hydroxy, bevorzugt Halogen in Betracht.
 10

Die Polyarylensulfide können verzweigt oder unverzweigt sein. Die bevorzugten Polyarylensulfide weisen gewichtsmittlere Molgewichte von 1.000 bis 1.000.000 g/mol auf.

15 Derartige Polyarylensulfide sind an sich bekannt oder nach bekannten Methoden erhältlich. Beispielsweise 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
 20 zählt die Umsetzung von Alkalimetallsulfiden mit Halogenaromaten in Lösung, wie sie z.B. der US 3,354,129 zu entnehmen ist. Weitere Verfahren sind in US 3,699,087, US 4,645,826 und J.P. Critchley et al., "Heat Resistant Polymers", Seiten 151 bis 160 (1983), Plenum Press, New York, beschrieben.

25 Komponente C

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten mindestens ein Anhydrid einer mehrfunktionellen Carbonsäure mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von höchstens 600 g/mol, vorzugsweise von 90 g/mol bis 500 g/mol, insbesondere von
 30 90 g/mol bis 400 g/mol.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind erhältlich durch Zugabe von mindestens einem Anhydrid einer mehrfunktionellen Carbonsäure mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von höchstens 600 g/mol, vorzugsweise von 90 g/mol bis

500 g/mol, insbesondere von 90 g/mol bis 400 g/mol zu den Komponenten (A) und (B) wie oben beschrieben.

5 Bevorzugte Anhydride (C) weisen eine geringe Flüchtigkeit auf und sind wenig toxisch, idealer Weise nicht toxisch.

10 Es ist für den Fachmann offensichtlich, dass die eingesetzten Anhydride gegenüber den phenolischen Endgruppen in Komponente (A) bzw. (B) reaktiv sind und deshalb in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nicht oder nicht vollständig als Anhydrid vorliegen, sondern ganz oder teilweise in umgesetzter Form.

15 Die Anhydride der Komponente (C) liegen jedoch in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nicht eingebaut in eine Polymerkette oder in gepropfter oder anderer Form als Copolymer vor, sondern als Additive, die mit reaktiven Endgruppen umgesetzt vorliegen können. Die erfindungsgemäß eingesetzten Anhydride sind somit von Polymeren und /oder Copolymeren enthaltend co-polymerisierte Anhydride zu unterscheiden.

20 Die Funktionalität ist die (gegebenenfalls mittlere) Zahl an COOH-Gruppen pro Molekül. Unter multifunktionell wird eine Funktionalität von zwei oder höher verstanden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Anhydride sind solche, die auf Basis einer Carbonsäure aufgebaut sind, deren Funktionalität 2 oder 3 ist.

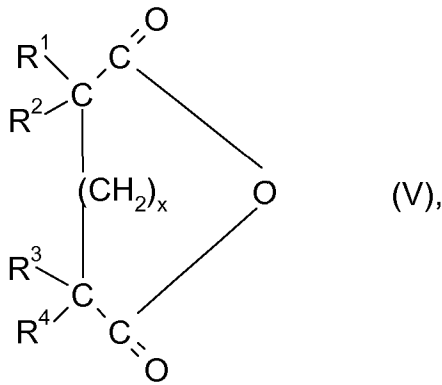
25 Vorzugsweise besteht Komponente (C) aus mindestens einem Anhydrid einer multifunktionellen Carbonsäure gemäß der allgemeinen Struktur IV:



30 wobei R einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit von 2 bis 20 Kohlenstoffatomen repräsentiert, der optional weitere funktionelle Gruppen, vorzugsweise ausgewählt aus OH und COOH, enthält, mit der Maßgabe, dass die multifunktionellen Carbonsäuren ein Anhydrid bilden können, vorzugsweise ein zyklisches Anhydrid, insbesondere indem mindestens zwei COOH-Gruppen über 2 oder 3 Kohlenstoffatome miteinander verknüpft sind.

35 Cycloaliphatische Dicarbonsäureanhydride, insbesondere 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid, sind somit ebenfalls bevorzugt. Bevorzugte Anhydride auf Basis cycloaliphatischer Dicarbonsäuren weisen folgende Struktur (V) auf:

40



- wobei R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt werden aus H und linearen oder verzweigten Alkylketten mit von 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise H, sowie x = 0 oder 1.

- Bevorzugte Anhydride sind insbesondere C₄ - C₁₀ aliphatische Dicarbonsäureanhydride. Als Carbonsäureanhydride sind bevorzugt: Bernsteinsäureanhydrid, Alkylbernsteinsäureanhydride, Phthalsäureanhydrid, Trimellitinsäureanhydride, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Norbornancarbonsäureanhydrid und Glutarsäureanhydrid. Besonders bevorzugt sind Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid und Adipinsäureanhydrid.
- Darüber hinaus kommen an sich auch Dicarbonsäureanhydride enthaltende Verbindungen in Betracht, die ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, beispielsweise Maleinsäureanhydrid. Vorzugsweise werden jedoch Anhydride verwendet, die keine reaktive Doppelbindungen aufweisen.
- Bernsteinsäureanhydrid ist als Komponente (C) ganz besonders bevorzugt.

Komponente D

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als weitere Komponente (D) mindestens einen Füllstoff, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 250 Gewichtsteilen und besonders bevorzugt von 20 bis 100 Gewichtsteilen der Komponente (D) bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten (A), (B) und (C).
- Die erfindungsgemäßen Formmassen können insbesondere teilchenförmige oder faserförmige Zusatzstoffe enthalten.

Bevorzugte faserförmige Füll- oder Verstärkungsstoffe 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 Polymethanschlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Im Allgemeinen haben die verwendeten Kohlenstoff- und Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20 μm .

5

Komponente (D) besteht vorzugsweise aus Glasfasern.

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

10

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

15 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.

20

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden teilchenförmige Füllstoffe verwendet, von denen mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 98 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser (größte Ausdehnung), bestimmt am fertigen Produkt, von weniger als 45 μm , bevorzugt weniger als 40 μm aufweisen und deren so genanntes

25 Aspektverhältnis im Bereich von 1 bis 25, bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 liegt, bestimmt am fertigen Produkt.

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, die weniger als 40 μm beträgt kann auch mittels Siebanalyse gemessen werden. Das Aspektverhältnis ist das Verhältnis von Teilchendurch-

35 messer zu Dicke (größter Ausdehnung zu kleinster Ausdehnung).

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

40 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 Zusammensetzungen können außerdem weitere Komponenten E enthalten.

5

Komponente E

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als weitere Komponente (E) Hilfsstoffe, insbesondere Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, Stabilisatoren, Flammenschutzmittel
10 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.

15 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.-%,
20 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.

25

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 PbCO₃·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 (Fe₃O₄), Spinellschwarz [Cu(Cr, Fe)₂O₄], 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
35 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 erfindungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.
40

- Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen 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 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). Bevorzugt wird Aluminiumtristearat verwendet.
- Als weitere Zusatzstoffe kommen auch so genannte Nukleierungsmittel, wie beispielsweise Talkum, in Betracht.

Herstellung der Zusammensetzungen

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

- 5 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 Schneckenextrudern vorzugsweise Zweischneckenextrudern, Brabender-Mischer oder Banbury-Mischer sowie Knetern mischt und anschließend extrudiert.
- 10 Nach der Extrusion wird das Extrudat abgekühlt und zerkleinert. Die Reihenfolge der Mischung der Komponenten kann variiert werden, so können zwei oder ggf. drei Komponenten vorgemischt werden, es können aber auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden.
- 15 Um eine möglichst homogene Durchmischung zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung vorteilhaft. Dazu sind im Allgemeinen mittlere Mischzeiten von 0,2 bis 30 Minuten bei Temperaturen von 280 bis 380°C, bevorzugt 290 bis 370°C, erforderlich. Nach der Extrusion wird das Extrudat in der Regel abgekühlt und zerkleinert.
- 20 Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften, gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Fließfähigkeit und verbesserte Spannungsrissbeständigkeit aus.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch gute Fließfähigkeit bei gleichzeitig verbesserter Zähigkeit, vor allem Reißdehnung und Kerbschlagzähigkeit aus. Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich daher zur Herstellung von Formteilen für Haushaltsartikel, elektrische oder elektronische Bauteile sowie für Formteile für den Fahrzeugsektor.

- 30 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können vorteilhaft zur Herstellung von Formteilen verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Anhydriden von multifunktionellen Carbonsäuren wie im Rahmen von Komponente (C) beschrieben in Zusammensetzungen enthaltend mindestens ein Polyarylenether und mindestens ein Polyarylsulfid, vorzugsweise zur Erhöhung der Steifigkeit oder zur Erhöhung der Reißdehnung oder zur Verbesserung der Schlagzähigkeit.

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

40

Beispiele

Die E-Moduli 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 bei 350°C als Funktion der Scherrate bestimmt. Angegeben sind die bei 1000 Hz bestimmten Werte.

10

Die Spannungsrißbeständigkeit wurde nach DIN EN ISO 22088-3 an Probekörpern der Dicke von 2 mm bestimmt. Bei einer Biegedehnung von 1,32 % wurde das Prüfmedium verschieden lange einwirken lassen und der Zustand des Probekörpers anschließend visuell begutachtet.

15

Zur Bestimmung der Beständigkeit gegenüber Kraftstoff wurde der Kraftstoff FAM B 7 Tage bei 80°C einwirken lassen.

20

Der Zustand der Proben wurde anschließend visuell begutachtet:

+: unverändert

+/-: leichte Oberflächenveränderung, keine erkennbaren Risse

-: starke Oberflächenveränderung, deutlich erkennbare Risse

25

--: Bruch der Probe

Die veränderten Stellen wurden im Lichtmikroskop auf Risse untersucht.

Komponente A

30

Als Komponente A-1 wurde ein Polyethersulfon mit einer Viskositätszahl von 49,0 ml/g (Ultrason® E 1010 der BASF SE) verwendet. Das verwendete Produkt wies 0,16 Gew.-% Cl-Endgruppen und 0,21 Gew.-% OCH₃-Endgruppen auf. Die OH-Endgruppen lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

35

Als Komponente A-2 wurde ein Polyethersulfon mit einer Viskositätszahl von 55,6 ml/g verwendet, welches 0,20 Gew.-% OH-Endgruppen und 0,02 Gew.-% Cl-Endgruppen aufwies.

40

Komponente B

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

5

Komponente C

Als Komponente C-1 wurde Bernsteinsäureanhydrid verwendet.

10 Komponente D

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

15

Tabelle 1:

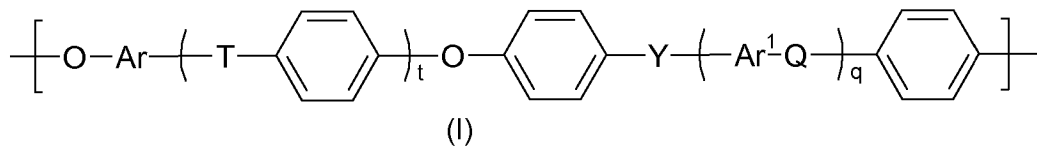
Versuch	V1	V2	V3	4	5	6	7	8
Komp. A-1	70	41	36	36	36	30	33	36
Komp. B-1		14	14	13,99	13,995	19,99	11,99	13,85
Komp. A-2			5	5	5	5	5	5
Komp. C-1				0,01	0,005	0,01	0,01	0,15
Komp. D-1	30	45	45	45	45	45	50	45
E-Modul [GPa]	9,40	16,5	16,4	16,5	16,5	17,2	18,9	16,4
Reißdehnung [%]	2,4	1,4	1,6	1,8	1,8	1,7	1,6	1,3
ISO 179 1eU [kJ/m ²]	48	41	43	47	46	44	42	37
Viskosität bei 10 ³ Hz [350°C]	690	551	563	560	565	491	625	564
Beständigkeit Gegen FAM B bei 25°C	+/-	+	+	+	+	+	+	+

Die Zusammensetzungen sind in Gewichtsteilen angegeben.

- 20 Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine Kombination aus hoher Steifigkeit, guter Zähigkeit, niedriger Viskosität und guter Beständigkeit gegenüber Kraftstoff aus.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend folgende Komponenten:
- 5 (A) mindestens ein Polyarylenether,
 (B) mindestens ein Polyarylsulfid, und
 (C) mindestens ein Anhydrid einer mehrfunktionellen Carbonsäure mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von höchstens 600 g/mol.
- 10 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei Komponente (A) einen Gehalt phenolischer Endgruppen von mindestens 0,04 Gew.-% aufweist, berechnet als Gewichtsmenge OH bezogen auf die Gewichtsmenge der Komponente (A).
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei Komponente (A) folgende Bestandteile umfasst:
- 15 (A1) mindestens ein Polyarylenether mit höchstens 0,01 Gew.-% phenolischer Endgruppen berechnet als Gewichtsmenge OH bezogen auf die Gewichtsmenge der Komponente (A1), und
- 20 (A2) mindestens ein Polyarylenether mit mindestens 0,1 Gew.-% phenolischer Endgruppen berechnet als Gewichtsmenge OH bezogen auf die Gewichtsmenge der Komponente (A2).
- 25 4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei die Polyarylenether der Komponente (A2) durch ein Verfahren erhältlich sind, welches folgende Schritte in der Reihenfolge a-b-c umfasst:
- 30 (a) Bereitstellung mindestens eines Polyarylenethers (P), der überwiegend Phenolat-Endgruppen aufweist, in Gegenwart eines Lösungsmittels (L),
 (b) Zugabe mindestens einer mehrfunktionellen Carbonsäure und
 (c) Gewinnung der Polyarylenether der Komponente (A2) als Feststoff.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 4, wobei die Polyarylenether der Komponente (A) aufgebaut sind aus Bausteinen der allgemeinen Formel I:
- 35



mit folgenden Bedeutungen

- 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, wobei wenigstens eines aus Q,
 T und Y von -O- verschieden ist, und wenigstens eines aus Q, T
 10 und Y für -SO₂- steht und
 Ar, Ar¹: unabhängig voneinander C₆-C₁₈-Arylengruppe.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei Q, T und Y in Formel (I) unabhängig
 voneinander ausgewählt sind aus -O- und -SO₂- und wenigstens eines aus Q, T
 15 und Y für -SO₂- steht.
7. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 5 oder 6, wobei Ar und Ar¹ in Formel
 (I) unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,4-
 20 Phenylen, 1,3-Phenylen, Naphthylen und 4,4'-Bisphenylen.
8. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 7 enthaltend von 50 bis 94,999
 Gew.-% der Komponente (A), von 5 bis 49,7 Gew.-% der Komponente (B) und
 von 0,001 bis 0,3 Gew.-% der Komponente (C), wobei die Summe der Gew.-%
 der Komponenten (A), (B) und (C) 100 Gew.-% ergibt.
 25
9. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei die Polyarylsulfide
 der Komponente (B) von 30 bis 100 Gew.-% aus Wiederholungseinheiten gemäß
 der allgemeinen Formel -Ar-S- aufgebaut sind, wobei -Ar- eine Arylengruppe mit
 6 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt.
 30
10. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei Komponente (B) Po-
 lyphenylensulfid, vorzugsweise Poly(1,4-phenylensulfid) ist.
11. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 10, wobei Komponente (C) aus
 35 mindestens einem Anhydrid einer mehrfunktionellen Carbonsäure gemäß der
 allgemeinen Struktur IV besteht:
- HOOC-R-COOH (IV),
- 40 wobei R einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Koh-
 lenstoffatomen repräsentiert, der optional weitere funktionelle Gruppen, vorzugs-
 weise ausgewählt aus OH und COOH, enthält, mit der Maßgabe, dass mindes-

tens zwei COOH-Gruppen jeder multifunktionalen Carbonsäure über zwei oder drei Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind.

- 5 12. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei Komponente (C) Bernsteinsäureanhydrid ist.
13. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 12 enthaltend als weitere Komponente (D) mindestens einen Füllstoff.
- 10 14. Zusammensetzung nach Anspruch 13 enthaltend von 5 bis 250 Gewichtsteile der Komponente (D) bezogen auf 100 Gewichtsteile der Mischung aus den Komponenten (A), (B) und (C).
- 15 15. Zusammensetzung nach Anspruch 13 oder 14, wobei Komponente (D) aus Glasfasern besteht.
- 20 16. Verwendung von Anhydriden multifunktionaler Carbonsäuren wie in den Ansprüchen 1 bis 15 definiert in Zusammensetzungen enthaltend mindestens ein Polyarylenether und mindestens ein Polyarylsulfid zur Erhöhung der Steifigkeit, zur Erhöhung der Reißdehnung oder zur Verbesserung der Schlagzähigkeit.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/066584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L71/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, 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	US 5 214 083 A (KODAIRA TETSUJI [JP] ET AL) 25 May 1993 (1993-05-25) claim 1; examples 1-3 column 5, line 21 - line 22 -----	1-16
X	GB 2 218 996 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 29 November 1989 (1989-11-29) claim 1; example 1 polyphenylene ether contains residual carboxylic acid anhydride -----	1-16
X	EP 0 394 933 A (TORAY INDUSTRIES [JP]) 31 October 1990 (1990-10-31) claim 3; examples 14-17 claim 3; examples 14-17 polyphenylene sulfide contains residual carboxylic acid anhydride ----- -/--	1-16
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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.	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 2 Februar 2010	Date of mailing of the international search report 15/02/2010	
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

International application No
PCT/EP2009/066584

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 20 643 A1 (BASF AG [DE]) 21 December 1995 (1995-12-21) claims 1-7 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2009/066584

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5214083	A	25-05-1993	NONE	
GB 2218996	A	29-11-1989	DE 3917026 A1 JP 2049023 A US 5028656 A US 5026764 A	30-11-1989 19-02-1990 02-07-1991 25-06-1991
EP 0394933	A	31-10-1990	DE 69031009 D1 DE 69031009 T2 HK 1009603 A1 JP 2283763 A JP 2707714 B2	14-08-1997 30-10-1997 07-04-2000 21-11-1990 04-02-1998
DE 4420643	A1	21-12-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/066584

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L71/00		
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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 214 083 A (KODAIRA TETSUJI [JP] ET AL) 25. Mai 1993 (1993-05-25) Anspruch 1; Beispiele 1-3 Spalte 5, Zeile 21 - Zeile 22 -----	1-16
X	GB 2 218 996 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 29. November 1989 (1989-11-29) Anspruch 1; Beispiel 1 polyphenylene ether contains residual carboxylic acid anhydride -----	1-16
X	EP 0 394 933 A (TORAY INDUSTRIES [JP]) 31. Oktober 1990 (1990-10-31) Anspruch 3; Beispiele 14-17 Anspruch 3; Beispiele 14-17 polyphenylene sulfide contains residual carboxylic acid anhydride ----- -/--	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		"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
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"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)		"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
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 2. Februar 2010		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 15/02/2010
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 Kositzka, Matthias

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066584

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 20 643 A1 (BASF AG [DE]) 21. Dezember 1995 (1995-12-21) Ansprüche 1-7 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066584

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5214083	A	25-05-1993	KEINE	
GB 2218996	A	29-11-1989	DE 3917026 A1 JP 2049023 A US 5028656 A US 5026764 A	30-11-1989 19-02-1990 02-07-1991 25-06-1991
EP 0394933	A	31-10-1990	DE 69031009 D1 DE 69031009 T2 HK 1009603 A1 JP 2283763 A JP 2707714 B2	14-08-1997 30-10-1997 07-04-2000 21-11-1990 04-02-1998
DE 4420643	A1	21-12-1995	KEINE	