



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08L 65/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/17544 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1992 (15.10.92)		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00629 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. März 1992 (21.03.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 11 197.4 6. April 1991 (06.04.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : EPPLE, Ulrich [DE/DE]; Alter Höchster Weg 8, D-6236 Eschborn (DE). SCHNELLER, Arnold [DE/DE]; Aternweg 41, D-6500 Mainz 21 (DE). CHERDRON, Harald [DE/DE]; Eichenweg 40, D-6200 Wiesbaden (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top;">(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00629 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. März 1992 (21.03.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 11 197.4 6. April 1991 (06.04.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : EPPLE, Ulrich [DE/DE]; Alter Höchster Weg 8, D-6236 Eschborn (DE). SCHNELLER, Arnold [DE/DE]; Aternweg 41, D-6500 Mainz 21 (DE). CHERDRON, Harald [DE/DE]; Eichenweg 40, D-6200 Wiesbaden (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00629 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. März 1992 (21.03.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 11 197.4 6. April 1991 (06.04.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : EPPLE, Ulrich [DE/DE]; Alter Höchster Weg 8, D-6236 Eschborn (DE). SCHNELLER, Arnold [DE/DE]; Aternweg 41, D-6500 Mainz 21 (DE). CHERDRON, Harald [DE/DE]; Eichenweg 40, D-6200 Wiesbaden (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: ALLOYS OF CYCLOOLEFIN POLYMERS AND POLYARYLETHET KETONES (54) Bezeichnung: LEGIERUNGEN AUS CYCLOOLEFINPOLYMEREN UND POLYARYLETHETKETONEN (57) Abstract Polymer alloys contain (A) at least one cycloolefin polymer and (B) at least one polyarylether ketone, the quantity of (A) amounting to 1 to 99 wt% and the quantity of (B) amounting to 99 to 1 wt%, whereas both quantities added together form 100 wt% of the whole alloy. Such polymer alloys are useful as matrices for composite materials or for producing mouldings. (57) Zusammenfassung Polymerlegierungen, die (A) mindestens ein Cycloolefinpolymer und (B) mindestens ein Polyaryletherketon enthalten, wobei die Mengen von (A) 1 bis 99 Gew.-% und von (B) 99 bis 1 Gew.-% betragen, die sich relativ in bezug auf die Gesamtlegierung auf 100 Gew.-% ergänzen, werden beschrieben. Solche Polymerlegierungen können als Matrixmaterial für Verbundwerkstoffe oder zur Herstellung von Formkörpern verwendet werden.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Beschreibung

Legierungen aus Cycloolefinpolymeren und Polyaryletherketonen

Die Synthese und die Eigenschaften von Cycloolefinpolymeren sind Gegenstand vieler Publikationen in jüngster Zeit. Es ist bekannt daß diese Olefine mittels verschiedener Katalysatoren polymerisiert werden können. Dabei verläuft die Polymerisation in Abhängigkeit vom Katalysator über Ringöffnung (US-A-3557072, US-A-4178424) oder unter Öffnung der Doppelbindung (EP-A-156464, EP-A-283164, EP-A-291208, EP-A-291970, DE-A-3922546).

Cycloolefinhomo- und copolymere sind eine Polymerklasse mit herausragendem Eigenschaftsniveau. Sie zeichnen sich u.a. aus durch hohe Wärmeformbeständigkeit, hydrolytische Stabilität, geringe Wasseraufnahme, Witterungsbeständigkeit und Transparenz. Allerdings ist die Verarbeitbarkeit bei hohen Temperaturen und Scherkräften durch oxidative und thermische Prozesse limitiert. Um den thermischen Verarbeitungsbereich zu vergrößern werden Additive wie Antioxidantien und thermische Stabilisatoren eingesetzt. Hohe Gehalte an Additiven können dazu führen, daß eine stark negative Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften wie des E-Moduls und der Reißspannung auftritt. Additive können somit als Weichmacher wirken, wobei auch der Schubmodul über einen breiten Temperaturbereich herabgesetzt wird.

Um die Verarbeitbarkeit eines Polymeren ohne Auftreten hoher Scherkräfte zu gewährleisten kann die Fließfähigkeit des Polymeren durch Fließverbesserer wie PE-Wachse verbessert werden. Es wird aber auch hier eine stark negative Beeinträchtigung der oben erwähnten mechanischen Eigenschaften verzeichnet.

Polyaryletherketone sind gleichfalls gut bekannt, was die große Zahl von Publikationen über Synthese und Eigenschaften belegt:

US-A-3953400; US-A-3956240; US-A-4247682; US-A-4320224; US-A-4339568; Polymer 22 (1981), 1096-1103; Polymer 24 (1983), 953-958.

Auch bei Polyaryletherketonen handelt es sich um eine wertvolle Polymerklasse, die sich u.a. durch gute Schlagzähigkeit und hohe thermische Beständigkeit auszeichnet. Einige Polyaryletherketone sind hoch kristallin und zeigen Schmelztemperaturen von weit über 300 °C, andere sind amorph. Amorphe und teilkristalline Polyaryletherketone können mit unterschiedlichen Molekulargewichten durch elektrophile aromatische Substitution (US-A-3065205; US-A-3956240) bzw. nukleophile aromatische Substitution (J. Polymer Sci., 1967, A-1, 5, 2415-2427; US-A-4107837; US-A-4175175, DE-B-1545106, CA-A-847963, DE-A-2803873) synthetisiert werden.

Beide Polymerklassen werden thermoplastisch verarbeitet. Hohe und zeitlich lange thermische Belastungen führen bei den Cycloolefinpolymeren zu Zersetzungs- und Oxidationsprodukten. Kürzere thermische Belastungsintervalle, d.h. höhere Ausstoßleistungen durch Verbesserung der Fließfähigkeit, beim Extrudieren bzw. Spritzgießen wären deshalb von Vorteil. Für einige Anwendungen der Polyaryletherketone, beispielsweise als Matrixmaterialien für Composites, sind deren mechanische Eigenschaften beispielsweise der E-Modul bzw. der Schubmodul weiterhin verbesserungsbedürftig. In diesem Zusammenhang ist die hohe Wasseraufnahme amorpher Polyaryletherketone störend. Sie schränkt den Dauereinsatz bei hoher Feuchtigkeit ein, da die Dimensionsstabilität nicht gewährleistet ist. Eine geringere Wasseraufnahme wäre deshalb von Vorteil. Es ist nun bekannt, daß wichtige Eigenschaften von Polymeren, wie die obengenannten verändert werden können, in dem man Polymere mit anderen Polymeren legiert. Man ist bis heute jedoch weit davon entfernt, die Eigenschaften einer Legierung aus den Eigenschaften der Einzelkomponenten gesichert vorhersagen zu können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Legierungen aus Cycloolefinpolymeren und Polyaryletherketonen mit erhöhter Fließfähigkeit unter weiterer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bereitzustellen.

3

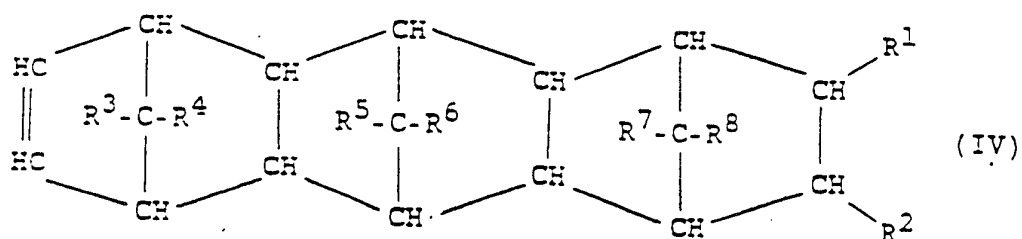
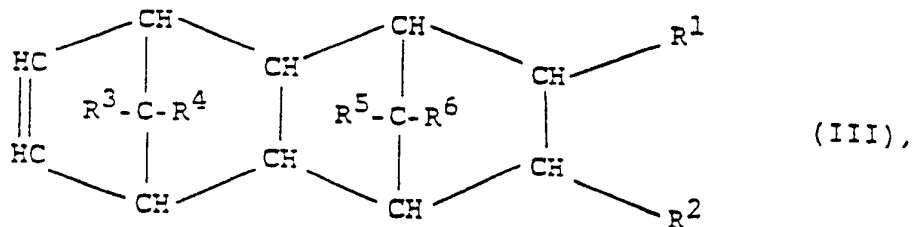
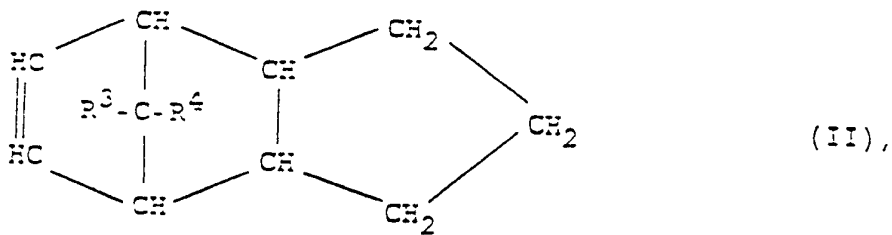
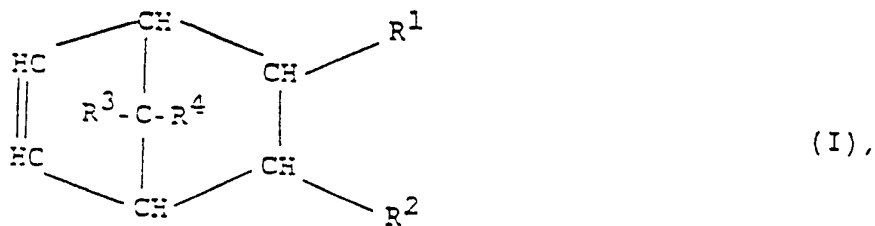
Gegenstand der Erfindung sind Polymerlegierungen enthaltend mindestens zwei Komponenten (A) und (B), dadurch gekennzeichnet, daß

(A) mindestens ein Cycloolefinpolymer und

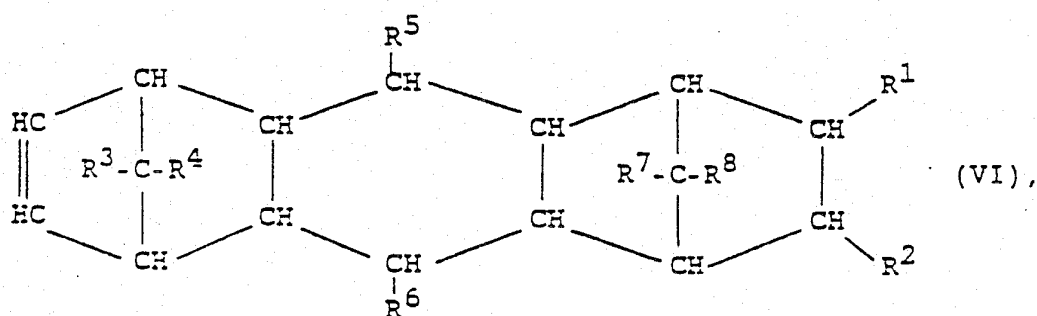
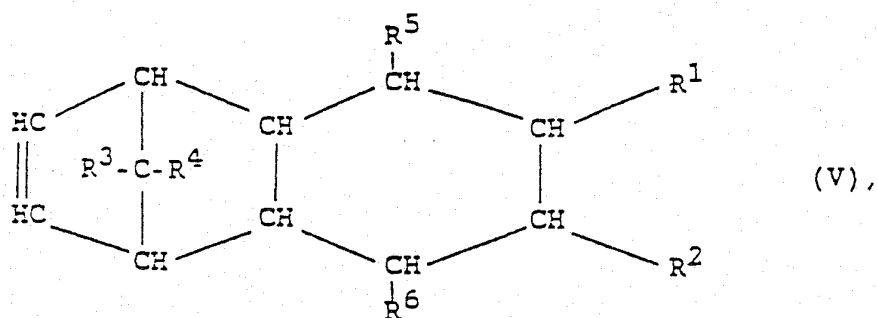
(B) mindestens ein Polyaryletherketon ist,

wobei (A) in Mengen von 1 bis 99 Gew.% und (B) in Mengen von 99 bis 1 Gew.% enthalten sind und sich die Mengen von (A) und (B), relativ in Bezug auf die Gesamtlegierung auf 100 Gew.% ergänzen.

Für die Legierungen gemäß der Erfindung geeignete Cycloolefinpolymere (A) enthalten Struktureinheiten, die von mindestens einem Monomeren der Formeln I bis VI oder VII

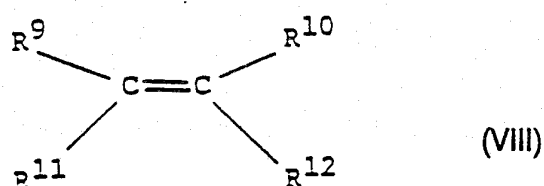


4



abgeleitet sind, worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_8 -Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können und n eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist.

Die Cycloolefinpolymere (A) können neben den Struktureinheiten, die von mindestens einem Monomeren der Formeln I bis VII abgeleitet sind weitere Struktureinheiten enthalten, die von mindestens einem acyclischen 1-Olefin der Formel VIII



abgeleitet sind, worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_8 -Alkylrest bedeuten.

Bevorzugte Comonomere sind Ethylen oder Propylen. Es werden insbesondere Copolymere aus polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und den acyclischen Olefinen der Formel VIII, eingesetzt. Besonders bevorzugte Cycloolefine sind Norbornen und Tetracyclododecen, die durch C_1 - C_6 -Alkyl substituiert sein können, wobei Ethylen-Norbornen-Copolymere von besonderer Bedeutung sind. Von den monocyclischen Olefinen der Formel VII ist Cyclopenten, das substituiert sein kann, bevorzugt. Als polycyclische Olefine, monocyclische Olefine und offenkettige Olefine sind auch Gemische zweier oder mehrerer Olefine des jeweiligen Typs zu verstehen. Das heißt, es können Cycloolefinhomopolymere und Copolymere wie Bi-, Ter- und Multipolymere eingesetzt werden.

Die unter Öffnung der Doppelbindung verlaufenden Cycloolefinpolymerisationen können sowohl homogen, das bedeutet, das Katalysatorsystem ist im Polymerisationsmedium löslich (DE-A-3 922 546, EP-A-0 203 799), als auch mit einem klassischen Ziegler-Katalysatorsystem katalysiert werden (DD-A-222 317, DD-A-239 409).

Die Cycloolefinhomo- und copolymere, die Struktureinheiten abgeleitet von Monomeren der Formeln I bis VI oder VII enthalten, werden bevorzugt mit Hilfe eines homogenen Katalysators, bestehend aus einem Metallocen, dessen Zentralatom ein Metall aus der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob und Tantal ist, welches mit zwei miteinander verbrückten ein- oder mehrkernigen Liganden eine Sandwichstruktur bildet, und einem Aluminoxan, hergestellt. Die Darstellung der verbrückten Metallocene erfolgt nach einem bekannten Reaktionsschema (vgl. J. Organomet. Chem. 288 (1985) 63-67 und EP-A-320 762). Das als Cokatalysator fungierende Aluminoxan ist nach verschiedenen Methoden erhältlich (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429). Die Struktur als auch die Synthese dieses Katalysators sowie die geeigneten Bedingungen für die Polymerisation dieser Cycloolefine sind ausführlich in der DE-A-3 922 546 und in einer prioritätsälteren, noch nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung

(DE-A-4 036 264) beschrieben. Bevorzugt werden Cycloolefinpolymere mit einer Viskositätszahl größer 20 cm³/g und einer Glasatemperatur zwischen 100 und 200°C eingesetzt.

Die Legierungen können auch Cycloolefinpolymere enthalten, die unter Ringöffnung in Gegenwart beispielsweise von wolfram-, molybdän-, rhodium- oder rheniumhaltigen Katalysatoren polymerisiert wurden. Die dabei erhaltenen Cycloolefinpolymere besitzen Doppelbindungen, die durch Hydrierung entfernt werden können (US-A-3 557 072 und US-A-4 178 424).

Die für die Legierungen gemäß der Erfindung eingesetzten Cycloolefinpolymere können auch durch Pfropfung mit mindestens einem Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe der (a) α,β -ungesättigten Carbonsäuren und/oder ihrer Derivate, (b) Styrole, (c) organischen Siliconkomponenten, die eine olefinische ungesättigte Bindung und eine hydrolysierbare Gruppe enthalten und (d) ungesättigten Epoxykomponenten, modifiziert sein. Die erhaltenen modifizierten Cycloolefinpolymere haben ähnlich exzellente Eigenschaften wie die unmodifizierten Cycloolefinpolymeren. Darüber hinaus besitzen sie speziell eine gute Adhäsion zu Metallen und synthetischen Polymeren. Hervorzuheben ist die gute Kompatibilität mit anderen Polymeren.

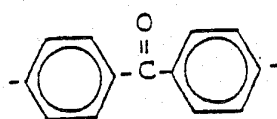
Für die Legierungen gemäß der Erfindung geeignete Polyaryletherketone (B) sind aus mindestens einer Struktureinheit der Formel IX



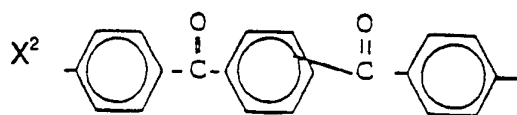
aufgebaut,

wobei -X- ausgewählt ist aus den bivalenten Resten

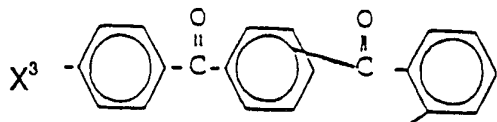
X¹



7

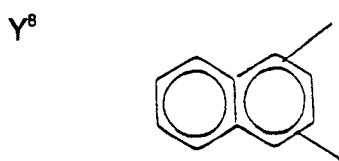
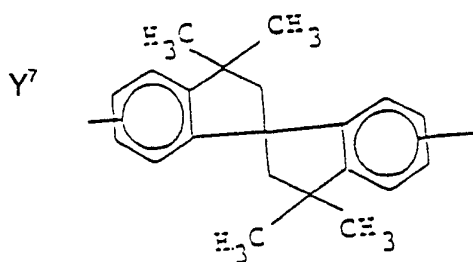
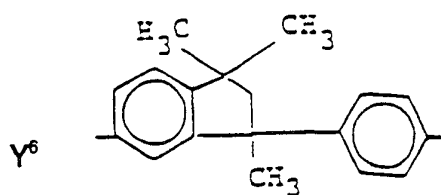
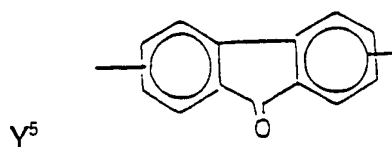
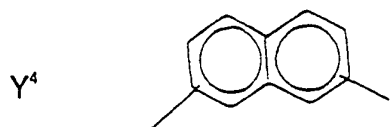
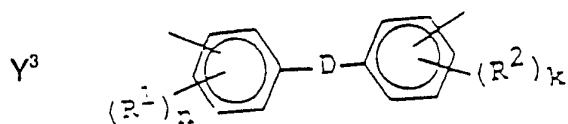
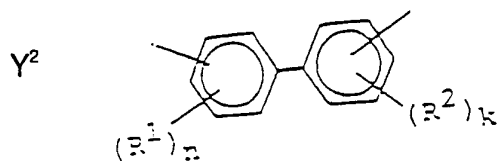


(meta- (m) oder para-(p)-Verknüpfung
für den mittleren Ring)

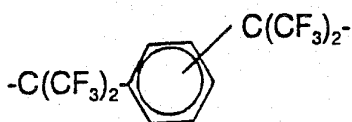
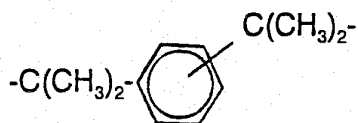
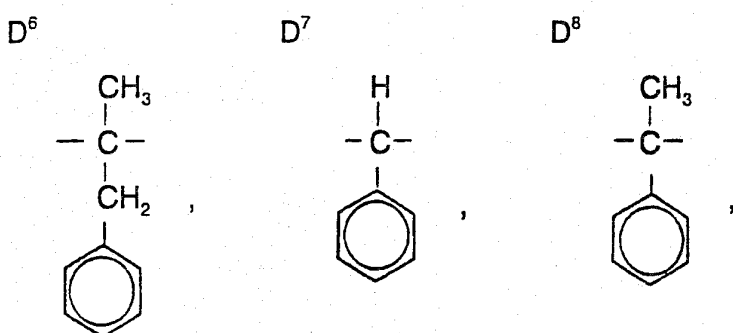
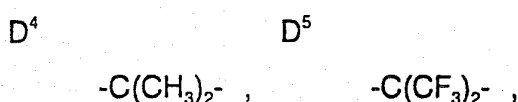
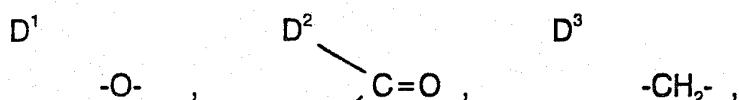


(m- oder p-Verknüpfung für den mittleren
Ring)

und -Y- ausgewählt ist aus den Resten



worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Halogen, vorzugsweise Brom, C_1 - C_8 -Alkyl oder -Alkoxy, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl oder -Alkoxy, Aryl-, vorzugsweise Phenyl, oder Aryloxygruppen darstellen, k und n gleich oder verschieden sind und im allgemeinen ganze Zahlen Null, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise Null, 1 oder 2, insbesondere Null oder 2 bedeuten und D eine Cycloalkylidengruppe oder eine Gruppe ausgewählt aus folgenden bivalenten Gruppen ist:



Das molare Verhältnis der Monomeren, enthaltend -X- bzw. -Y-, beträgt im allgemeinen 0,95 bis 1,05 zu 1,00, vorzugsweise 1:1. Bei Polyaryletherketonen, die unter Einsatz von Indanverbindungen mit Resten Y^6 und Y^7 hergestellt worden sind,

beträgt dieses molare Verhältnis im allgemeinen 1,0001 bis 1,0600 zu 1, vorzugsweise 1,0020 bis 1,0500 zu 1 und insbesondere 1,0040 bis 1,0500 zu 1.

Die aufgeführten Polymeren können Homopolykondensate sein, die also nur je eine Einheit vom Typ -X- und eine Einheit vom Typ -Y- je wiederkehrender Einheit enthalten, oder Copolykondensate, welche zwei oder mehrere verschiedene Einheiten vom Typ -X- und/oder zwei oder mehrere verschiedene Einheiten vom Typ -Y- enthalten.

-X- wird bevorzugt ausgewählt aus X^1 und X^2 und besonders bevorzugt ist X^2 . -Y- wird bevorzugt ausgewählt aus Y^1 , Y^2 , Y^3 , besonders bevorzugt ist Y^3 . -D- ist vorzugsweise D^2 , D^3 , D^4 , D^5 , D^6 , D^7 , D^8 , D^9 , D^{10} oder eine Cycloalkylidengruppe. Besonders bevorzugt sind D^4 , D^5 , D^9 , D^{10} oder eine Cycloalkylidengruppe.

Ist -X- ausgewählt worden aus X^1 und X^2 , so stellt -Y- nicht Y^4 dar. Wenn -Y- gleich Y^3 und n gleich Null ist, wird in diesem Falle D^1 und D^2 nicht ausgewählt.

Ist in der Struktureinheit der Formel (IX) -X- gleich X^3 , so ist -Y- bevorzugt Y^1 oder Y^2 und n ist Null, 1 oder 2, insbesondere Null.

Handelt es sich bei den Polyaryletherketonen nicht um Homo-, sondern um Copolykondensate, so wird -X- ebenfalls bevorzugt ausgewählt aus X^1 und X^2 , besonders bevorzugt ist X^2 . -Y- ist vorzugsweise Y^1 und/oder ein Rest ausgewählt aus Y^2 bis Y^8 . Besonders bevorzugt ist die Kombination Y^1 und Y^3 . Dabei beträgt die Summe der wiederkehrenden Struktureinheiten, in Mol-% definiert als [a] d.h. $[-O-Y^1-O-X^2-]$ und [b] d.h. $[-O-Y^3-O-X^2-]$ stets 100 Mol%. Beträgt [a] 50 bis 100 Mol% wird [b] 0 bis 50 Mol% so ergeben sich teilkristalline Polyaryletherketone. Beträgt [a] 0 bis 49 Mol% und [b] 51 bis 100 Mol%, so ergeben sich amorphe Polyaryletherketone.

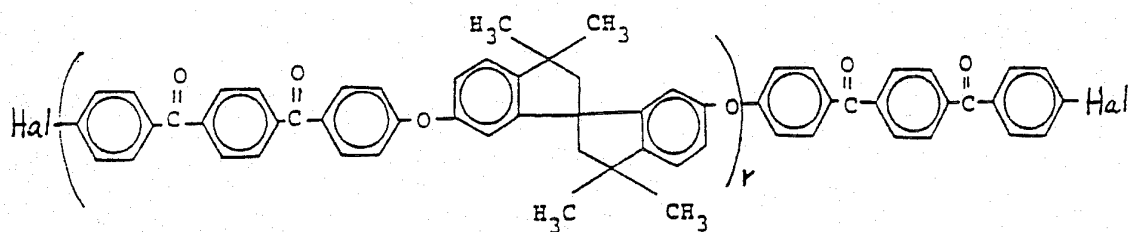
Amorphe Polyaryletherketone unterscheiden sich von den teilkristallinen Polyaryletherketonen, die beide in den Legierungen gemäß der Erfindung

eingesetzt werden können, dadurch, daß sie keinen Schmelzpunkt, sondern nur eine Glasatemperatur von mindestens 140 °C, vorzugsweise mindestens 155 °C besitzen.

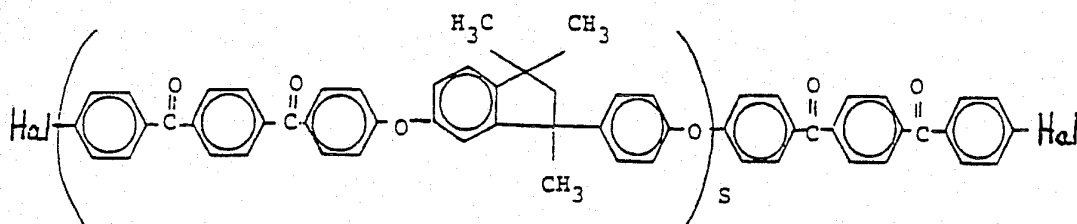
Für die Legierungen der Erfindung können auch ebenso Homo- und Copolykondensate eingesetzt werden, die -X- bevorzugt X^2 und/oder X^3 enthalten. Bevorzugte Copolykondensate sind eine Kombination aus X^2 und X^3 , wobei -Y- gleich Y^1 und n gleich Null ist.

Erfindungsgemäß können in den Legierungen auch lineare aromatische Polyaryletherketone, die aus mindestens einer der Struktureinheiten (IX) aufgebaut sind und deren Rest -Y- mindestens ein Rest Y^6 oder Y^7 darstellt, der auch zusätzlich Einheiten des Restes Y^3 enthalten kann, in dem -D- die Gruppe D^4 ist, eingesetzt werden. Derartige Polyaryletherketone besitzen eine Glasatemperatur von mindestens 170°C, vorzugsweise mindestens 185 °C.

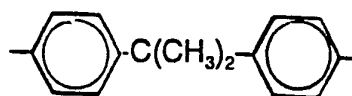
Vorzugsweise haben die indanhaltigen Polyaryletherketone die Struktur



oder



Wie erwähnt, kann neben der Indangruppierung auch ein bivalenter Rest der Formel



vorhanden sein. Die Indices r und s haben im allgemeinen Werte über 10, wobei sich die Molekulargewichte aus den Monomerverhältnissen ergeben und sich in den inhärenten Viskositäten der Polymeren ausdrücken. Bedingt durch den geringen Überschuß der eingesetzten Dihalogenverbindungen weisen die Polyaryletherketone Halogenatome (Hal), im allgemeinen Chlor und vorzugsweise Fluor, an den Kettenenden auf.

Neben der Verwendung eines Homo- oder eines Copolykondensates können auch Polymermischungen eingesetzt werden, bestehend aus zwei oder mehreren der oben erwähnten Homopolykondensate, aus einem oder mehreren der erwähnten Homopolykondensate und einem oder mehreren der erwähnten Copolykondensate oder aus zwei oder mehreren der erwähnten Copolykondensate.

Die Herstellung der Polyaryletherketone (B) erfolgt unter den üblichen Bedingungen nach den schon erwähnten Methoden, die beispielsweise auch in High Performance Polymers, 1989, Vol. I(1), 41-59 und in Polymer, 29 (1988), 358-369 beschrieben werden.

Die teilkristallinen Polyaryletherketone besitzen inhärente Viskositäten, bestimmt nach DIN 51562, als Maß für ihr Molekulargewicht, gemessen in einer Lösung von 0,1 g des Polymeren in 100 ml 96 %iger Schwefelsäure bei 25 °C, von im allgemeinen 0,2 bis 2,5 dl/g, bevorzugt 0,4 bis 2,5 dl/g und im besonderen 0,4 bis 2,0 dl/g.

Die inhärente Viskosität der amorphen Polyaryletherketone, gemessen in einer Lösung von 0,1 g des Polymeren in 100 ml Chloroform bei 25 °C, liegt im

allgemeinen bei 0,2 bis 2,5 dl/g, bevorzugt bei 0,4 bis 1,5 dl/g. Die indanhaltigen Polyaryletherketone haben eine Viskosität von mindestens 0,3 dl/g.

Die erfindungsgemäßen Legierungen enthalten bevorzugt 3 bis 97 Gew.% und besonders bevorzugt 5 bis 95 Gew.% der Cycloolefinpolymeren (A) und bevorzugt 97 bis 3 Gew.% und besonders bevorzugt 95 bis 5 Gew.% der Polyaryletherketone (B), wobei sich die Anteile der Komponenten A und B, relativ in Bezug auf die Gesamtlegierung auf 100 Gew.% ergänzen. Die erfindungsgemäßen Legierungen können ein oder mehrere Cycloolefinpolymere und ein oder mehrere Polyaryletherketone sowie modifizierte Cycloolefinpolymere, modifizierte Polyaryletherketone und Pfropfcopolymere enthalten.

Die erfindungsgemäßen Legierungen werden durch für Thermoplasten bekannte Standardmethoden hergestellt und verarbeitet, wie z.B. durch Kneten, Extrusion oder Spritzguß.

Die erfindungsgemäßen Legierungen können Additive enthalten, beispielsweise thermische Stabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Antistatika, Flammenschutzmittel, Plastifizierer, Farbstoffe, Pigmente, anorganische und organische Füllstoffe, d.h. insbesondere auch verstärkende Zusätze wie Glas-, Kohle- oder Hochmodulfasern. Die Legierungen können insbesondere vorteilhaft als Matrixmaterial für Verbundwerkstoffe eingesetzt werden. Sie eignen sich außerdem zur Herstellung von Formkörpern nach dem Spritzguß- oder Extrusionsverfahren, beispielsweise in Form von Platten, Fasern, Folien und Schläuchen.

Es wurden folgende Polymere nach Standardmethoden hergestellt:

Cycloolefincopolymer A1 [COC A1]

- A) Darstellung von Diphenylmethylen(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid - (Metallocen L)

Alle nachfolgenden Arbeitsoperationen sind in Inertgasatmosphäre unter Verwendung absolutierter Lösemittel durchgeführt worden (Schlenk-Technik).

Eine Lösung von 5,10 g (30,7 mmol) Fluoren in 60 cm³ THF wurde bei Raumtemperatur mit 12,3 cm³ (30,7 mmol) einer 2,5 molaren Hexan-Lösung von n-Butyllithium langsam versetzt. Nach 40 min wurde die orange Lösung mit 7,07 g (30,7 mmol) Diphenylfulven versetzt und über Nacht gerührt. Zur dunkelroten Lösung wurden 60 cm³ Wasser zugesetzt, wobei sich die Lösung gelb färbte, und die Lösung ausgeethert. Die über MgSO₄ getrocknete Etherphase wurde eingeeengt und bei -35 °C der Kristallisation überlassen. Man erhielt 5,1 g (42 %) 1,1-Cyclopentadienyl-(9-fluorenyl)-diphenylmethan als beiges Pulver.

2,0 g (5,0 mmol) der Verbindung wurden in 20 cm³ THF gelöst und bei 0 °C mit 6,4 cm³ (10 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel abgezogen, der rote Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und mehrmals mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde das rote Pulver bei -78 °C zu einer Suspension von 1,16 g (5,00 mmol) ZrCl₄ gegeben. Nach dem langsamen Aufwärmen wurde der Ansatz noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rosafarbene Suspension wurde über eine G3-Fritte filtriert. Der rosarote Rückstand wurde mit 20 cm³ CH₂Cl₂ gewaschen, im Ölpumpenvakuum getrocknet und mit 120 cm³ Toluol extrahiert. Nach Abziehen des Lösemittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhielt man 0,55 g des Zirkon-Komplexes in Form eines rosaroten Kristallpulvers.

Das orangerote Filtrat des Reaktionsansatzes wurde eingeeengt und bei -35 °C der Kristallisation überlassen. Aus CH₂Cl₂ kristallisieren weitere 0,45 g des Komplexes.

Gesamtausbeute 1,0 g (36 %). Korrekte Elementaranalysen. Das Massenspektrum zeigte M⁺ = 556. ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃): 6,90 - 8,25 (m, 16, Flu-H, Ph-H), 6,40 (m, 2, Ph-H), 6,37 (t, 2, Cp-H), 5,80 (t, 2, Cp-H).

B) Herstellung von COC A1

Ein sauberer und trockener 75-dm³-Polymerisationsreaktor mit Rührer wurde mit Stickstoff und dann mit Ethylen gespült und mit 22 000 g Norbornenschmelze (Nb) gefüllt. Unter Rühren wurde dann der Reaktor auf eine Temperatur von 70°C gebracht und 6 bar Ethylen aufgedrückt.

Danach wurden 580 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (10,1 Gew.% Methylaluminioxan mit Molmasse 1 300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) in den Reaktor dosiert und die Mischung 15 min bei 70°C gerührt, wobei durch Nachdosieren der Ethylendruck bei 6 bar gehalten wurde. Parallel dazu wurden 500 mg Metallocen in 500 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung (Konzentration und Qualität siehe oben) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Dann wurde die Lösung des Komplexes (Kat. Lösung) in den Reaktor dosiert (um das Molekulargewicht zu reduzieren, kann unmittelbar nach der Dosierung des Katalysators Wasserstoff über eine Schleuse dem Reaktionsgefäß zugeführt werden). Unter Rühren (750 Umdrehungen/Minute) wurde dann 140 Minuten bei 70°C polymerisiert, wobei der Ethylendruck durch Nachdosieren bei 6 bar gehalten wurde. Dann wurde der Reaktorinhalt schnell in ein Rührgefäß abgelassen, in dem 200 cm³ Isopropanol (als Stopper) vorgelegt waren. Die Mischung wurde in Aceton ausgefällt, 10 min gerührt und dann der suspendierte polymere Feststoff abfiltriert.

Das abfiltrierte Polymer wurde dann mit einer Mischung aus zwei Teilen 3-normaler Salzsäure und einem Teil Ethanol versetzt und 2 Stunden gerührt. Das Polymer wurde dann erneut abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 80°C und 0,2 bar 15 Stunden getrocknet. Es wurde eine Produktmenge von 4400 g erhalten.

Cycloolefincopolymer A2 [COC A2]

A) Darstellung von rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid
(Metallocen A)

Alle nachfolgenden Arbeitsoperationen sind in Inertgasatmosphäre unter Verwendung absolutierter Lösemittel durchgeführt worden (Schlenk-Technik).

Eine Lösung von 30 g (0,23 mol) über Aluminiumoxid filtriertem Inden (techn. 91 %) in 200 cm³ Diethylether wurde unter Eiskühlung mit 80 cm³ (0,20 mol) einer 2,5-molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt. Man rührte den Ansatz noch 15 min bei Raumtemperatur und gab die orangefarbene Lösung über eine Kanüle innerhalb 2 Stunden zu einer Lösung von 13,0 g (0,10 mol) Dimethyldichlorsilan (99 %) in 30 cm³ Diethylether. Die orangefarbene Suspension wurde über Nacht gerührt und dreimal mit 100 - 150 cm³ Wasser ausgeschüttelt. Die gelbe organische Phase wurde zweimal über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Das verbleibende orange Öl wurde 4 bis 5 Stunden im Ölpumpenvakuum bei 40°C gehalten und von überschüssigem Inden befreit, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Durch Zugabe von 40 cm³ Methanol und Kristallisation bei -35°C ließen sich insgesamt 20,4 g (71 %) der Verbindung (CH₃)₂Si(Ind)₂ als weißes bis beiges Pulver isolieren. Fp. 79 - 81°C (2 Diastereomere).

Eine Lösung von 5,6 g (19,4 mmol) (CH₃)₂Si(Ind)₂ in 40 cm³ THF wurde bei Raumtemperatur langsam mit 15,5 cm³ (38,7 mmol) einer 2,5-molaren Hexan-Lösung von Butyllithium versetzt. 1 Stunde nach Beendigung der Zugabe wurde die tiefrote Lösung innerhalb 4 - 6 Stunden zu einer Suspension von 7,3 g (19,4 mmol) ZrCl₄·2THF in 60 cm³ THF zugetropft. Nach 2 Stunden Rühren wurde der orange Niederschlag über eine Glasfritte abgesaugt und aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Man erhielt 1,0 g (11 %) rac-(CH₃)₂Si(Ind)₂ ZrCl₂ in Form oranger Kristalle, die sich ab 200°C allmählich zersetzen. Korrekte Elementaranalysen. Das E1-Massenspektrum zeigte M⁺ = 448. ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 7,04 - 7,60 (m, 8, arom. H), 6,90 (dd, 2, β-Ind H), 6,08 (d, 2, α-Ind H), 1,12 (s, 6, SiCH₃).

B) Herstellung von COC A2

Die Herstellung von COC A2 erfolgte analog derer von COC A1, wobei einige in Tabelle 1 zusammengefaßte Bedingungen geändert wurden.

Tabelle 1

Cyclo- olefin- copolymer	Norbornen- menge [g]	T [°C]	Druck [bar]	Metallocen		Kat.- Lösung [ml]	Zeit [min]	Menge Produkt [g]
				Art	Menge [mg]			
A2	25000	70	10	A	3000	1000	220	5100

Metallocen A: rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid

Die physikalischen Kenndaten beider Cycloolefincopolymeren sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Cyclo- olefin- copolymer	Einbau von *		VZ [cm ³ /g]	M _w · 10 ⁻⁵ [g/mol]	M _n · 10 ⁻⁴ [g/mol]	M _w /M _n
	Ethylen [Mol %]	Norbornen [Mol%]				
A1	48	52	106	1,48	4,30	3,4
A2	50	50	90	0,94	4,81	2,0

* ermittelt durch ¹³C-Kernmagnetischer Resonanzspektroskopie

VZ: Viskositätszahlen gemäß DIN 53728 ermittelt

M_w, M_n: GPC 150-C ALC Millipore Waters Chromatograph

Säulensatz: 4 Shodex-Säulen AT-80 M/S

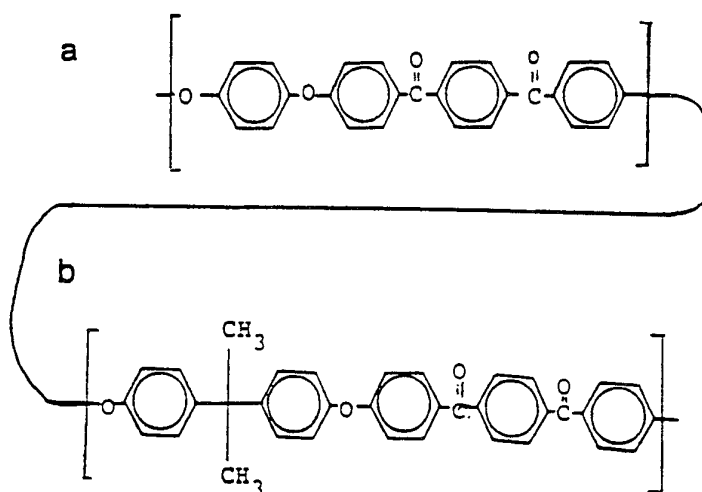
Lösemittel: o-Dichlorbenzol bei 135°C

Durchfluß: 0,5 ml/Min, Konzentration 0,1 g/dl

RI-Detektor, Kalibrierung: Polyethylen (901 PP)

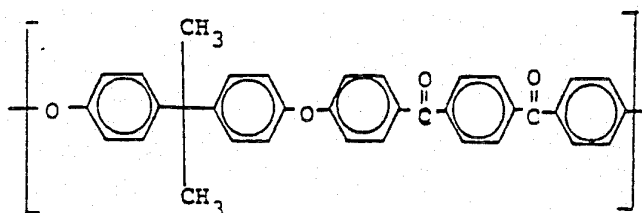
Weitere Charakteristika der Cycloolefincopolymere sind den Beispielen zu entnehmen.

Teilkristallines Polyaryletherketon B1 und amorphes Polyaryletherketon B3 mit Struktureinheiten a und b der Formeln



wobei B1 70 Mol% Struktureinheiten a und 30 Mol% Struktureinheiten b und B3 40 Mol% Struktureinheiten a und 60 Mol% Struktureinheiten b enthält. Die inhärente Viskosität von B1, gemessen in 96 %iger Schwefelsäure bei 25 °C, beträgt 0,45 dl/g. Die inhärente Viskosität von B3, gemessen in Chloroform bei 25°C beträgt 0,50 dl/g.

Amorphe Polyaryletherketone B2 und B4 mit Struktureinheiten der Formel



deren inhärente Viskosität gemessen in Chloroform bei 25°C, 0,65 dl/g (B2) und 0,50 dl/g (B4) beträgt.

Die oben beschriebenen Polymere wurden zunächst getrocknet (130°C, 24 h, Vakuum) und anschließend in verschiedenen Gewichtsverhältnissen in einem Meßkneteter (Fa. HAAKE (Karlsruhe), Rheocord System 40 / Rheomix 600) bzw. Meßextruder (Fa. HAAKE (Karlsruhe), Rheocord System 90 / Rheomex TW 100) unter Schutzgas (Ar) geknetet bzw. extrudiert. Die erhaltenen gemahlenen bzw. granulierten Legierungen wurden getrocknet (130°C, 24 h, Vakuum) und anschließend zu Platten (120 X 1 mm) verpreßt (Vakuumpresse: Polystat 200 S, Fa. Schwabenthan (Berlin)). In die auf 335 °C vorgeheizte Presse wurden die gemahlenen bzw. granulierten Legierungen in einer entsprechenden Form eingebracht, Vakuum gezogen und 10 Minuten aufgeschmolzen. Bei obiger Temperatur wurde mit 100 bar Anpreßdruck zusammengefahren, 5 Minuten belassen und innerhalb 10 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Schmelzpreßplatten wurden auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht.

Dazu wurden folgende Geräte verwendet:

Ein Differential-Scanning-Calorimeter (DSC-7) der Firma Perkin-Elmer (Überlingen)

zur Messung beispielsweise von Glasstufen, Schmelzpunkten und Schmelzwärmen.

Ein Torsionspendelautomat der Firma Brabender (Duisburg) zur Messung von Schubmodul, Dämpfung und Längenausdehnung.

Eine Zug-Dehnungs-Prüfmaschine (Typ: Instron 4302) der Firma Instron (Offenbach).

Ein Schmelzindex-Prüfgerät MPS-D der Firma Goettfert (Buchen) zur Messung von Fließfähigkeiten. Schmelz-Index nach DIN 53735-MFI-B, Stempellast/Temperatur variabel; Zylinder: Innenmaß 9,55 (+/- 0,01) mm, Länge mindestens 115 mm, Austrittsdüse 2,095 (+/- 0,005) mm. Als Aufschmelzzeit wurde 5 Minuten gewählt.

Der Wassergehalt wurde nach ASTM D 4019-81 bestimmt.

Beispiel 1:

Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefincopolymere (A1) und das teilkristalline Polyaryletherketon (B1) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet. Nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten thermischen Eigenschaften der Legierungen.

Cyclo- olefin- copolymer (A1) [Gew.%]	teilkrist. Polyaryl- ether- keton (B1) [Gew.-%]	2. Heizen			
		Tg (teilkrist. Polyetherketon) [°C]	Tm [°C]	dHm [J/g]	Tg (Cycloolefin- copolymer) [°C]
100	0	-	-	-	183,0
70	30	162,2	322,1	11,0	182,7
30	70	162,4	323,0	19,0	182,8
0	100	162,5	320,7	26,0	-

Aufheizgeschwindigkeit: 20 K/Minute

Beispiel 2:

Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefincopolymere (A1) und das teilkristalline Polyaryletherketon (B1) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet und anschließend gemahlen. Die Mahlprodukte wurden nach intensiver Trocknung zur Messung der Fließfähigkeiten verwendet.

Cyclo- olefin- copolymer (A1) [Gew.%]	teilkrist. Polyarylether- keton (B1) [Gew.%]	MFI (MVI) 3,8 kp 330°C [cm ³ /10 Minuten]
100	0	60,5
70	30	130,0
30	70	> 200 *
0	100	33,6

* nur bis 200 cm³/10 min gerätespezifisch meßbar

Beispiel 3:

Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefincopolymere (A1) und das amorphe Polyaryletherketon (B2) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet. Nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten thermischen Eigenschaften der Legierungen.

21

Cyclo-olefin-copolymer (A1)		amorphes Polyarylether- keton (B2)		2. H e i z e n	
[Gew.%]	[Gew.%]	Tg (amorphes Polyarylether- keton) [°C]	Tg (Cyclo- olefin- copolymer) [°C]		
100	0	-	183,0		
70	30	158,7	182,7		
50	50	158,9	183,1		
30	70	160,4	182,8		
0	100	158,8	-		

Aufheizgeschwindigkeit: 20 K/Minute

Beispiel 4:

Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefincopolymere (A1) und das amorphe Polyaryletherketon (B2) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet und anschließend gemahlen. Die Mahlprodukte wurden intensiv getrocknet und nach Lagerung, 564 h bei 23°C und 85 % relativer Feuchtigkeit, die Wasseraufnahme bestimmt.

Cyclo-olefin-copolymer (A1)		amorphe Polyarylether- keton (B2)		Wassergehalt
[Gew.%]	[Gew.%]	[Gew.%]	[Gew.%]	
100	0			0,01
70	30			0,12
50	50			0,18
30	70			0,22
0	100			0,39

Beispiel 5:

Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefincopolymere (A1) und das amorphe Polyaryletherketon (B2) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet und anschließend gemahlen. Die Mahlprodukte wurden nach intensiver Trocknung zur Messung der Fließfähigkeiten verwendet.

Cycloolefin- copolymer (A1) [Gew.%]	amorphe Polyaryletherketon (B2) [Gew.%]	MFI (MVI) 3,8 kp, 300°C [cm ³ /10 Minuten]
100	0	14,5
70	30	62,3
50	50	61,0
30	70	23,7
0	100	7,1

Beispiel 6:

Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefincopolymere (A1) und das amorphe Polyaryletherketon (B3) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet. Nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten thermischen Eigenschaften der Legierungen.

23

Cyclo- olefin- copolymer (A1) [Gew.%]		amorphes Polyarylether- keton (B3) [Gew.%]		2. H e i z e n	
				Tg (amorphes Polyarylether keton) [°C]	Tg (Cyclo- olefin- copolymer) [°C]
100	0			-	183,0
70	30			158,0	182,8
50	50			159,0	182,9
30	70			159,5	182,3
0	100			159,5	-

Aufheizgeschwindigkeit: 20 K/Minute

Beispiel 7:

Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefincopolymere (A1) und das amorphe Polyaryletherketon (B3) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet und anschließend gemahlen. Die Mahlprodukte wurden nach intensiver Trocknung zu Preßplatten verpreßt. Nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten mechanischen Daten der Legierungen.

24

Cyclo- olefin- copolymer (A1) [Gew.-%]	amorphes Polyarylether- keton (B3) [Gew.-%]	Schubmodul G' (Torsionspendel) [N/mm*mm] Temperatur [°C]						
		-160,5	-120,7	-40,5	0,5	40,5	100,5	150,2
100	0	1684	1466	1236	1187	1137	1043	962
70	30	1465	1289	1076	1026	980	911	821
50	50	1423	1274	1057	1001	952	877	770
30	70	1329	1205	975	912	863	793	665
0	100	1349	1241	970	898	855	794	658

Beispiel 8:

Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefincopolymere (A1) und das amorphe Polyaryletherketon (B3) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet und anschließend gemahlen. Die Mahlprodukte wurden nach intensiver Trocknung zur Messung der Fließfähigkeiten verwendet.

Cycloolefin- copolymer (A1) [Gew.-%]	amorphe Polyaryletherketon (B3) [Gew.-%]	MFI (MVI) 5 kp, 310°C [cm³/10 Minuten]
100	0	37,9
70	30	108,3
50	50	131,7
30	70	149,0
0	100	3,2

Beispiel 9:

Mittels des Zweischnckenextruders wurden das Cycloolefincopolymere (A2) und das amorphe Polyaryletherketon (B4) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach

intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre extrudiert und granuliert. Nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten thermischen Eigenschaften der Legierungen.

Cyclo- olefin- copolymer (A2) [Gew.%]	amorphes Polyarylether- keton (B4) [Gew.%]	2. H e i z e n	
		Tg (amorphes Polyether keton) [°C]	Tg (Cyclo- olefin- copolymer) [°C]
100	0	-	173,7
70	30	159,1	173,1
50	50	158,3	173,9
30	70	158,3	171,8
0	100	159,0	-

Aufheizgeschwindigkeit: 20 K/Minute

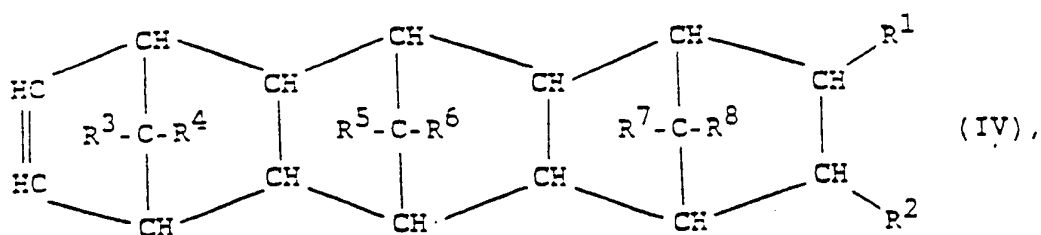
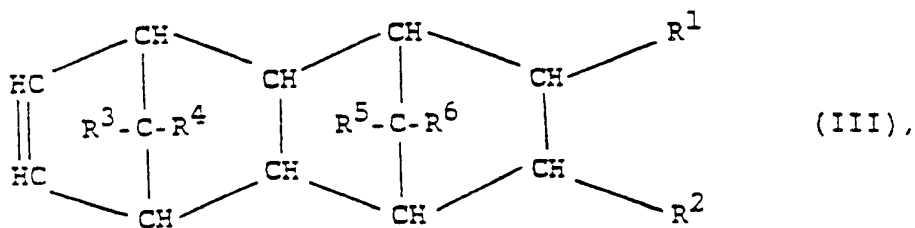
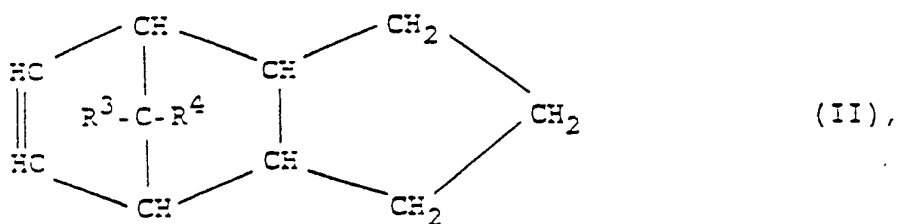
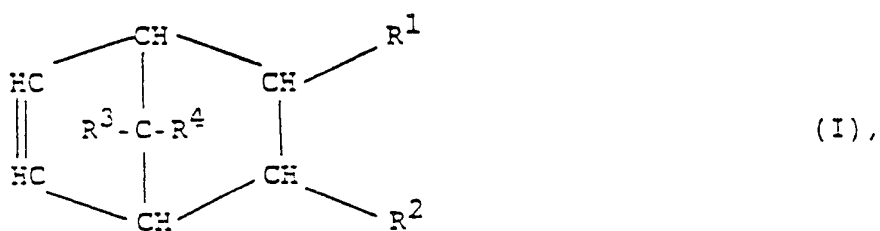
Beispiel 10:

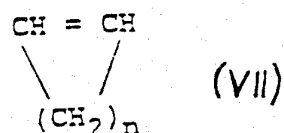
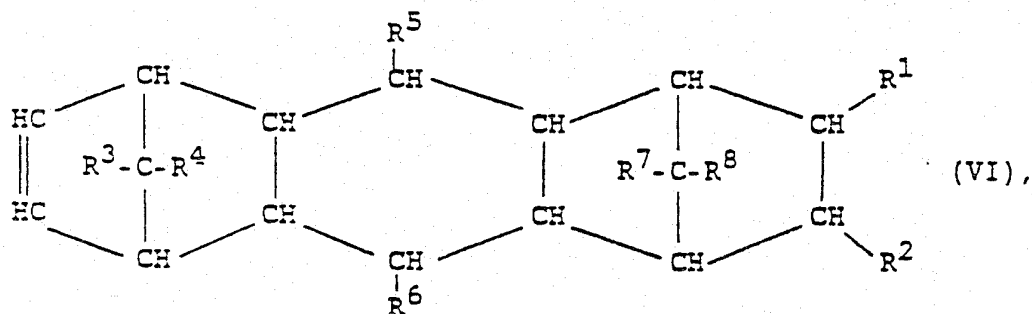
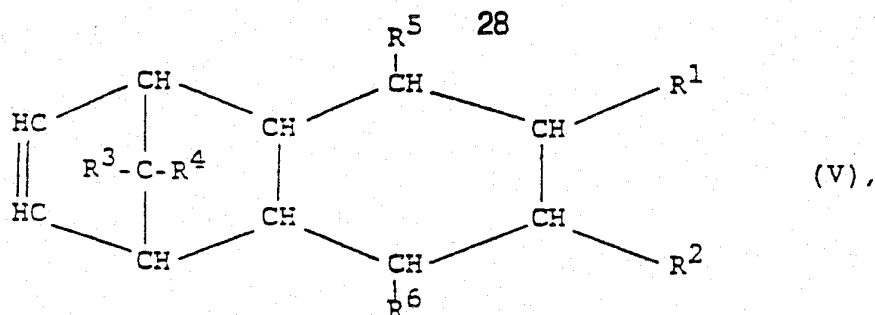
Mittels des Zweischnckenextruders wurden das Cycloolefincopolymere (A2) und das amorphe Polyaryletherketon (B4) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre extrudiert und granuliert. Die Granulate wurden anschließend nach intensiver Trocknung zu Preßplatten verpreßt. Nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten mechanischen Daten der Legierungen.

Cycloolefin- copolymer (A2) [Gew.%]	amorphe Polyaryletherketon (B4) [Gew.%]	Elastizitäts- modul [GPa]
100	0	3,2
70	30	3,0
30	70	2,9
0	100	2,8

Patentansprüche

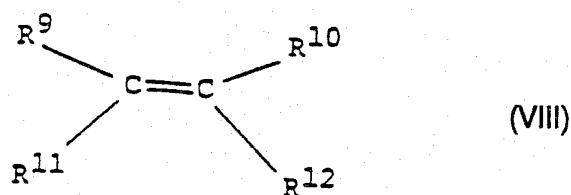
1. Polymerlegierungen enthaltend mindestens zwei Komponenten (A) und (B), dadurch gekennzeichnet, daß
(A) mindestens ein Cycloolefinpolymer und
(B) mindestens ein Polyaryletherketon ist,
wobei (A) in Mengen von 1 bis 99 Gew.% und (B) in Mengen von 99 bis 1 Gew.%, bezogen auf die Summe von (A) und (B), enthalten sind.
2. Polymerlegierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Cycloolefinpolymere (A) Struktureinheiten enthalten, die von mindestens einem Monomeren der Formeln I bis VI oder VII





abgeleitet sind, worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_8 -Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können und n eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist.

3. Legierung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefinpolymer (A) neben den Struktureinheiten, die von mindestens einem Monomeren der Formeln I bis VII abgeleitet sind weitere Struktureinheiten enthalten, die von mindestens einem acyclischen 1-Olefin der Formel VIII



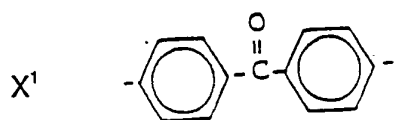
abgeleitet sind, worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_8 -Alkylrest bedeuten.

4. Legierung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefinpolymer (A) ein Copolymer aus polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III und den acyclischen Olefinen der Formel VIII ist.
5. Legierung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefinpolymer (A) ein Copolymer aus Norbornen und Ethylen ist.
6. Legierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyaryletherketon (B) aus mindestens einer Struktureinheit der Formel IX



aufgebaut,

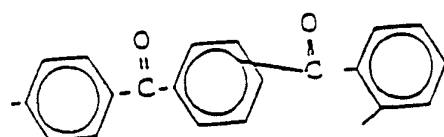
wobei -X- ausgewählt ist aus den bivalenten Resten



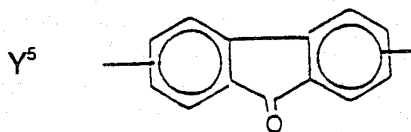
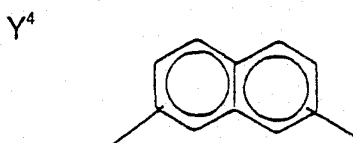
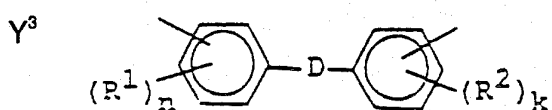
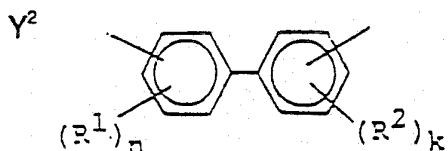
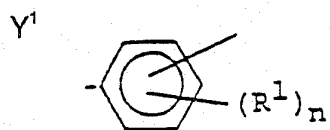
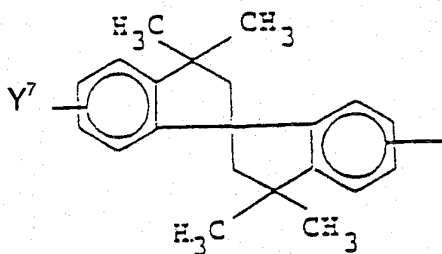
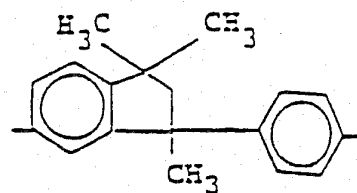
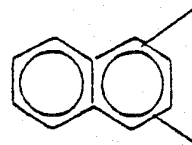
X^2 (meta- (m) oder para-(p)-Substitution)



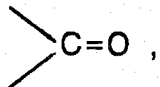
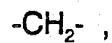
X^3 (m oder p)

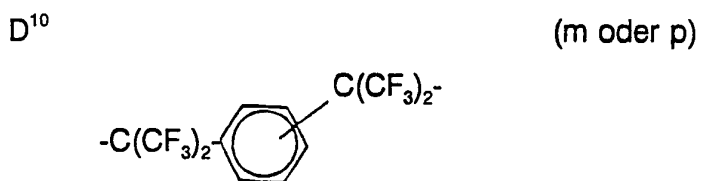
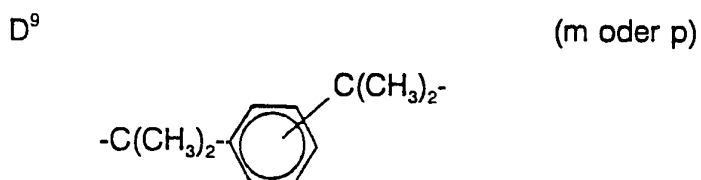
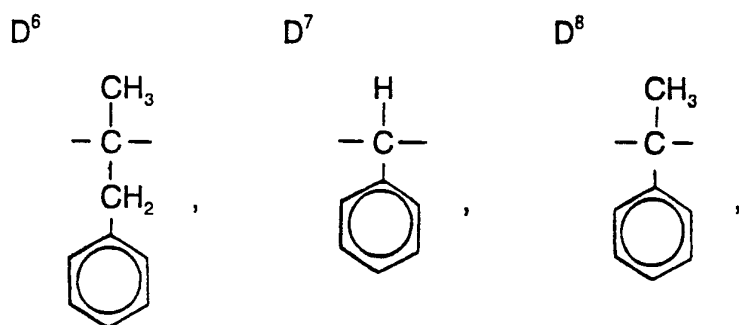
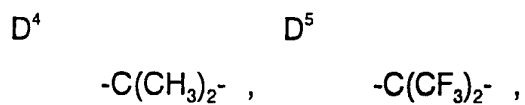


und -Y- ausgewählt ist aus den Resten

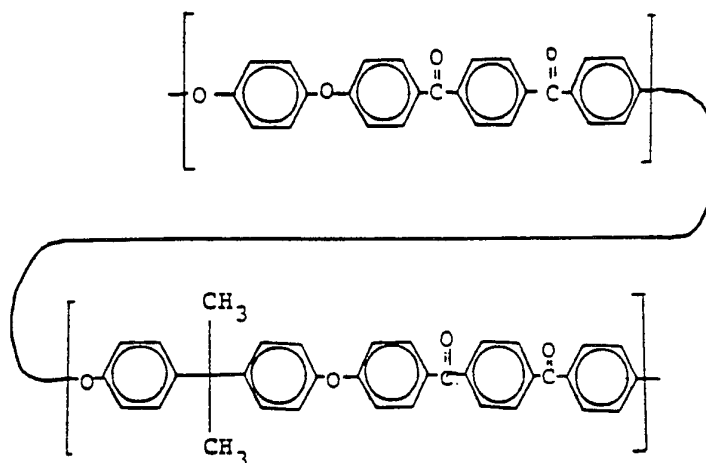
 Y^6  Y^8 

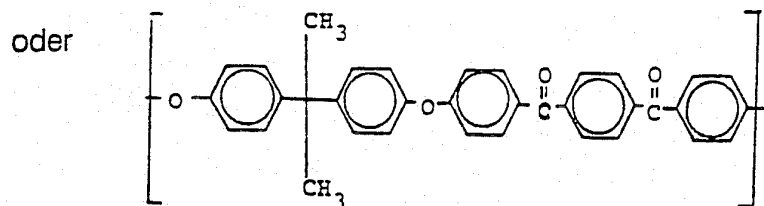
worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl oder -Alkoxy, Aryl- oder Aryloxygruppen darstellen, k und n gleich oder verschieden sind und im allgemeinen ganze Zahlen Null, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten und D eine Cycloalkylidengruppe oder eine Gruppe ausgewählt aus folgenden bivalenten Gruppen ist:

 D^1  D^2  D^3 

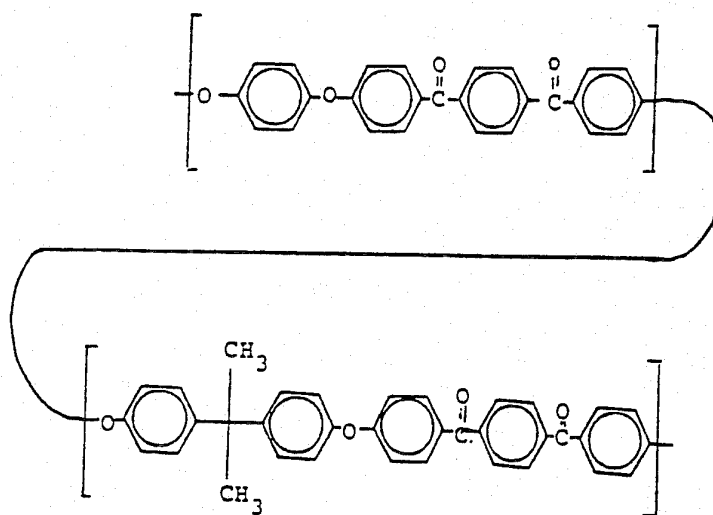


7. Legierung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß -X- ausgewählt ist aus X¹, X², -Y- mindestens ein bivalenter Rest ausgewählt aus Y¹ bis Y⁸ ist und -D- D⁴, D⁵, D⁹, D¹⁰ oder eine Cycloalkylidengruppe ist.
8. Legierung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyaryletherketon (B) Struktureinheiten folgender Formeln aufweist:



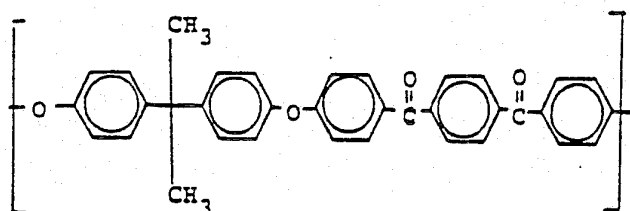


9. Legierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefinpolymer (A) ein Copolymer aus Norbornen und Ethylen und das Polyaryletherketon (B) Struktureinheiten der Formel



enthält.

10. Legierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefinpolymer (A) ein Copolymer aus Norbornen und Ethylen und das Polyaryletherketon (B) Struktureinheiten der Formel



enthält.

11. Verwendung einer Legierung gemäß Anspruch 1 als Matrixmaterial für Verbundwerkstoffe oder zur Herstellung von Formkörpern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP92/00629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁵ : C08L 65/00

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)

Int.Cl⁵ : C08G; C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0363578 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 18 April 1990 see page 2, line 1 - page 3, line 5	1-11
A	EP, A, 0229470 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22 July 1987 see page 1 - page 15 -----	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 1992 (11.06.92)

Date of mailing of the international search report

10 July 1992 (10.07.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9200629
SA 57662

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 11/06/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0363578	18-04-90	NL-A- 8802258	02-04-90
		JP-A- 2113059	25-04-90
		US-A- 5089562	18-02-92
EP-A-0229470	22-07-87	US-A- 4720537	19-01-88
		CA-A- 1256637	27-06-89
		JP-A- 62129313	11-06-87

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/00629

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C08L65/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08G ; C08L	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0 363 578 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 18. April 1990 siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 5 ---	1-11
A	EP,A,0 229 470 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22. Juli 1987 siehe Seite 1 - Seite 15 ---	1-11
<i>Relevante</i>		
¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
11. JUNI 1992	10. 07. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des beauftragten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	<i>D. Fraile</i>	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200629
SA 57662

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11/06/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0363578	18-04-90	NL-A- 8802258	02-04-90
		JP-A- 2113059	25-04-90
		US-A- 5089562	18-02-92

EP-A-0229470	22-07-87	US-A- 4720537	19-01-88
		CA-A- 1256637	27-06-89
		JP-A- 62129313	11-06-87
