



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2008 018 967 A1 2009.10.22

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2008 018 967.7

(51) Int Cl.⁸: C08G 2/00 (2006.01)

(22) Anmeldetag: 16.04.2008

C08G 2/18 (2006.01)

(43) Offenlegungstag: 22.10.2009

C08G 2/04 (2006.01)

(71) Anmelder:

Ticona GmbH, 65451 Kelsterbach, DE

(72) Erfinder:

Haubs, Michael, Dr., 55545 Bad Kreuznach, DE;
Hoffmockel, Michael, Dr., 65527 Niedernhausen,
DE; Lingnau, Jürgen, Dr., 55130 Mainz, DE;
Roeschert, Horst, Dr., 55437 Ober-Hilbersheim,
DE; Gronner, Robert, Erlanger, Ky., US

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Oxymethylenpolymere, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden bi- oder höhermodal verteilte Oxymethylenpolymere mit einem gezielten Gehalt an niedermolekularem Anteil von 1 bis 5 Massenprozent. Formkörper aus diesen Polymeren zeichnen sich durch hohe Tieftemperaturkerbschlagzähigkeit, verbunden mit hohem Elastizitätsmodul, aus.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Oxymethylenpolymere zur Herstellung von Formkörpern mit ausgezeichneter Tieftemperaturkerbschlagzähigkeit und hohem Elastizitätsmodul, deren Verwendung und Verfahren zur Herstellung der Oxymethylenpolymeren.

[0002] Oxymethylen-Polymeren sind durch die anionische Polymerisation von Formaldehyd zugänglich. Um die für eine praktische Anwendung erforderliche thermische Stabilität des Polymeren zu gewährleisten, werden die so erhaltenen Polymeren durch stabile Endgruppen verkappt, beispielsweise durch Einführung von Ether- oder Ester-Endgruppen. Beispiele dafür finden sich in den DE-AS-1,158,709, US-A-3,998,791, US-A-3,393,179, DE-A-1,445,255, DE-AS-1,158,709, US-A-4,097,453 und US-A-3,161,616.

[0003] Während mit Ester-Endgruppen verkappte Oxymethylen-Polymeren bei erhöhten Temperaturen oder in basischen Umgebungen abgebaut werden, zeichnen sich mit Ether-Endgruppen verkappte Oxymethylen-Polymeren durch eine höhere chemische Stabilität aus. Die bisher vorgeschlagenen Verfahren zur Herstellung dieser Polymeren umfassen jedoch einen separaten Schritt zur Verkappung der Polymeren (vergl. z. B. US-A-3,161,616), die für praktische Anwendungen erforderlichen hohen Molekulargewichte werden auf diesem Wege nicht erreicht. Zudem verläuft diese polymeranaloge Reaktion nicht quantitativ, was zu niedrigen Ausbeuten und/oder einem Produkt mit immer noch erhöhter Abbaurate führt.

[0004] Die so durch anionische Polymerisation von Formaldehyd erhaltenen Homopolymeren weisen eine unimodale Molekulargewichtsverteilung auf (Polymer Degradation and Stability, 92 (2007) 2181–2189).

[0005] Alternativ lassen sich stabile Oxymethylenpolymere dadurch herstellen, daß man Formaldehyd-Einheiten bildende Monomere, bevorzugt Trioxan, mit geringen Mengen von Comonomeren kationisch copolymerisiert und dadurch in geringen Mengen Oxyalkyleneinheiten weitgehend statistisch in die Kette einbaut. Die Molekulargewichtsregelung erfolgt dabei durch Überträger, in der Regel Dialkylformale. Durch Abbau der instabilen Enden bis zur ersten Oxyalkyleneinheit im Alkalischen (Hydrolyse) werden so Copolymeren erhalten, die stabile Hydroxyalkyl-(aus dem Comonomer) und Alkyl-Endgruppen (aus dem Überträger) aufweisen. So sind z. B. aus der EP-A-504,405 Oxymethylen-Polymeren bekannt, die neben Oxymethyleneinheiten geringe Anteile an anderen Oxyalkyleneinheiten, insbesondere an Oxyethylenen enthalten, und die einen geringen Gehalt an Formylendgruppen aufweisen. Der Anteil der anderen Oxyalkyleneinheiten, bezogen auf den Anteil der Oxymethyleneinheiten, beträgt 0,07 bis 0,5 Mol%. Bei Unterschreiten des angegebenen Gehaltes an Oxyalkyleneinheiten entstehen Polymere mit unzureichender Hitzebeständigkeit und Heisswasserbeständigkeit. Die Polymeren werden in Gegenwart einer ausgewählten Menge eines Perfluoralkylsulfonsäure(derivats) als Katalysator hergestellt und es kommen Wasser- und ameisensäurearme Monomere zum Einsatz. Die Deaktivierung des Polymerisationsgemisches erfolgt durch Zugabe von ausgewählten kristallinen basischen Adsorbentien, beispielsweise von Oxiden oder von Hydroxiden von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Entsprechend lassen sich auch Copolymeren mit einem höheren Gehalt an Oxyalkyleneinheiten herstellen.

[0006] Unter den genannten Polymerisationsbedingungen fällt das gebildete Polymer bereits in der frühen Phase der Polymerisation aus – unabhängig davon, ob man eine Substanzpolymerisation, eine Polymerisation in Gegenwart eines inerten Lösemittels oder eine Suspensionspolymerisation durchführt. Dies führt in der Folge immer zu einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung: Ein Maximum in der Kurve der Molekulargewichtsverteilung befindet sich dabei typischerweise bei vergleichsweise niedrigen Molekulargewichten, beispielsweise bei 2.000 bis 5.000 Dalton; ein weiteres Maximum in der Kurve der Molekulargewichtsverteilung befindet sich dabei typischerweise bei vergleichsweise hohen Molekulargewichten, beispielsweise bei 50.000 – 100.000 Dalton. Der Massenanteil des niedermolekularen Anteils liegt zwischen 5 und 15%. Der niedermolekulare Anteil lässt sich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmen. Diese signifikanten Mengen des niedermolekularen Anteils haben einen nicht unerheblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Polymeren.

[0007] Auch aus kationischer Polymerisation des Trioxan sind andererseits Oxymethylenpolymere mit unimodaler Molekulargewichtsverteilung bekannt (EP 0 716 105 A1), die sich durch verbesserte Schlagzähigkeit und Biege-E-Modul auszeichnen. Die Verbesserung wird durch Einstellung einer unimodalen Molmassenverteilung, eines Comonomergehaltes von 0,3 bis 0,9 mol% und eines Schmelzindexes von 1 bis 5 g/10 min erzielt.

[0008] Die Herstellung dieser Polymere erfolgt durch Polymerisation in homogener Phase bei erhöhter Temperatur. Dadurch treten verstärkt Nebenreaktionen auf und die Polymerausbeute bei der Herstellung ist begrenzt.

[0009] Schließlich sind Oxymethylenpolymere bekannt, die durch Zumischung von linearen niedermolekularen Oxymethylenanteilen zu konventionell durch kationische Polymerisation hergestellten Oxymethylenpolymeren hergestellt werden (US 6,388,049 B1). Diese Zumischung erfolgt im Bereich von 1 bis 500 Teile auf 100 Teile konventionell hergestelltem Oxymethylenpolymer. Ausgehend von mindestens 5% niedermolekularem Anteil im Basispolymer wird somit ein Oxymethylenpolymer mit einem niedermolekularem Anteil im Bereich von mindestens 6% bis 84% im Polymer beschrieben. Zum größten Teil handelt es sich bei diesem niedermolekularen Anteil um lineare Polymere.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von ausgewählten Oxymethylenpolymeren, die sich mittels an sich bekannter Formgebungsverfahren zu Formkörpern verarbeiten lassen, welche sich durch eine sehr hohe Tieftemperaturkerbschlagzähigkeit und weiter erhöhtem Elastizitätsmodul auszeichnen.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft Oxymethylenpolymere, die Homopolymere oder Copolymeren sind, bei denen das molare Verhältnis von Comonomereinheiten zu Oxymethyleneinheiten kleiner als 0,008 ist, die eine mindestens bimodale Molekulargewichtsverteilung aufweisen und bei denen der Anteil von niedermolekularen Oxymethylenpolymeren mit Molekulargewichten unterhalb von 10.000 Dalton zwischen 1 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Oxymethylenpolymeren, beträgt. Bevorzugt liegt das molare Verhältnis von Comonomereinheiten zu Oxymethyleneinheiten zwischen 0,0004 und 0,005.

[0012] Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäß Oxymethylenpolymeren einen Anteil an Alkyltherendgruppen, bezogen auf alle Endgruppen, von mindestens 70% auf.

[0013] Der Anteil von niedermolekularen Oxymethylenpolymeren mit Molekulargewichten unterhalb von 10.000 Dalton beträgt bei den erfindungsgemäß Oxymethylenpolymeren 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Oxymethylenpolymeren. Der niedermolekulare Anteil besteht bevorzugt zu mehr als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 80 Gew.-%, aus zyklischen Polyoxymethylenen. Die Unterscheidung zwischen linearem und zyklischem Anteil lässt sich mittels MALDI-TOF-MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time of Flight Mass Spectrometry) vornehmen.

[0014] Die erfindungsgemäß Oxymethylenpolymeren weisen eine mindestens bimodale Molekulargewichtsverteilung auf. Dabei handelt es sich vorzugsweise um eine bimodale Verteilung, es kann sich aber auch um höhermodale Verteilungen handeln.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Produkt 0,04 bis 0,5 mol%, bezogen auf Oxymethyleneinheiten, der Struktur

-O-(CH₂)-,

worin x eine ganze Zahl von 2 bis 8 bedeutet.

[0016] Besonders bevorzugt ist die Oxyalkyleneinheit -O-(CH₂)₂-.

[0017] Die Molekulargewichte, charakterisiert als Volumenschmelzindex MVR, dieser Polymeren können innerhalb weiter Bereiche eingestellt werden. Typische MVR-Werte betragen 0,1 bis 100 g/10 min, bevorzugt 1 bis 80 g/10min, besonders bevorzugt 2 bis 20 g/10 min, gemessen nach EN ISO 1133 bei 190°C bei einer Belastung von 2,16 kg.

[0018] Erfindungsgemäße Produkte können beispielsweise hergestellt werden, indem eine Mischung der Monomere (vorzugsweise Trioxan und Dioxolan) und Molekulargewichtsregler (vorzugsweise Methylal) bei Temperaturen oberhalb von 65°C in einem gasdichten Polymerisationsreaktor mit einem kationischen Initiator versetzt werden. Durch die Kristallisationswärme des ausfallenden Polymers erwärmt sich das Reaktionsgemisch. Gegebenfalls kann weitere Wärme zugeführt werden, so dass sich ein vorgegebenes Temperaturprofil (Polymerisationstemperatur als Funktion der Polymerisationszeit) $T = f(t)$ einstellen lässt. Das Temperaturprofil lässt sich so einstellen, daß das Reaktionsgemisch zum Ende der Polymerisation wieder homogen wird. Durch Zusatz einer basischen Komponente (beispielsweise Triethylamin) in die homogene Schmelze wird die Polymerisation abgebrochen. Da sich der niedermolekulare Anteil zu Beginn der Fällungspolymerisation bildet und in der polymerisationsaktiven Schmelze wieder verschwindet, lässt sich durch den Zeitpunkt der Zugabe der basischen Komponente oder durch das Temperaturprofil der Polymerisation der Gehalt des niedermolekularen Anteils gezielt zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-% einstellen. Im Anschluss wird das Rohpolymer aufgearbeitet, eventuell vorhandene instabile Halbacetalendgruppen durch Hydrolyse abgebaut, compoundiert und konfektioniert.

oniert. Diese Verfahrensschritte sind dem Fachmann bekannt.

[0019] Gewünschtenfalls können geringe Mengen von Verzweigern eingesetzt werden. Üblicherweise beträgt die Menge an Verzweigern nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Oxymethylen-Polymeren verwendeten Gesamtmonomermenge, vorzugsweise nicht mehr als 0,3 Gew.-%. Bevorzugte Verzweiger sind mehrfach funktionelle Epoxide, mehrfach funktionelle Glycidylether oder mehrfach funktionelle cyclische Formale.

[0020] Bevorzugte Kettenüberträger (Regler) sind Verbindungen der Formel I



worin R¹ und R² unabhängig voneinander lineare oder verzweigte Alkylreste, insbesondere C₁-C₆-Alkylreste, die bevorzugt geradkettig sind, bedeuten.

[0021] Besonders bevorzugt sind R¹ und R² unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, insbesondere Methyl.

[0022] r bedeutet eine ganze Zahl und kann die Werte von 1 bis 9 annehmen.

[0023] Besonders bevorzugte Kettenüberträger sind Verbindungen der Formel I, worin r = 1 ist, ganz besonders bevorzugt Methylal.

[0024] Zur gezielten Erzeugung von OH-Endgruppen im Polymeren können auch Kettenüberträger eingesetzt werden, die Protonen übertragen. Beispiele für diese Gruppe sind Wasser, Ameisensäure, einfache und mehrfache Alkohole wie Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Butandiol, Glycerin oder 1,1,1-Trimethylolpropan. Durch Einsatz dieser protischen Überträger werden zum einem gewissen Anteil instabile Halbacetal-Endgruppen erzeugt, die in der anschließenden Hydrolyse zu stabilen Alkylen-OH Endgruppen führen. Bevorzugte Überträger sind mehrfache Alkohole.

[0025] Die Kettenüberträger werden üblicherweise in Mengen von bis zu 20.000 Gewichts-ppm, vorzugsweise von 100 bis 5.000 ppm, besonders bevorzugt 200 bis 2000 ppm bezogen auf das Monomergemisch, eingesetzt.

[0026] Als Initiatoren können insbesondere starke Protonensäuren, wie fluorierte oder chlorierte Alkyl- und Arylsulfonsäuren verwendet werden. Beispiele dafür sind Trifluormethansulfonsäure oder deren Derivate, wie Ester oder Anhydride von Protonensäuren, insbesondere Trifluormethansulfonsäureanhydrid oder Trifluormethansulfonsäureester, wie die Alkylester. Ebenfalls geeignet sind Perchlorsäure und deren Ester. Erfundungsgemäß sind Initiatoren solche Verbindungen, die in Konzentrationen von < 10⁻⁴ Mol% die Polymerisation starten. Grundsätzlich lassen sich auch Lewis-Säuren wie z. B. BF₃ oder BF₃-Etherate als Initiatoren, allerdings in etwas höheren Konzentrationen, einsetzen.

[0027] Alternativ können die erfundungsgemäßen Polymere durch Mischung von unimodal verteilten und konventionellen bi- oder höhermodal verteilten Oxymethylenpolymeren, die 5 bis 15 Massenprozent niedermolekularen Anteil enthalten, hergestellt werden. Unimodal verteilte Polyoxyoxymethylenpolymere sind in EP 0716 105 beschrieben. Unter unimodal verteilten Oxymethylenpolymeren werden im Rahmen dieser Beschreibung solche Polymere verstanden, die nur einen Peak in der Molekulargewichtsverteilung aufweisen, wobei dieser Peak oberhalb von 10.000 Dalton, bevorzugt zwischen 30.000 und 200.000 Dalton, liegt.

[0028] Auch ist es möglich zu den erfundungsgemäßen Polymeren zu gelangen, indem man bei bi- oder höhermodal verteilten Polymeren den niedermolekularen Anteil durch Fraktionierung abtrennt.

[0029] Die aus so erhaltenen erfundungsgemäßen Oxymethylen-Polymeren hergestellten Formkörper weisen hervorragende Tieftemperatur Kerbschlagzähigkeiten und hohe Elastizitätsmodule bei gleichzeitig guter chemischer Beständigkeit auf.

[0030] Die Formgebung kann nach bekannten Formverfahren erfolgen, beispielsweise durch Blasformen oder durch Spritzguss.

[0031] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der oben beschriebenen Oxymethylenpolymeren zur Her-

stellung von Formkörpern mit guter Tieftemperaturkerbschlagzähigkeit.

[0032] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

[0033] Die Polymerisation wurde in einem gasdichten, druckstabilen Zweischnellenextruder mit 7 etwa gleich langen, separat einstellbaren Heizstufen (= Zonen 1 bis 7) durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen wurden mittels HPLC-Pumpen zudosiert und in der Vormischzone effizient durch statische Mischelemente gemischt, bevor sie zur Polymerisation in den Extruder gelangten. Als Deaktivator wurde eine Mischung aus 0,2 Gewichts-% Triethylamin in 1,3-Dioxolan verwendet. Diese Lösung wurde zwischen Zone 5 und 6 mit einer Förderrate von 40 g/h zudosiert.

[0034] 4 kg/h auf 80°C vorerwärmtes Trioxan und 4 g/h Methylal, in dem 300 ppm Trifluormethansulfonsäure und 600 ppm Triethylammoniumhydrogentriflat gelöst waren, wurden in den Extruder bei einer Wellenumdrehungszahl von 120 U/min gepumpt. Der Druck wurde durch ein Druckhalteventil am Ende des Extruders konstant bei 18 bar gehalten. Die Temperaturen für die einzelnen Heizzonen waren wie folgt:

Zone:	1	2	3	4	5	6	7
Temperatur	110	120	135	150	160	170	170
in °C:							

[0035] Die Verweilzeit im Extruder betrug ca. 1 min. Die Polymere wurden als Schmelze ausgetragen und in einem Vorlagegefäß aufgefangen. Nach dem Abkühlen wurden Polymerproben in Dimethylacetamid (= DMAc) in der Siedehitze gelöst, für etwa 1 h gekocht, um instabile Kettenenden zu entfernen.

[0036] Die nach dem Abkühlen ausgefallenen Polymere wurden 2 mal in Methanol aufgekocht, filtriert und getrocknet. Die Molekulargewichtsverteilung des Polymeren wies einen niedermolekularen Anteil von 3 Gew.-% auf.

Vergleichsbeispiele 2 bis 4

[0037] Als Vergleichsbeispiel 2 wurde das Oxymethylenpolymer des Beispiels 1 von EP 716,105 nachgestellt.

[0038] Das Oxymethylenpolymer von Vergleichsbeispiel 3 wurde folgendermaßen hergestellt: eine Mischung aus 100 g 1,3,5-Trioxan und 0,7 g 1,3-Dioxolan wurde bei 100°C mit 0,1 ml einer Lösung von Trifluormethansulfonsäure (200 ppm) in Methylal unter Röhren versetzt. Das nach einer Reaktionszeit von ca. 5 min feste Reaktionsprodukt wurde in DMAc in der Siedehitze gelöst und 1 h Rückfluß gekocht, um instabile Kettenenden zu entfernen. Das nach dem Abkühlen ausgefallene Polymere wurde 2 mal in Methanol aufgekocht, filtriert und getrocknet.

[0039] Als Vergleichsbeispiel 4 wurde das kommerzielle Produkt Delrin® 100P eingesetzt und charakterisiert.

[0040] Einzelheiten der untersuchten Proben sind in der nachstehenden Tabelle zu finden.

Bei- spie- l Nr.	niedermolekularer Anteil (Gew.-%) (*)	Comonomergehalt (mol%)	Schmelzindex MVR190/2,16 (ml/10 min)	Zug -E- Mo- dul (MP a)	Kerbschlagzähigkeit -30°C (kJ/m²)
1	3	0,28	2,1	290 0	13
2	0	0,55	2,4	280 0	13,2
3	12	0,28	2	285 0	9,1
4	0	0	2,5	264 5	13,5

(*): der niedermolekulare Anteil in Gew.-% wurde aus dem Verhältnis der Peakflächen der entsprechenden GPC-Kurven berechnet. Die GPC-Messungen wurden in Hexafluorisopropanol vorgenommen und PMMA als Standard verwendet.

Beispiel 5: Abtrennen der niedermolekularen Bestandteile aus Oxymethylenpolymeren

[0041] 4 g Oxymethylenpolymer mit einem Schmelzeindex MVR von 2,5 ml/10 min und einem Anteil von niedermolekularen Anteilen von 10 Gew.-%, wurden in 40 g eines Gemisches aus 85 Gew.-% Methanol, 15 Gew.-% Wasser und 500 ppm Triethylamin für 10 min in einem Autoklaven unter Rühren auf 170°C erhitzt. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur (ohne Rühren) wurde die überstehende trübe Flüssigkeit von den am Boden liegenden groben Polymerteilchen durch einfaches Dekantieren getrennt. Die groben Polymerteilchen hatten nach dem Trocknen ein Gewicht von 3,4 g und wiesen einen niedermolekularen Anteil von 5 Gew.-% auf.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 1,158,709 [\[0002\]](#)
- US 3998791 A [\[0002\]](#)
- US 3393179 A [\[0002\]](#)
- DE 1445255 A [\[0002\]](#)
- DE 1158709 [\[0002\]](#)
- US 4097453 A [\[0002\]](#)
- US 3161616 A [\[0002, 0003\]](#)
- EP 504405 A [\[0005\]](#)
- EP 0716105 A1 [\[0007\]](#)
- US 6388049 B1 [\[0009\]](#)
- EP 0716105 [\[0027\]](#)
- EP 716105 [\[0037\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Polymer Degradation and Stability, 92 (2007) 2181–2189 [\[0004\]](#)
- EN ISO 1133 [\[0017\]](#)

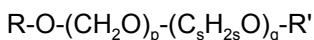
Patentansprüche

1. Oxymethylenpolymere, die Homopolymere oder Copolymeren sind, bei denen das molare Verhältnis von Comonomereinheiten zu Oxymethyleneeinheiten kleiner als 0,008 ist, und die eine mindestens bimodale Molekulargewichtsverteilung aufweisen, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil von niedermolekularen Oxymethylenpolymeren mit Molekulargewichten unterhalb von 10.000 Dalton zwischen 1 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Oxymethylenpolymeren, beträgt.

2. Oxymethylenpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Comonomereinheiten zu Oxymethyleneeinheiten zwischen 0,0004 und 0,005 liegt.

3. Oxymethylenpolymere nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Anteil an Alkyletherendgruppen, bezogen auf alle Endgruppen, von mindestens 70 % aufweisen.

4. Oxymethylenpolymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens 70 % an Polymeren der allgemeinen Formel



enthalten, wobei R und R' Alkylreste darstellen, s eine ganze Zahl von 2 bis 10 bedeutet und p und q für gemittelte statistische Anteile der Comonomeren stehen, wobei q/p kleiner als 0,008 ist, wobei die Oxymethylenpolymeren eine mindestens bimodale Molekulargewichtsverteilung aufweisen, bei welcher der Anteil von niedermolekularen Oxymethylenpolymeren mit einem Molekulargewicht von unter 10.000 Dalton zwischen 1 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Oxymethylenpolymeren, liegt.

5. Oxymethylenpolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die niedermolekularen Bestandteile zu mehr als 50 Massenprozent aus zyklischen Oxymethylenpolymeren bestehen.

6. Oxymethylenpolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die niedermolekularen Bestandteile zu mehr als 80 Massenprozent aus zyklischen Oxymethylenpolymeren bestehen.

7. Oxymethylenpolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Molekulargewichtsverteilung der niedermolekularen Oxymethylenpolymeren mit Molekulargewichten unterhalb von 10.000 Dalton eine Polydispersität M_w/M_n von < 1,5, bevorzugt von < 1,2 aufweisen.

8. Oxymethylenpolymere nach einem der Anprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxyalkyleneinheiten $-\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ sind.

9. Verfahren zur Herstellung von Oxymethylenpolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Formaldehyd-Einheiten bildendes Monomeres, bevorzugt Trioxan, gegebenenfalls zusammen mit einem C-C-Einheiten bildenden Comonomeren, zusammen mit einem Kettenüberträger und einem Initiator der kationischen Polymerisation so polymerisiert werden, daß zunächst eine Fällungspolymerisation erfolgt, die Polymerisation aber in der Endphase homogen erfolgt und durch Zugabe einer basischen Verbindung abgebrochen wird, wobei das Temperaturprofil und die Polymerisationsdauer so eingestellt werden, daß Oxymethylenpolymere mit einem Gehalt an niedermolekularen Bestandteilen zwischen 1 und 5 Gew.-% entstehen.

10. Verfahren zur Herstellung von Oxymethylenpolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Oxymethylenpolymer mit einem Anteil von niedermolekularen Oxymethylenpolymeren mit Molekulargewichten unterhalb von 10.000 Dalton von mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Oxymethylenpolymeren, durch fraktionierte Fällung in ein Oxymethylenpolymer mit einem Anteil an niedermolekularen Oxymethylenpolymeren von weniger als 5 Gew.-% übergeführt wird.

11. Verfahren zur Herstellung von Oxymethylenpolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Oxymethylenpolymer mit einem Anteil von niedermolekularen Oxymethylenpolymeren mit Molekulargewichten unterhalb von 10.000 Dalton von mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Oxymethylenpolymeren, und ein unimodal verteiltes Oxymethylenpolymer miteinander gemischt werden.

12. Verwendung der Oxymethylenpolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Form-

DE 10 2008 018 967 A1 2009.10.22

körpern mit guter Tieftemperaturkerbschlagzähigkeit.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen