

Vernetzte Polyaryletherketone

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Formkörper, der eine Polymermatrix umfasst, die ein vernetztes Polyaryletherketon enthält sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Formkörpers. Außerdem betrifft die Erfindung Dichtungsartikel, Anlaufscheiben, Back-up-Ringe, Ventile, Konnektoren, Isolatoren, Schnapphaken, Lager, Buchsen, Folien, Pulver, Beschichtungen, Fasern, Dicht- und O-Ringe, Rohre und Leitungen, Kabel, Umhüllungen und Ummantelungen, sowie Gehäuse einer elektrischen oder chemischen Anwendung, die einen solchen Formkörper umfassen oder die aus einem solchen Formkörper bestehen.

10 Stand der Technik

Thermoplastisch verarbeitbare Kunststoffe (Thermoplaste) haben aufgrund der Produktivität ihrer Herstellung, der reversiblen Verformbarkeit und oft auch wegen ihrer hochwertigen technischen Eigenschaften weite Verbreitung gefunden und sind heute ein Standardprodukt in der industriellen Produktion. Sie bestehen aus im Wesentlichen linearen Polymerketten, d.h. sie sind unvernetzt und in der Regel auch nur wenig oder nicht verzweigt. Thermoplaste haben jedoch eine intrinsisch bedingte Grenze bezüglich ihrer Temperaturbeständigkeit und sind daher nicht für alle Anwendungsbereiche polymerer Werkstoffe optimal geeignet. Daher ist es wünschenswert, die Temperaturbeständigkeit von thermoplastischen Kunststoffen zu erhöhen, ohne auf Vorteile, wie z.B. gute mechanische Eigenschaften oder eine hohe Chemikalienbeständigkeit, zu verzichten. Hier sind vielfach vernetzte Polymere (Duroplaste, Thermosets) von Vorteil, in denen die Makromoleküle durch kovalente Bindungen miteinander verbunden sind. Diese befinden sich bei niedrigen Temperaturen im hartelastischen Zustand, der auch als Glaszustand bezeichnet wird. Werden Duroplaste über diesen Bereich hinaus erhitzt, gelangt man in der Regel direkt in den Bereich der thermischen Zersetzung.

Polyaryletherketone (PAEK), wie beispielsweise die Polyetheretherketone (PEEK), sind teilkristalline Thermoplaste, die eine hohe Temperatur- und Medienbeständigkeit aufweisen und zu den sogenannten Hochleistungspolymeren zählen. Sie weisen einen alternierenden Aufbau auf, bei dem auf eine Arylgruppe jeweils eine Ketogruppe (Carbonylgruppe) oder Ethergruppe folgt, wobei die Anteile an den Keton- und Ethergruppen variabel sind und sich im Substitutionsmuster an den Arylringen unterscheiden können. Beides bestimmt im Wesentlichen die Eigenschaften der PAEK. PAEK zeichnen sich speziell durch gute Festigkeitseigenschaften auch bei höheren Temperaturen, hohe Schlagzähigkeitswerte bei tiefen Temperaturen, hohe mechanische

- Wechselfestigkeit, eine geringe Neigung zur Kriechverformung sowie gutes Gleit- und Verschleißverhalten aus. Die Dauergebrauchstemperaturen betragen bis etwa 260°C und die kurzzeitigen maximalen Einsatzgrenzen gehen bis nahe an den Schmelzpunkt (bei PEK ca. 373°C und PEEK ca. 340°C). Sie werden unter anderem für
- 5 Hochleistungsformteile und speziell auch in Dichtungen und Back-up-Ringen im Öl- und Gasförderbereich eingesetzt. PAEK zeichnen sich auch hierbei durch ihre Zähigkeit und chemische Beständigkeit aus, weshalb sich der Werkstoff bisher nicht durch eine andere Materialklasse ersetzen ließ. Jedoch weisen auch die PAEK und im Speziellen PEEK die zuvor erwähnte für Thermoplasten typische intrinsisch gegebene Grenze hinsichtlich der
- 10 Temperaturbeständigkeit auf. Um die Temperaturbeständigkeit und die mechanische Stabilität der PAEK weiter zu erhöhen, wurde vorgeschlagen, die Polymerketten zu vernetzen. Zur Vernetzung werden im Stand der Technik Verfahren eingesetzt, bei denen die PAEK mit Diaminen vernetzt werden. Dabei werden Iminbindungen (Schiff'sche Basen) gebildet, die den vernetzten Polymeren eine höhere Stabilität verleihen können.
- 15 Nachteilig ist dabei, dass solche vernetzten Polymere nicht fließfähig sind. Sie können daher nicht ohne Weiteres aus einer Schmelze des Polymers thermoplastisch verarbeitet werden. Ein weiterer Nachteil ist, dass nicht jedes Diamin, das prinzipiell als Vernetzer geeignet ist, auch real eingesetzt werden kann. Insbesondere Amine, welche bereits bei niedrigen Temperaturen flüchtig sind, gefährden den Anwender und führen darüber
- 20 hinaus zu einer erheblichen Umweltbelastung.

- Das Verfahren zur chemischen Vernetzung von Polyetheretherketonen (PEEK) mit Diaminen ist seit den 1980er Jahren bekannt. Dabei wird Polyetheretherketon zunächst in Diphenylsulfon als Lösungsmittel durch Anbindung von para-Phenylendiamin modifiziert. Anschließend muss das Lösungsmittel durch Trocknen und weiteres Reinigen abgetrennt
- 25 werden. Problematisch ist, dass bei dem beschriebenen Verfahren, und dabei auch beim kovalenten Anbinden, bereits Quervernetzungen gebildet werden. Dabei steigt zwar einerseits die Temperaturbeständigkeit, andererseits aber auch die Glasübergangstemperatur an und die thermoplastische Verarbeitbarkeit geht verloren. Die erhaltene Polymermasse wird daher nicht thermoplastisch aus der Schmelze, sondern
- 30 durch Heißpressen vernetzt.

- Weiterhin ist bekannt, zunächst durch analoge Reaktion von PEEK und Phenylendiamin in Diphenylsulfon als Lösungsmittel, das PEEK zu modifizieren und nach Abtrennen des Lösungsmittels und Reinigung durch Heißpressen zu vernetzen. Eine thermoplastische Verarbeitung wird ebenfalls nicht beschrieben. Die Untersuchung zeigt, dass die Produkte
- 35 eine höhere Stabilität als unvernetztes PEEK aufweisen, die jedoch noch verbesserungsbedürftig sind. Insbesondere geht bei diesem Verfahren in Lösung die

Kristallinität nahezu vollständig verloren, weshalb der E-Modul bei Temperaturen oberhalb des Glaszustandes gegenüber thermoplastischem PEEK vergleichsweise niedrig ist.

- Die WO 2010/011725 A2 beschreibt eine Vielzahl aminischer Vernetzer, um PAEK zu vernetzen. Das Dokument enthält jedoch nur ein einziges Synthesebeispiel, das die
- 5 Vernetzung von PAEK mit Phenylendiamin gemäß der oben zitierten Literatur beschreibt, bei der zunächst eine Reaktion in Diphenylsulfon als Lösungsmittel stattfindet.

Ein Verfahren zur Vernetzung von PAEK mit nicht aminischen Vernetzern wird in US 6,887,408 B2 vorgeschlagen.

- Um PAEK zu vernetzen, wurde im Stand der Technik auch vorgeschlagen, die Polymere
- 10 selbst mit vernetzbaren Aminogruppen zu funktionalisieren. Solche Verfahren werden beispielsweise in US 2017/0107323 A1 beschrieben. Dabei ist nachteilig, dass die Funktionalisierung der PAEK mit Aminogruppen relativ aufwändig ist. Zudem lässt sich die Vernetzung von funktionalisiertem PAEK nicht so einfach und variabel kontrollieren wie mit einem niedermolekularen Vernetzer.

- 15 WO2020/056052 beschreibt vernetzbare Polymerzusammensetzungen umfassend mindestens ein aromatisches Polymer und mindestens eine vernetzende Verbindung, die in der Lage ist, das mindestens eine aromatische Polymer zu vernetzen. Als vernetzende Verbindungen werden Fluorenderivate eingesetzt.

- Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren zur Vernetzung von PAEK mit
- 20 Diaminen als niedermolekularen Vernetzern werden in Gegenwart von einem hohen Anteil von Lösungsmittel durchgeführt, wobei die Herstellung der Formkörper durch Heißpressen (compression molding) erfolgt. Die Produkte sind temperaturstabiler als vergleichbare nicht vernetzte PAEK. Nachteilig ist jedoch, dass auf diese Weise vernetztes PAEK eine relativ geringe Steifigkeit aufweist, da die Kristallinität des PAEK
- 25 beim Auflösen der Polymere in dem Lösungsmittel verloren geht. Bei der weiteren Verarbeitung kann die Kristallinität wegen der intrinsischen sterischen Hinderung der Ketten durch die Vernetzungsstellen allenfalls zu einem geringen Anteil wiedergewonnen werden. Außerdem ist nachteilig, dass die Verfahren insgesamt sehr aufwändig sind, weil sie auch wegen der Entfernung des Lösungsmittels eine Vielzahl von Arbeitsschritten
- 30 erfordern. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Formkörper durch Heißpressen hergestellt werden, wodurch die Anwendungsmöglichkeiten im Vergleich zur thermoplastischen Verarbeitung limitiert sind. Heißpressen und vergleichbare Verfahren werden mit nicht fließfähigen Materialien durchgeführt, die nicht in thermoplastische Schmelzen überführbar sind. Dadurch ist die Verformbarkeit beschränkt und es lassen sich keine
- 35 dünnwandigen oder komplexen Formkörper herstellen. Aus diesen Gründen sind solche

Verfahren auch nur sehr begrenzt automatisierbar. Daher kann auf Basis der bekannten Lösungsmittelbasierten Verfahren keine effiziente und kostengünstige industrielle Produktion erfolgen.

- WO 2010/011725 A2 beschreibt ganz allgemein aus vernetzten PAEK durch Extrudieren
- 5 Formkörper herzustellen. Dies ist jedoch nur ein theoretischer Ansatz, da die Herstellung von Produkten nur im Labormaßstab und durch Heißpressen erfolgt. Es fehlt jeder Beleg, dass die mit niedermolekularen Vernetzern vernetzte PAEK extrudierbar sind, geschweige denn, dass dabei Produkte mit vorteilhaften Eigenschaften erhalten werden können. Auch dafür, dass PAEK und amingruppenhaltige Vernetzer im Extruder plastifiziert und
- 10 anschließend einem Formgebungsschritt unterzogen werden können besteht bei einem Fachmann keine angemessene Erfolgserwartung. Zum einen ist problematisch, dass bei den erforderlichen hohen Schmelztemperaturen, bei denen die Komponenten vermischt und verarbeitet werden müssen, bereits die Vernetzung einsetzt. Zum anderen war nicht zu erwarten, dass PAEK in Abwesenheit eines Lösungsmittels mit solchen aminischen
- 15 Vernetzern mischbar und verarbeitbar sind. In der Praxis werden bei der Einarbeitung von niedermolekularen Komponenten in Polymere häufig Entmischungsprozesse beobachtet. Die homogene Verteilung des Vernetzers in dem Polymer ist aber für den Erhalt eines stabilen Produkts unbedingt notwendig.

- WO2020/030599 A2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines PAEK enthaltenden,
- 20 vernetzten Formkörpers, wobei der Vernetzer eine Di(aminophenyl)verbindung ist, bei der die beiden Aminophenylringe über eine aliphatische Gruppe, die einen carbocyclischen Rest aufweist, miteinander verbunden sind. Konkret wird als Vernetzerkomponente 1-(4-Aminophenyl)-1,3,3-trimethylindan-5-amin DAPI (CAS Nr. 54628-89-6) oder das Isomerengemisch (CAS-Nr. 68170-20-7) eingesetzt. Nachteilig sind zum einen die hohen
- 25 Kosten zur Herstellung des Vernetzers. Zum anderen sind die physiko-chemischen Eigenschaften des mit DAPI vernetzten PAEK verbesserungswürdig.

- US 2020/0172669 und US 2020/0172667 beschreiben vernetzbare Polymer-
- zusammensetzungen umfassend mindestens ein aromatisches Polymer und mindestens eine vernetzende Verbindung, die in der Lage ist, das aromatische Polymer zu vernetzen.
- 30 Als vernetzende Verbindungen werden Derivate von Fluorenen, Diphenylmethanen und Dihydroanthracenen eingesetzt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahren und Produkte bereitzustellen, welche die oben beschriebenen Nachteile überwinden.

- Insbesondere sollen Werkstoffe auf Basis von PAEK bereitgestellt werden, die eine hohe
- 35 Stabilität und eine gute Verarbeitbarkeit aufweisen. Die Werkstoffe sollen insbesondere

eine hohe Temperaturbeständigkeit und bei hohen Temperaturen eine hohe Steifigkeit (Modul) aufweisen. Außerdem sollen sie eine gute Beständigkeit gegenüber Chemikalien und eine geringe Brennbarkeit besitzen. Außerdem sollen die Materialien eine geringe Kriechneigung und ein gummielastisches Verhalten im Hochtemperaturbereich haben.

- 5 Insbesondere liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Materialien bereitzustellen, die eine hohe Stabilität aufweisen, aber dennoch gut verarbeitbar sind. Die Materialien sollen dabei auf einfache Weise effizient und kostengünstig herstellbar sein. Dabei wäre es insbesondere vorteilhaft, wenn die Materialien thermoplastisch verarbeitbar sind und erst nach der Formgebung gezielt vernetzt werden können. Es sollen insbesondere nicht
- 10 effiziente Verfahren, wie Heißpressen, vermieden werden.

Die Verfahren sollen auch möglichst umweltschonend und ohne Gefährdung der Anwender durchführbar sein.

- Überraschenderweise wird die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe gelöst durch Verfahren, Formkörper und Dichtungsartikel, wobei ein Polyaryletherketon einer
- 15 Vernetzung mit einer speziellen Diaminquelle unter Ausbildung von Imingruppen vernetzt wird. Dabei kann zunächst eine plastifizierte Mischung aus Polyaryletherketon und Diaminquelle einem Formgebungsverfahren zur Herstellung eines Formkörpers unterzogen werden. Anschließend kann dann der Formkörper einer Vernetzung unterzogen werden. Diese beiden Schritte können teilweise auch in einem Schritt in der
- 20 Spritzgießmaschine kombiniert sein.

Zusammenfassung der Erfindung

- Ein erster Gegenstand der Erfindung ist ein Formkörper, umfassend eine Matrix, erhältlich aus der Umsetzung eines Polyaryletherketons (PAEK) mit wenigstens einem Vernetzer, der zur thermischen Vernetzung mit den Ketogruppen des PAEK unter Ausbildung von
- 25 wenigstens zwei Imingruppen pro Vernetzermolekül befähigt ist, wobei der Vernetzer ausgewählt ist unter

- a) Oligo-/Polymeren, die wenigstens zwei Amidgruppen oder wenigstens eine Amidgruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe oder wenigstens zwei Imingruppen oder wenigstens eine Imingruppe und wenigstens eine primäre
- 30 Aminogruppe aufweisen,
- b) von a) verschiedenen gesättigten, alicyclische Verbindungen, die wenigstens zwei primäre Aminogruppen aufweisen,

und Mischungen davon.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist ein Formkörper, umfassend eine Matrix, erhältlich aus der Umsetzung eines Polyaryletherketons mit wenigstens einem Vernetzer, der
5 ausgewählt ist unter Polyamiden, Polyimiden, aminierten Dimerfettsäuren, Oligo-
/Polymeren, die aminierte Dimerfettsäuren einpolymerisiert enthalten und Mischungen davon.

Es versteht sich von selbst, das PEAK auch in Form eines Polymerblends /Polymer-
10 mischungen vorliegen kann. Geeignete Mischungspartner sind ausgewählt unter
Hochleistungskunststoffen (Highperformance thermoplastic), insbesondere ausgewählt
unter Polyphenylensulfiden (PPS), Polyamidimiden (PAI), Polyphthalamiden (PPA),
Polysulfonen (PSU), thermoplastischen Polyimiden (TPI), Polyethersulfonen (PES oder
PESU), Polyphenylenether (PPE), Polyphenylensulfonen (PPSU) und Flüssigkristallinen
15 Polymeren (LCP).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Formkörper in Form einer Beschichtung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines
Formkörpers, umfassend die Schritte

- 20 i) Bereitstellen einer Mischung, enthaltend wenigstens ein Polyaryletherketon und
wenigstens einen Vernetzer, der ausgewählt ist unter
 - a) Oligo-/Polymeren, die wenigstens zwei Amidgruppen oder wenigstens eine
Amidgruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe oder wenigstens zwei
Imidgruppen oder wenigstens eine Imidgruppe und wenigstens eine primäre
Aminogruppe aufweisen,
 - 25 b) von a) verschiedenen gesättigten, alicyclische Verbindungen, die wenigstens
zwei primäre Aminogruppen aufweisen,
und Mischungen davon,
- ii) Herstellen eines Formkörpers aus der in Schritt i) erhaltenen Mischung, und
- 30 iii) Thermische Behandlung des Formkörpers bei einer Temperatur, bei der das
Polyaryletherketon vernetzt wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch die nach diesem Verfahren erhaltenen Formkörper.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Polymermischung, enthaltend wenigstens ein Polyaryletherketon (PAEK) und wenigstens einen Vernetzer, wie zuvor und im Folgenden definiert. Bezüglich in der Polymermischung enthaltener geeigneter und bevorzugter PAEK und Vernetzer wird im vollem Umfang auf die folgenden Ausführungen im Rahmen
5 der erfindungsgemäßen Formkörper und ihrer Herstellung Bezug genommen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Formkörper-Vorprodukt, erhältlich nach einem Verfahren, umfassend die Schritte i) und ii), wie zuvor und im Folgenden definiert.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung eines Formkörper, wie zuvor und im Folgenden definiert, oder erhältlich durch ein Verfahren, wie zuvor und im Folgenden
10 definiert, in den Bereichen Automobil, Schifffahrt, Luft- und Raumfahrt, Schienenfahrzeuge, Öl- und Gasindustrie, Lebensmittel- und Verpackungsindustrie und Medizintechnik.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Dichtungsartikel, Anlaufscheiben, Back-up-Ringe, Ventile, Konnektoren, Isolatoren, Schnapphaken, Lager, Buchsen, Folien, Pulver,
15 Beschichtungen, Fasern, Dicht- und O-Ringe, Rohre und Leitungen, Kabel, Umhüllungen und Ummantelungen sowie Gehäuse einer elektrischen oder chemischen Anwendung, die aus einem erfindungsgemäßen oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Formkörper bestehen oder einen solchen Formkörper enthalten.

Beschreibung der Erfindung

20 Die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung, der erfindungsgemäße Formkörper sowie das erfindungsgemäße Verfahren haben folgende Vorteile:

- Potentiell umwelt- und gesundheitsschädliche Substanzen, wie z.B. flüchtige aromatische Amine, werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Formkörper auf Basis vernetzter PAEK vermieden.
- 25 - Die erfindungsgemäß verwendeten, vernetzten Polyaryletherketone und die erfindungsgemäßen Formkörper zeichnen sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit und eine höhere maximale Einsatztemperatur als unvernetzte PAEK aus. Sie weisen einen hohen Glasübergangsbereich, insbesondere einen höheren Glasübergangsbereich im Vergleich zu DAPI-
30 vernetzten Polyaryletherketonen, auf.
- Die erfindungsgemäß verwendeten, vernetzten Polyaryletherketone bzw. die erfindungsgemäßen Formkörper zeigen in der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) ein hohes Niveau des Gummiplateaus, insbesondere ein um etwa eine

Dekade höheres Niveau des Gummiplateaus oberhalb des Schmelzbereichs im Vergleich zu DAPI-vernetzten Polyaryletherketonen.

- Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch geringe Kosten, insbesondere geringeren Kosten im Vergleich zu einer PAEK-Vernetzung mit DAPI und anderen aromatischen Diaminen aus. Die erfindungsgemäß eingesetzten Diaminquellen sind kommerziell verfügbare Grundstoffe mit in der Regel geringen Gestehungskosten.
- Die Polyamide können als Quelle für niedermolekulare Polyamide und Diamine dienen. Je nach Reaktionsbedingungen lässt sich regeln, welche Vernetzkomponente aus den Polyamiden gebildet wird. Durch den Einsatz von Polyamiden als Diaminquelle können somit auch PAEKs mit niedrig siedenden aliphatischen Diaminen vernetzt werden, die sich ansonsten aus verfahrenstechnischen / sicherheitstechnischen / umweltechnischen Gründen nicht oder nur sehr aufwendig mit den PEAKs umsetzen lassen.
- Das erfindungsgemäße Verfahren ist technisch einfach durchführbar, da lediglich zwei Komponenten (Granulate) gefördert und vermischt werden müssen.
- Die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung bzw. der erfindungsgemäße Formkörper hat sehr gute tribologische Eigenschaften. Sie eignen sich für Werkstoffe zum Einsatz unter abrasiven Verschleißbedingungen, z.B. als Dichtungen und Gleitlagermaterialien in Fördereinrichtungen für aggressive und abrasive Medien.
- Die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung bzw. der erfindungsgemäße Formkörper zeigen eine geringere Quellung, insbesondere im Vergleich zu DAPI-vernetzten Polyaryletherketonen.
- Aufgrund der eingesetzten, lange etablierten Komponenten ist eine Reach-Anmeldung für die Polymere nicht notwendig.
- Das erfindungsgemäße Verfahren ist nachhaltig. Die nicht vernetzten Reststoffe können gut und einfach recycelt werden und müssen nicht der Entsorgung zugeführt werden.

30 Polyaryletherketon

Bei Polyaryletherketonen (PAEK) befindet sich zwischen den funktionellen Gruppen jeweils eine in (1,4 und/oder 1,3)-Position verknüpfte Arylgruppe. Die Polyaryletherketone weisen eine teilkristalline, starre Struktur auf, die den Materialien vergleichsweise hohe Glasübergangs- und Schmelztemperaturen verleiht.

- Als Polymerkomponente können grundsätzlich beliebige Polyaryletherketone eingesetzt werden. Polyaryletherketone sind gekennzeichnet durch lineare Polymerketten aus Aryl-, Ether- und Ketogruppen. Die Verbindungen dieser Stoffklasse unterscheiden sich durch die unterschiedliche Anordnung dieser Gruppen und ihr Verhältnis im Molekül. Das PAEK
- 5 kann dabei beispielsweise ein Polyetheretherketon (PEEK), ein Polyetherketone (PEK), ein Poly(etherketonketon) (PEKK), ein Poly(etheretheretherketon) (PEEEK), ein Poly(etherketonetherketonketon) (PEKEKK) oder ein Poly(etheretherketonketon) (PEEKK) sein. Die Verbindungen dieser Stoffklasse weisen Ketogruppen auf, die befähigt sind, mit primären Aminen unter Ausbildung von Imingruppen (Schiff'sche Basen) miteinander zu
- 10 reagieren. Polyaryletherketone können somit mit Diaminen oder Diaminquellen über Iminbindungen kovalent miteinander verbunden (vernetzt) werden. Dabei können auch Gemische verschiedener Polyaryletherketone eingesetzt werden. Es ist bevorzugt, ein einziges PAEK einzusetzen, weil dadurch eine hohe Kristallinität und damit verbundene Temperaturstabilität erreicht werden kann.
- 15 In einer anderen Ausführungsform wird PEAK in Form eines Polymerblends /Polymermischungen eingesetzt. Geeignete Mischungspartner sind ausgewählt unter Hochleistungskunststoffen (Highperformance thermoplastic), insbesondere ausgewählt unter Polyphenylensulfiden (PPS), Polyamidimiden (PAI), Polyphthalamiden (PPA), Polysulfonen (PSU), thermoplastischen Polyimiden (TPI), Polyethersulfonen (PES oder
- 20 PESU), Polyphenylenether (PPE), Polyphenylensulfonen (PPSU) und Flüssigkristallinen Polymeren (LCP). In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polyaryletherketon (PAEK) ein Polyetheretherketon (PEEK, CAS-Nummer 29658-26-2). Besonders bevorzugt ist das Polyaryletherketon (PAEK) ein Polyetheretherketon PEEK mit einem Schmelzbereich von 335°C bis 345°C. Es wurde gefunden, dass PEEK, das
- 25 erfindungsgemäß vernetzt wird, besonders vorteilhafte Eigenschaften hinsichtlich Temperatur- und mechanischer Stabilität aufweist.
- Bevorzugt weist das Polyaryletherketon (PAEK) bei 380°C eine Schmelzviskosität im Bereich von 5 cm³ /10 min bis 250 cm³ /10 min, insbesondere von 50 cm³ /10 min bis 200 cm³ /10 min auf. Die Messung erfolgt gemäß DIN ISO 1133, wobei das Material bei 380°C
- 30 geschmolzen und mit einem 5 kg Stempel belastet wird, wonach die Fließfähigkeit bestimmt wird. Kommerziell erhältliche PAEK, insbesondere PEEK-Varianten sind in der Regel geeignet. Die Schmelzviskosität korreliert im Allgemeinen mit dem Molekulargewicht der Polymerketten. Es wurde gefunden, dass eine solche Schmelzviskosität vorteilhaft ist, weil erfindungsgemäß sowohl eine gute thermoplastische
- 35 Verarbeitbarkeit und Mischbarkeit erreicht wird, als auch ein homogenes Produkt mit hoher Stabilität, und dabei insbesondere hoher Steifigkeit, erhalten werden kann.

Geeignete PAEK sind kommerziell erhältlich z.B. Vestakeep 2000 (Schmelzvolumenrate, ISO1133 (380°C/5 kg) 70 ml/10 min), KetaSpire KT820 (Schmelzmassenflussrate, ASTM D1238 (400°C/2,16 kg) 3 g/10 min),.

Bevorzugt wird der Vernetzer in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, Besonders ist es dabei bevorzugt, als PAEK ein PEEK, insbesondere ein mit einer wie oben genannten Schmelzviskosität einzusetzen. Bevorzugt wird dann der Vernetzer in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus PEEK und Vernetzer eingesetzt. Bei einem solchen Verhältnis und Eigenschaften der Ausgangsmaterialien ist eine besonders gute Verarbeitbarkeit und Temperaturstabilität der Produkte erreichbar.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform werden die Oligo-/Polymere in einer Menge von 0,5 Gew.% bis 30 Gew.%, insbesondere 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polyaryletherketon und Vernetzer eingesetzt.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform werden von Oligo-/Polymeren verschiedenen gesättigten, alicyclische Verbindungen in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.% insbesondere 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polyaryletherketon und Vernetzer eingesetzt.

Insbesondere ist die Steifigkeit besonders hoch, die durch einen hohen Zugmodul bei hohen Temperaturen gekennzeichnet ist. Weiterhin kann ein solches PAEK, insbesondere PEEK, bei einer Temperatur verarbeitet werden, die noch ein thermoplastisches Mischen mit dem Vernetzer erlaubt, ohne dass während der Bereitstellung der Mischung (= Schritt i)) die Vernetzungsreaktion zu schnell voranschreitet. Dadurch wird eine plastifizierte Masse erhalten, die sich sehr gut in einem Formungsprozess zur Herstellung eines Formkörpers (= Schritt ii) einsetzen lässt. Die so erhaltenen Formkörper können anschließend einer thermischen Behandlung unterzogen werden (Schritt iii), bei der durch Vernetzung des PAEKs die endgültigen Materialeigenschaften erzielt werden.

In einer weiteren Ausführungsform liegt das PAEK im Gemisch mit wenigstens einem weiteren Polymer vor. Bei den weiteren Polymeren handelt es sich insbesondere um thermoplastische Polymere. Bevorzugte weitere Polymere sind ausgewählt unter Polyphenylensulfiden (PPS), Polyamidimiden (PAI), Polyphthalamiden (PPA), thermoplastischen Polyimiden (TPI), Polysulfonen (PSU), Polyethersulfonen (PES oder PESU) Polyphenylensulfonen (PPSU), Polyphenylenether (PPE) und flüssigkristallinen Polyestern (LCP) und Mischungen davon. Bevorzugte Massenverhältnisse zwischen PAEK und weiteren Polymeren, insbesondere zwischen PAEK und weiteren

thermoplastischen Polymeren, sind dabei 1 :1 bis 100:1 , vorzugsweise 5:1 bis 100:1, besonders bevorzugt 10:1 bis 100:1.

Vernetzer

Bevorzugt ist der zur Vernetzung des PAEK eingesetzte Vernetzer zu wenigstens
5 20 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere zu wenigstens 90 Gew.-%, speziell zu wenigstens 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vernetzers, ausgewählt unter

- a) Oligo-/Polymeren, die wenigstens zwei Amidgruppen oder wenigstens eine
Amidgruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe oder wenigstens zwei
10 Imidgruppen oder wenigstens eine Imidgruppe und wenigstens eine primäre
Aminogruppe aufweisen,
- b) von a) verschiedenen gesättigten, alicyclische Verbindungen, die wenigstens zwei
primäre Aminogruppen aufweisen,

und Mischungen davon.

15 Dies gilt analog für den in Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellten Vernetzer.

Die Menge des Vernetzers wird im Hinblick auf den gewünschten Vernetzungsgrad eingestellt. Bevorzugt beträgt der Anteil des Vernetzers 0,05 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Vernetzer
20 und PAEK. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Anteil des Vernetzers 0,1 bis 10 Gew.-%. Es wurde gefunden, dass die Stabilität des Produktes mit einem solchen Vernetzeranteil besonders vorteilhaft sein kann. Insbesondere kann bei einer Einstellung der Vernetzermenge in diesem Bereich eine signifikante Verbesserung der Bruchdehnung erreicht werden.

25 In einer ersten bevorzugten Ausführungsform ist der Vernetzer ausgewählt unter Oligo-/Polymeren a), die wenigstens zwei Amidgruppen oder wenigstens eine Amidgruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe oder wenigstens zwei Imidgruppen oder wenigstens eine Imidgruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe aufweisen.

Im Sinne der Erfindung bezeichnet der Begriff "Oligo-/Polymere" ein Polymermolekül, in
30 dem wenigstens zwei Monomerbausteine (Wiederholungseinheiten) kovalent verknüpft sind. Ein Monomer weist eine oder auch mehrere polymerisationsfähige Gruppen auf, die mit identischen oder dazu komplementären Gruppen weiterer Monomere reagieren können. So kann beispielsweise ein Oligo-/Polyamid aus der Umsetzung wenigstens einer

Dicarbonsäure (Monomer vom A-A-Typ) mit wenigstens einem Diamin (Monomer vom B-B-Typ) oder aus der Umsetzung wenigstens eines Lactams (Monomer vom A-B-Typ) resultieren.

5 In einer Ausführungsform ist der wenigstens eine Vernetzer ein Oligo-/Polymer, das wenigstens zwei Amidgruppen aufweist.

Im Folgenden wird der Begriff Polyamid synonym zu einem Oligo-/Polymer, das wenigstens zwei Amidgruppen aufweist, verwendet.

10 Sofern im Folgenden die Polyamide als Vernetzer bezeichnet werden, umfasst dieser Begriff auch die während der Umsetzung in dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten Produkte mit niedrigerem Molekulargewicht (z.B. aus einer hydrolytischen Spaltung von Amidgruppen unter Bildung von zur Reaktion mit den Ketogruppen des PAEK befähigten Amingruppen) soweit diese zur Vernetzung der PAEK befähigt sind. Insoweit können als Vernetzer sowohl die zur Bereitstellen der Mischung aus Polyaryletherketon und Vernetzer eingesetzten Polyamide als auch beliebige
15 amingruppenhaltige Oligomere und Diaminmonomere daraus dienen.

Unter der Bezeichnung Polyamide werden im Folgenden Homo- und Copolyamide zusammengefasst. Zur Bezeichnung der Polyamide werden im Rahmen der Erfindung zum Teil fachübliche Kurzzeichen verwendet, die aus den Buchstaben PA sowie darauf
20 folgenden Zahlen und Buchstaben bestehen. Einige dieser Kurzzeichen sind in der DIN EN ISO 1043-1 definiert. Polyamide, die sich von Aminocarbonsäuren des Typs $H_2N-(CH_2)_Z-COOH$ oder den entsprechenden Lactamen ableiten lassen, werden als PA Z gekennzeichnet, wobei Z die Anzahl der Kohlenstoffatome im Monomer bezeichnet. So steht z. B. PA 6 für das Polymere aus ϵ -Caprolactam bzw. der ϵ -Aminocapronsäure. Polyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren der Typen $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$ und
25 $HOOC-(CH_2)_y-COOH$ ableiten lassen, werden als PA xy gekennzeichnet, wobei x die Anzahl der Kohlenstoffatome im Diamin und y die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Dicarbonsäure bezeichnet. Zur Bezeichnung von Copolyamiden werden die Komponenten in der Reihenfolge ihrer Mengenanteile, durch Schrägstriche getrennt, aufgeführt. So ist z. B. PA 66/610 das Copolyamid aus Hexamethyldiamin, Adipinsäure
30 und Sebacinsäure. Für die erfindungsgemäß eingesetzten Monomere mit einer aromatischen oder cycloaliphatischen Gruppe werden folgende Buchstabenkürzel verwendet: T = Terephthalsäure, I = Isophthalsäure, MXDA = m-Xylyldiamin, IPDA = Isophorondiamin, PACM = 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin), MACM = 2,2'-Dimethyl-4,4'-methylenbis-(cyclohexylamin).

Die Polyamide lassen sich durch die zu ihrer Herstellung eingesetzten Monomere beschreiben. Ein polyamidbildendes Monomer ist ein zur Polyamidbildung geeignetes Monomer.

- In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Vernetzer ein Oligo-/Polymer ist, das
- 5 wenigstens zwei Amidgruppe aufweisen, wobei das Oligo-/Polymer polyamidbildende Monomere in einpolymerisierter Form, die ausgewählt sind unter
- A) unsubstituierten oder substituierten aromatischen Dicarbonsäuren und Derivaten von unsubstituierten oder substituierten aromatischen Dicarbonsäuren,
 - B) unsubstituierten oder substituierten aromatischen Diaminen,
 - 10 C) aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren,
 - D) aliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen,
 - E) Monocarbonsäuren,
 - F) Monoaminen,
 - G) mindestens dreiwertigen Aminen,
 - 15 H) Lactamen,
 - I) ω -Aminosäuren, und
- K) von A) bis I) verschiedenen, damit cokondensierbaren Verbindungen, und Mischungen davon

- mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Komponenten A) oder C) und mindestens
- 20 eine der Komponenten B) oder D) vorhanden sein muss.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Vernetzer teilaromatischer Polyamide eingesetzt. Hierzu gilt die Maßgabe, dass mindestens eine der Komponenten A) oder B) und mindestens eine der Komponenten C) oder D) vorhanden sein muss. In einer speziellen Ausführungsform gilt die Maßgabe, dass mindestens eine
- 25 Komponente A) und mindestens eine Komponente D) vorhanden sein muss.

- Die aromatischen Dicarbonsäuren A) sind bevorzugt ausgewählt unter jeweils unsubstituierter oder substituierter Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäuren oder Diphenyldicarbonsäuren und den Derivaten und Mischungen der zuvor genannten aromatischen Dicarbonsäuren. Substituierte
- 30 aromatische Dicarbonsäuren A) weisen vorzugsweise wenigstens einen C_1 - C_4 -Alkylrest

auf. Besonders bevorzugt weisen substituierte aromatische Dicarbonsäuren A) einen oder zwei C₁-C₄-Alkylreste auf. Diese sind vorzugsweise ausgewählt unter Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl und tert-Butyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl und n-Butyl, ganz besonders bevorzugt Methyl und Ethyl und insbesondere Methyl.

- 5 Substituierte aromatische Dicarbonsäuren A) können auch weitere funktionelle Gruppen tragen, welche die Amidierung nicht stören, wie beispielsweise 5-Sulfoisophthalsäure, ihre Salze und Derivate. Hierunter ist das Natriumsalz des 5-Sulfoisophthalsäuredimethylesters bevorzugt. Bevorzugt ist die aromatische Dicarbonsäure A) ausgewählt unter unsubstituierter Terephthalsäure, unsubstituierter Isophthalsäure, unsubstituierten Naphthalindicarbonsäuren, 2-Chloroterephthalsäure, 2-Methylterephthalsäure, 5-Methylisophthalsäure und 5-Sulfoisophthalsäure. Besonders bevorzugt wird als aromatische Dicarbonsäure A) Terephthalsäure, Isophthalsäure oder ein Gemisch aus Terephthalsäure und Isophthalsäure eingesetzt.
- 10

- Die aromatischen Diamine B) sind bevorzugt ausgewählt unter Bis-(4-amino-phenyl)-methan, 3-Methylbenzidin, 2,2-Bis-(4-aminophenyl)-propan, 1,1'-Bis-(4-aminophenyl)-cyclohexan, 1,2-Diaminobenzol, 1,4-Diaminobenzol, 1,4-Diaminonaphthalin, 1,5-Diaminonaphthalin, 1,3-Diaminotoluol(e), m-Xylylendiamin, N,N'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiamin, Bis-(4-methyl-aminophenyl)-methan, 2,2-Bis-(4-methylaminophenyl)-propan oder Gemischen davon. Besonders bevorzugt wird als aromatisches Diamin m-Xylylendiamin eingesetzt.
- 15
- 20

- Die aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren C) sind vorzugsweise ausgewählt unter Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan-1,11-dicarbonsäure, Dodecan-1,12-dicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure und Mischungen davon.
- 25

- Die aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamine D) sind vorzugsweise ausgewählt unter Ethylendiamin, Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Heptamethylendiamin, Octamethylendiamin, Nonamethylendiamin, 2-Methyl-1,8-octamethylendiamin, Decamethylendiamin, Undecamethylendiamin, Dodecamethylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 5-Methylnonamethylendiamin, 2,4-Dimethyloctamethylendiamin, 5-Methylnonandiamin, Bis(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Bis(4-aminocyclohexyl)-propan, 1,3-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan und 1,4-Bisaminomethylcyclohexan, 5-Amino-2,2,4-trimethyl-1-
- 30
- 35

cyclopentanmethylamin, 5-Amino-1,3,3-trimethylcyclohexanmethylamin (Isophorondiamin), 3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, [3-(Aminomethyl)-2-bicyclo[2.2.1]heptanyl]methanamin, aminierte Dimerfettsäuren und Mischungen davon.

Besonders bevorzugt ist das Diamin D) ausgewählt unter Hexamethyldiamin, 2-

- 5 Methylpentamethyldiamin, Octamethyldiamin, Nonamethyldiamin, Decamethyldiamin, Undecamethyldiamin, Dodecamethyldiamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan und Mischungen davon. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die wässrige Lösung wenigstens ein Diamin D), das ausgewählt ist unter Hexamethyldiamin, Bis-(4-
- 10 aminocyclohexyl)-methan (PACM), 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan (MACM), Isophorondiamin (IPDA) und Mischungen davon.

Die Monocarbonsäuren E) dienen der Endverkappung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyamidoligomere. Geeignet sind grundsätzlich alle Monocarbonsäuren, die befähigt sind, unter den Reaktionsbedingungen der Polyamidkondensation mit zumindest einem

- 15 Teil der zur Verfügung stehenden Aminogruppen zu reagieren. Geeignete Monocarbonsäuren E) sind aliphatische Monocarbonsäuren, alicyclische Monocarbonsäuren und aromatische Monocarbonsäuren. Dazu zählen Essigsäure, Propionsäure, n-, iso- oder tert. -Buttersäure, Valeriansäure, Trimethylessigsäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure,
- 20 Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Pivalinsäure, Cyclohexancarbonsäure, Benzoesäure, Methylbenzoesäuren, 1-Naphthalincarbonsäure, 2-Naphthalincarbonsäure, Phenylessigsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Linolensäure, Erucasäure, Fettsäuren aus Soja, Leinsamen, Ricinus und Sonnenblume, Acrylsäure, Methacrylsäure, tertiäre gesättigte Monocarbonsäuren (beispielsweise
- 25 Versatic® -Säuren der Firma Royal Dutch Shell plc) und Mischungen davon.

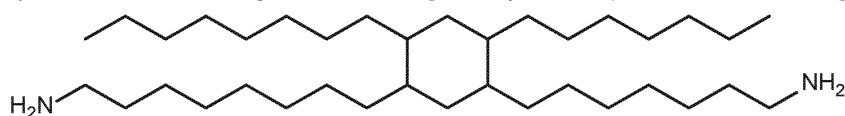
Werden als Monocarbonsäuren E) ungesättigte Carbonsäuren oder deren Derivate eingesetzt, kann es sinnvoll sein, der wässrigen Lösung handelsübliche

- Polymerisationsinhibitoren zuzugeben. Besonders bevorzugt ist die Monocarbonsäure E) ausgewählt unter Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure und Mischungen davon. In
- 30 einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die wässrige Lösung als Monocarbonsäure E) ausschließlich Essigsäure. In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die wässrige Lösung als Monocarbonsäure E) ausschließlich Propionsäure. In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die wässrige Lösung als Monocarbonsäure E) ausschließlich
- 35 Benzoesäure.

- Die Monoamine F) dienen dabei der Endverkappung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyamid-Oligomere. Geeignet sind grundsätzlich alle Monoamine, die befähigt sind, unter den Reaktionsbedingungen der Polyamidkondensation mit zumindest einem Teil der zur Verfügung stehenden Carbonsäuregruppen zu reagieren. Geeignete Monoamine F)
- 5 sind aliphatische Monoamine, alicyclische Monoamine und aromatische Monoamine. Dazu zählen Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Decylamin, Stearylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Anilin, Toluidin, Diphenylamin, Naphthylamin und Mischungen davon.
- 10 Geeignete mindestens dreiwertige Amine G) sind ausgewählt unter N'-(6-aminoethyl)hexan-1,6-diamin, N'-(12-aminododecyl)- dodecan-1,12-diamin, N'-(6-aminoethyl)dodecan-1,12-diamin, N'-[3-(aminomethyl)-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl]hexan-1,6-diamin, N'-[3-(aminomethyl)-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl]dodecan-1,12-diamin, N'-[(5-amino-1,3,3-trimethyl-cyclohexyl)methyl]hexan-1,6- diamin, N'-[(5-amino-1,3,3-trimethyl-
- 15 cyclohexyl)methyl]dodecan-1,12-diamin, 3-[[[3-(aminomethyl)-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl]amino]methyl]-3,5,5-trimethyl-cyclohexanamin, 3-[[[(5-amino-1,3,3-trimethyl-cyclohexyl)methylamino]methyl]-3,5,5-trimethyl-cyclohexanamin, 3-(Aminomethyl)-N-[3-(aminomethyl)-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl]-3,5,5-trimethyl-cyclohexanamin. Bevorzugt werden keine mindestens dreiwertigen Amine G) eingesetzt.
- 20 Geeignete Lactame H) sind ϵ -Caprolactam, 2-Piperidon (δ -Valerolactam), 2-Pyrrolidon (γ -Butyrolactam), Capryllactam, Önanthlactam, Lauryllactam und Mischungen davon.
- Geeignete ω -Aminosäuren I) sind 6-Aminocapronsäure, 7-Aminoheptansäure, 11-Aminoundecansäure, 12-Aminododecansäure und Mischungen davon.
- Geeignete von A) bis I) verschiedene, damit cokondensierbare Verbindungen K) sind
- 25 wenigstens dreiwertige Carbonsäuren, Diaminocarbonsäuren, etc. Geeignete Verbindungen K) sind weiterhin 4-[(Z)-N-(6-Aminoethyl)-C-hydroxy-carbonimidoyl]benzoesäure, 3-[(Z)-N-(6-Aminoethyl)-C-hydroxy-carbonimidoyl]benzoesäure, (6Z)-6-(6-Aminoethylimino)-6-hydroxy-hexancarbonsäure, 4-[(Z)-N-[(5-Amino-1,3,3- trimethyl-cyclohexyl)methyl]-C-hydroxy-
- 30 carbonimidoyl]benzoesäure, 3-[(Z)-N-[(5-Amino-1,3,3-trimethyl-cyclohexyl)methyl]-C-hydroxy-carbonimidoyl]benzoesäure, 4-[(Z)-N-[3-(Aminomethyl)-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl]-C-hydroxy-carbonimidoyl]benzoesäure, 3-[(Z)-N-[3-(Aminomethyl)-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl]-C-hydroxy-carbonimidoyl]- benzoesäure und Mischungen davon.
- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Vernetzer ein
- 35 teilaromatisches oder aliphatisches Polyamid eingesetzt. Bevorzugt ist das Polyamid dann

ausgewählt unter PA 4.T, PA 5.T, PA 6.T, PA 9.T, PA 8.T, PA 10.T, PA 12.T, PA 6.I, PA 8.I, PA 9.I, PA 10.I, PA 12.I, PA 6.T/6, PA 6.T/10, PA 6.T/12 PA 6.T/6.I, PA 6.T/8.T, PA 6.T/9.T, PA 6.T/10T, PA 6.T/12.T, PA 12.T/6.T, PA 6.T/6.I/6, PA 6. T/6.1/12, PA 6.T/6.I/6.10, PA 6.T/6.I/6.12, PA 6. T/6.6, PA 6.T/6.10, PA 6.T/6.12, PA 10.T/6, PA 10.T/11, PA 10.T/12, PA 8.T/6.T, PA 8.T/66, PA 8.T/8.I, PA 8. T/8.6, PA 8.T/6.I, PA 10.T/6.T, PA 10.T/6.6, PA 10.T/10.I, PA 10T/10.I/6.T, PA 10.T/6.I, PA 4.T/4.I/46, PA 4.T/4.I/6.6, PA 5.T/5.I, PA 5.T/5.I/5.6, PA 5.T/5.I/6.6, PA 6.T/6.I/6.6, PA MXDA.6, PA 6.T/IPDA.T, PA 6.T/MACM.T, PA 6.T/PACM.T, PA 6.T/MXDA.T, PA 6.T/6.I/8.T/8.I, PA 6. T/6.1/10. T/10.1, PA 6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I, PA 6.T/6.I/MXDA.T/MXDA.I, PA 6.T/6.I/MACM.T/MACM.I, PA 6.T/6.I/PACM.T/PACM.I PA 6.T/10.T/IPDA.T, PA 6.T/12.T/IPDA.T, PA 6.T/10.T/PACM.T, PA 6.T/12.T/PACM.T PA 10.T/IPDA.T, PA 12.T/IPDA.T, PA 4.6, PA 6.6, PA 6.12, PA 6.10 und Copolymeren und Gemischen davon. Besonders bevorzugt ist das Polyamid dann ausgewählt unter PA 4.T, PA 5.T, PA 6.T, PA 9.T, PA 10.T, PA 12.T, PA 6.I, PA 9.I, PA 10.I, PA 12.I, PA 6.T/6.I, PA 6.T/6, PA 6.T/8.T, PA 6.T/10T, PA 10.T/6.T, PA 6.T/12.T, PA 12.T/6.T PA IPDA.I, PA IPDA.T, PA 6.T/IPDA.T, PA 6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I, PA 6. T/10.T/I PDA.T, PA 6.T/12.T/IPDA.T, PA 6.T/10.T/PACM.T, PA 6.T/12.T/PACM.T PA 10.T/IPDA.T, PA 12.T/IPDA.T und Copolymeren und Gemischen davon.

Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Oligo-/Polyamide a), die wenigstens ein Amin eingebaut enthalten, das ausgewählt ist unter gesättigten, alicyclische Verbindungen, die wenigstens zwei primäre Aminogruppen aufweisen. Geeignete gesättigte, alicyclische Di- und Polyamine sind im folgenden als Vernetzer b) beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Eine spezielle Ausführungsform sind Oligo-/Polyamide a), die wenigstens eine aminierte Dimerfettsäure eingebaut enthalten. Eine noch speziellere Ausführungsform sind Oligo-/Polyamide a), die die Verbindung



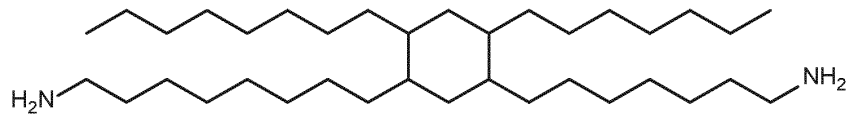
eingebaut enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung weisen die Oligo-/Polymere a) wenigstens zwei Imidgruppen auf. Dazu zählen z.B. Polyimide die beispielsweise ausgewählt sind unter Polyamidimiden (PAI) und thermoplastischen Polyimiden (TPI).

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform ist der Vernetzer ausgewählt unter von a) verschiedenen gesättigten, alicyclische Verbindungen b), die wenigstens zwei primäre Aminogruppen aufweisen. Geeignete gesättigte, alicyclische Di- und Polyamine weisen

- einen oder mehrere nichtaromatische Ringe auf, wobei die Ringatome ausschließlich Kohlenstoffatome sind und die Ringsysteme aliphatische Struktur haben. Bevorzugt umfasst der Vernetzer b) wenigstens ein gesättigtes, alicyclisches Diamin oder besteht aus einem gesättigten, alicyclischen Diamin. Bevorzugte gesättigte alicyclische Diamine sind ausgewählt unter Bis(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Bis(4-aminocyclohexyl)-propan, 1,3-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan und 1,4-Bisaminomethylcyclohexan, 5-Amino-2,2,4-trimethyl-1-cyclopentanmethylamin, 5-Amino-1,3,3-trimethylcyclohexanmethylamin (Isophorondiamin), 3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, [3-(aminomethyl)-2-bicyclo[2.2.1]heptanyl]methanamine, aminierten Dimerfettsäuren und Mischungen davon.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die gesättigten, alicyclischen Verbindungen b), die wenigstens zwei primäre Aminogruppen aufweisen, als Flüssigkeit vor. Sie können somit im Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens, speziell beim Schmelzmischen, als internes Lösungsmittel dienen. Bevorzugt handelt es sich bei dem gesättigten, alicyclischen Oligomer um ein aminisiertes Fettsäuredimer.
- 15 Der Ausdruck „Fettsäuredimer“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf das dimerisierte Produkt der Reaktion von zwei oder mehr als zwei einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren. Derartige Fettsäuredimere sind im Stand der Technik gut bekannt und existieren typischerweise als Mischungen.
- Als aminierte Dimerfettsäuren (bekannt auch als aminierte dimerisierte Fettsäuren oder Dimersäuren) werden Gemische bezeichnet, die durch Oligomerisierung von ungesättigten Fettsäuren hergestellt werden. Als Ausgangsstoffe können ungesättigte C₁₂- bis C₂₂- Fettsäuren eingesetzt werden. Je nach Zahl und Lage der Doppelbindungen der zur Herstellung der Dimerfettsäuren verwendeten C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren, sind die Amingruppen der Dimerfettsäuren durch Kohlenwasserstoffreste miteinander verbunden, die überwiegend 24 bis 44 Kohlenstoffatome aufweisen. Diese Kohlenwasserstoffreste können unverzweigt oder verzweigt sein und können Doppelbindungen, C₆-cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste oder C₆-aromatische Kohlenwasserstoffreste aufweisen, die cycloaliphatischen Reste und/oder die aromatischen Reste können dabei auch kondensiert vorliegen. Vorzugsweise weisen die Reste, welche die Amingruppen der Dimerfettsäuren verbinden keine aromatischen Kohlenwasserstoffreste auf, ganz besonders bevorzugt keine ungesättigten Bindungen. Besonders bevorzugt sind Dimere von C₁₈-Fettsäuren, d.h. Fettsäuredimere mit 36 C-Atomen. Diese sind beispielsweise erhältlich durch Dimerisierung von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure sowie Mischungen daraus. Im Anschluss an die Dimerisierung erfolgt gegebenenfalls eine Hydrierung und anschließend eine Aminierung.

In einer besonderen Ausführungsform ist das gesättigte, alicyclisches Oligomer



In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der wenigstens eine Vernetzer eine Mischung, enthaltend ein Polymer a), das wenigstens eine Amidgruppe aufweist und eine gesättigte, alicyclische Verbindung b), die wenigstens zwei primäre Aminogruppen aufweist.

Es ist auch möglich, Gemische von zwei oder mehr Vernetzern einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft eine Vernetzungsreaktion, bei der die Polymerketten der Polyaryletherketone kovalent und intermolekular miteinander verbunden werden.

Schritt (i)

In Schritt (i) wird eine Mischung bereitgestellt, die das Polyaryletherketon und den Vernetzer enthält. Die in Schritt (i) bereitgestellte Mischung kann durch übliche Compoundierungsverfahren hergestellt werden. In Schritt i) wird bevorzugt das wenigstens eine Polyaryletherketon, der wenigstens eine Vernetzer, gegebenenfalls ein Füll- und Verstärkungsstoff und gegebenenfalls wenigstens ein weiteres davon verschiedenes Additiv einem Schmelzmischen oder Trockenmischen (Compoundieren) unterzogen.

Beim Mischen in der Schmelze bzw. Schmelzmischen werden die Polymere über ihre Schmelztemperatur hinaus erhitzt und durch Walzen, Kneten oder Extrudieren intensiv vermischt. Dabei wird die Temperatur in Schritt (i) bevorzugt so eingestellt, dass die Mischung gut verarbeitbar ist und eine zur Compoundierung geeignete Viskosität aufweist. Außerdem wird die Temperatur in Schritt (i) bevorzugt so eingestellt, dass noch keine wesentliche Reaktion zwischen dem Polyaryletherketon und dem Vernetzer stattfindet. Dabei ist von Vorteil, dass die aminische Vernetzung von Polyaryletherketon mit den erfindungsgemäß beschriebenen Vernetzern erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Ein vorheriges kovalentes Anbinden des Vernetzers an das Polyaryletherketon, wie es im Stand der Technik beschrieben wird, ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich.

In einer Ausführungsform wird in Schritt i) das wenigstens eine Polyaryletherketon, der wenigstens eine Vernetzer, gegebenenfalls ein Füll- und Verstärkungsstoff und

gegebenenfalls wenigstens ein weiteres, davon verschiedenes Additiv in einen Extruder eingespeist, unter Plastifizierung vermischt und gegebenenfalls granuliert.

In einer weiteren Ausführungsform wird in Schritt i) bevorzugt das wenigstens eine Polyaryletherketon, der wenigstens eine Vernetzer, gegebenenfalls wenigstens ein Füll- und Verstärkungsstoff und gegebenenfalls wenigstens ein weiteres davon verschiedenes Additiv einem Trockenmischen unterzogen. Die genannten Komponenten können mit jeder bekannten Trockenmischtechnik gemischt werden. Es wird eine Trockenmischung (dry blend) aus Polyaryletherketon, des wenigstens einen Vernetzers, gegebenenfalls des Füll- und Verstärkungsstoffs und gegebenenfalls wenigstens eines weiteren davon verschiedenen Additivs erhalten.

Bei dem Herstellen der Mischung erfolgt eine intensive Durchmischung durch geeignete Mittel, wie Rühr- oder Kneteinrichtungen, um eine gleichmäßige Verteilung des Vernetzers in dem Polymer zu erreichen. Dies ist von hoher Bedeutung, um gleichförmige Materialeigenschaften hinsichtlich der Stabilität zu erhalten. Bevorzugt wird die vernetzbare Mischung nach dem Herstellen ohne weitere Zwischenschritte, welche die Zusammensetzung verändern, in Schritt (ii) weiterverarbeitet.

Beim Mischen (Compoundieren) kann ein Zwischenprodukt erhalten werden, beispielsweise ein Granulat. Diese Zwischenprodukte sind bei Temperaturen im Bereich von weniger als 80°C, vorzugsweise von weniger als 50°C, speziell bei Umgebungstemperatur und darunter über längere Zeit stabil und können z.B. zwischengelagert und/oder an einen anderen Ort transportiert und weiterverarbeitet werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Mischung kein Lösungsmittel. Speziell wird der Mischung kein externes Lösungsmittel zugesetzt. Erfindungsgemäß wurde überraschenderweise gefunden, dass Mischungen des PAEK und des Vernetzers ohne Verwendung eines Lösungsmittels verarbeitet werden können, wobei eine innige Durchmischung stattfindet.

Bevorzugt wird die Mischung auf eine Temperatur erwärmt, bei der sie in flüssiger bzw. fließfähiger (plastifizierter) Form vorliegt. Um eine homogene Mischung zu erhalten, ist es dabei bevorzugt, Temperatur und Verweilzeit so zu wählen, dass dabei keine signifikante Vernetzung erfolgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung einer Mischung in Schritt i) der Vernetzer kontinuierlich zu dem PAEK gegeben. Dabei können die Komponenten in flüssiger oder in fester Form vorliegen. Auf diese Weise kann eine besonders

gleichförmige Mischung erhalten werden. Die Zugabe des Vernetzers erfolgt dabei bevorzugt unter innigem Durchmischen, beispielsweise unter Rühren, Kneten, Walzen und/oder Extrudieren. In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Vernetzer in Form eines Konzentrates zugeführt, z.B. als Masterbatch in einer Oligo/Polymerkomponente.

- 5 Dies hat den Vorteil, dass der Vernetzer besser dosiert werden kann, wodurch die Gleichförmigkeit der Mischung verbessert werden kann. Insgesamt kann bei kontinuierlicher Zugabe des Vernetzers eine besonders homogene Mischung erhalten werden, so dass eine besonders regelmäßige Vernetzung erreicht wird. Dadurch kann vermieden werden, dass Bereiche verschiedener Vernetzungsgrade entstehen, die zu
- 10 Inhomogenitäten und möglicherweise Beschädigungen des Produktes bei thermischer oder mechanischer Belastung führen können. Auf diese Weise können besonders gute Eigenschaften hinsichtlich der Temperaturstabilität und mechanischen Stabilität erreicht werden.

Schritt (ii)

- 15 In Schritt (ii) wird aus der Mischung ein Formkörper hergestellt. Der Schritt (ii) des Herstellens des Formkörpers umfasst dabei sämtliche Maßnahmen, durch welche die Mischung in eine dreidimensionale Form gebracht wird, die im ausgehärteten, vernetzten Zustand beibehalten wird. Vorzugsweise erfolgt das Herstellen des Formkörpers mittels Formgebungsverfahren, wie sie für Thermoplaste üblich sind. Dabei ist es bevorzugt,
- 20 dass die Herstellung des Formkörpers vor dem Vernetzen und/oder während des Vernetzens erfolgt. Dabei ist es in der Regel unkritisch, wenn die in Schritt ii) eingesetzte Mischung bereits geringe Anteile an vernetzten Produkten enthält. Besonders bevorzugt erfolgt die Formgebung vor Schritt (iii), weil die Mischung vor dem Vernetzen in vorteilhafter Weise thermoplastisch verarbeitbar und formbar ist, insbesondere durch
- 25 Heißpressen, Extrudieren, Spritzgießen und/oder additive Fertigungsverfahren.

Wenn in Schritt i) das Mischen der Komponenten durch Trockenmischen erfolgt, wird in Schritt ii) die Trockenmischung aufgeschmolzen und wie oben beschrieben einem Formgebungsschritt unterzogen.

- 30 In einer Ausführungsform laufen die Schritte i) und ii) separat nacheinander ab. In einer anderen Ausführungsform laufen die Schritte i) und ii) zeitgleich ab.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung des Formkörpers in Schritt (ii) durch thermoplastisches Umformen. Dies bedeutet, dass die Mischung in nicht und/oder zumindest nicht signifikant vernetztem Zustand aus der Schmelze geformt werden kann, da andernfalls das thermoplastische Verarbeiten nicht mehr möglich wäre.

- 35 Wenn zu viele Vernetzungsstellen vorhanden sind, ist das PAEK-Zwischenprodukt nicht

mehr fließfähig und nicht mehr ohne weiteres thermoplastisch formbar. Die Mischung sollte vor der Formgebung nur über einen kurzen Zeitraum den hohen Verarbeitungstemperaturen ausgesetzt werden. Daher wird das thermoplastische Verarbeiten bevorzugt so durchgeführt, dass die Verweilzeit der Mischung in der Vorrichtung möglichst gering ist. Dabei ist es bevorzugt, dass das Verarbeiten so durchgeführt wird, dass der wesentliche Teil der Vernetzungsreaktion erst nach der Formgebung, d.h. in Schritt (iii) erfolgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Mischung in Schritt (ii) durch Extrudieren, Heißpressen, Spritzgießen und/ oder additive Fertigung verarbeitet und dabei urgeformt. Bei Bedarf kann die urgeformte Mischung vor dem Schritt (iii) auch noch umgeformt werden. Diese Verfahren eignen sich in besonderem Maße zur einfachen und effizienten Verarbeitung von thermoplastischen Polymerzusammensetzungen.

Das Extrudieren kann dabei nach bekannten Verfahren erfolgen. Beim Extrudieren (Extrusion) werden feste bis dickflüssige härtbare Massen unter Druck kontinuierlich aus einer formgebenden Öffnung (auch als Düse, Matrize oder Mundstück bezeichnet) herausgepresst. Dabei entstehen Körper mit dem Querschnitt der Öffnung, Extrudat genannt, in theoretisch beliebiger Länge. Das Heißpressen ist ein Verfahren, bei dem die Formmasse in die zuvor aufgeheizte Kavität eingebracht wird. Anschließend wird die Kavität unter Einsatz eines Druckkolbens geschlossen. Durch den Druck erlangt die Formmasse die vom Werkzeug vorgegebene Form.

Das Spritzgießen (oft auch als Spritzguss oder Spritzgussverfahren bezeichnet) ist ein Formgebungsverfahren, das in der Kunststoffverarbeitung eingesetzt wird. Dabei wird der Kunststoff mit einer Spritzgießmaschine plastifiziert und unter Druck in eine Form, das Spritzgießwerkzeug, eingespritzt. Im Werkzeug geht der Werkstoff durch Abkühlung wieder in den festen Zustand über und wird nach dem Öffnen des Werkzeuges als Formkörper entnommen. Der Hohlraum (Kavität) des Werkzeuges bestimmt dabei die Form und die Oberflächenstruktur des Produktes.

Weitere Verfahren zur Herstellen eines Formkörpers sind die additiven Fertigungsverfahren wie beispielsweise Fused Deposition Modeling (FDM), Selektives Lasersintern (SLS), und alle weiteren gemäß der Richtlinie VDI 3405 beschriebenen Verfahren.

Besonders bevorzugt erfolgt die Verarbeitung durch Extrudieren und anschließendes Spritzgießen. Die Mischung aus dem PAEK und dem Vernetzer wird bei diesen Verfahren geschmolzen, falls sie noch nicht in flüssiger Form vorliegt. Die Mischung wird in Schritt (ii) vorzugsweise in einen Extruder, eine Spritzgussmaschine oder eine Heißpresse

eingeführt, bei hohen Temperaturen, beispielsweise bis 450°C, geschmolzen, und in eine gewünschte Form gebracht.

Schritt (iii)

- Schritt (iii) umfasst das thermische Behandeln des Formkörpers bei einer Temperatur, bei der PAEK vernetzt wird, wodurch der vernetzte Formkörper erhalten wird. Hierdurch kann das PAEK intermolekular mit dem Vernetzer vernetzt werden. Als Vernetzer eingesetzte Polyamide werden dabei hydrolysiert und in Oligomere / Diaminkomponenten aufgespalten. Bei der Vernetzung erfolgt die Ausbildung von zwei Iminbindungen zwischen zwei Ketogruppen der PAEK-Ketten und den zwei Aminogruppen des freigesetzten Diamins des Vernetzers. Die entstehende Brücke in Form eines Imins wird auch als Schiff'sche Base bezeichnet, da der Iminstickstoff kein Wasserstoffatom trägt, sondern mit einem organischen Molekül verbunden ist. Die Vernetzung erfolgt dabei möglichst vollständig, so dass möglichst alle Aminogruppen des eingesetzten Vernetzers mit den Carbonylgruppen des PAEK reagieren. Vorteilhaft an einer vollständigen Vernetzung ist eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit und eine erhöhte Steifigkeit (Modul) oberhalb der Glasübergangstemperatur. Nichtsdestotrotz soll auch eine lediglich teilweise Vernetzung von dem Begriff „vernetzt“ umfasst sein. Eine lediglich teilweise Vernetzung kann dann vorliegen, wenn nicht ausreichend viel Vernetzer für eine vollständige Einbindung aller PAEK-Ketten in das Netzwerk eingesetzt wurde. In diesem Fall besitzt das Material in der Regel eine höhere Bruchdehnung, als der vollständig vernetzte Werkstoff. Die Iminbindungen verleihen dem Formkörper eine hohe Stabilität. Erfindungsgemäß bevorzugt ist der Formkörper ein Formkörper auf Basis von PAEK. Dabei bedeutet "auf Basis von PAEK", dass das PAEK die wesentliche strukturgebende Polymerkomponente des Formkörpers ist. In einer Ausführungsform ist bevorzugt, dass das PAEK die einzige Polymerkomponente des Formkörpers ist.

- Die Temperatur bei Schritt (iii) kann relativ hoch eingestellt werden, da die erfindungsgemäß einsetzbaren Vernetzer relativ hohe Schmelz- und Siedepunkte aufweisen. Dies ist vorteilhaft, weil solche Vernetzungsreaktionen im Allgemeinen bei hoher Temperatur begünstigt sind. Vorzugsweise liegt die Temperatur jedoch unterhalb des Schmelzbereiches von PAEK und unterhalb des Erweichungspunktes des noch nicht vollständig vernetzten Formkörpers.

Überraschenderweise zeigte sich, dass im erfindungsgemäßen System die Vernetzungsreaktionen bereits unterhalb des Schmelzbereichs des Polymers und des Formkörpers stattfinden. Dies war unerwartet, da im Allgemeinen angenommen wird,

dass Vernetzungsreaktionen erst bei Temperaturen oberhalb des Schmelzbereichs des Polymers und des Formkörpers stattfinden.

Erfindungsgemäß wurde jedoch gefunden, dass das vernetzte PAEK besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweisen kann, wenn die Erwärmung des Formkörpers im

5 Schritt (iii) vorzugsweise über einen Zeitraum, von mindestens einer Minute, beispielsweise von 6 Stunden bis 30 Tage durchgeführt wird. Es wurde gefunden, dass die thermische Stabilität und die mechanische Stabilität durch eine solche thermische Behandlung wesentlich verbessert werden können. Die Vernetzung kann im Fall von Beschichtungen deutlich über der Schmelztemperatur des PAEK durchgeführt werden,

10 wodurch sehr kurze Reaktionszeiten ausreichen. Auch im Fall von massiven Formkörpern aus einer Mischung mit hohem Faser- und/oder Füllstoffgehalt, die bei Überschreitung des Schmelzbereichs des PAEK ihre Form behalten, kann durch entsprechend hohe Vernetzungstemperatur die Vernetzungsdauer erheblich gesenkt werden. Bei fragileren Formkörpern, die sich beim Nachheizen verziehen können, muss die Nachheiztemperatur

15 so gewählt werden, dass sich der Formkörper noch deutlich unterhalb der Schmelztemperatur des Materials befindet, wodurch sich deutlich längere Nachheizzeiten von bis zu 30 Tagen ergeben können.

Insbesondere wurde gefunden, dass durch die thermische Behandlung die Steifigkeit der Proben bei erhöhten Temperaturen verbessert werden kann. Dabei wurde beobachtet,

20 dass eine thermische Behandlung für eine bestimmte Dauer die Steifigkeit deutlich verbessern kann, wobei anschließend eine Sättigung eintreten kann, so dass die Steifigkeit bei weiterer thermischer Nachbehandlung nicht oder nur unwesentlich verbessert wird. Jedoch zeigt sich bei weiterer thermischer Nachbehandlung in der Regel eine Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit. Es wurde gefunden, dass die

25 Wärmeformbeständigkeit auch bei längerer thermischer Nachbehandlung ansteigen kann, so dass auch nach mehreren Tagen noch eine signifikante Verbesserung beobachtet werden kann.

Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung in Schritt (iii) unter Ausschluss von Sauerstoff.

30 Die Formkörper werden nach der Vernetzung abgekühlt und können ihrer Verwendung zugeführt oder weiterverarbeitet werden.

Gewünschtenfalls kann man den Formkörper während und/oder nach der thermischen Behandlung in Schritt iii) einer Behandlung in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases unterziehen. Somit kann eine oberflächliche Härtung des vernetzten PAEK durch gezielte

35 Oxidation des vernetzten Werkstoffs erfolgen. Dazu kann der Formkörper z.B. einem

Nachheizen an der Luft nach dem in Schutzgasatmosphäre durchgeführten Vernetzungsschritt unterzogen werden. Alternativ oder zusätzlich kann während des Nachvernetzungsschrittes iii) eine bestimmte Menge an Sauerstoff zudosiert werden.

Wie oben beschrieben, kann sowohl die Mischung in Schritt (i) als auch der Formkörper

- 5 Füll- und Verstärkungsstoffe und/oder gegebenenfalls ein davon verschiedene Additive enthalten. Das vernetzte PAEK bildet dabei eine Matrix, in der gegebenenfalls vorhandenen Füll- und Verstärkungsstoffe und/oder Additive gleichmäßig verteilt sind.

Geignete Füll- und Verstärkungsstoffe sind ausgewählt unter Glasfasern z.B. in Form von Glasgeweben, -matten, -vliesen, Glasseidenrovings oder geschnittener Glasseide,

- 10 Wollastonit, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Quarzmehl, Si- und Bornitrid, amorphe Kieselsäure, Asbest, Magnesiumcarbonat, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Kaolin, Glimmer, Feldspat, Talkum und Mischungen davon.

Geignete Additive sind ausgewählt unter Antioxidantien, UV- und Wärmestabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente,

- 15 Keimbildungsmittel, Weichmacher und Mischungen.

Beispielsweise können die Füll- und Verstärkungsstoffe in einer Menge von bis zu 80 Gew.-%, beispielsweise von 0,1 Gew.-% bis 80 Gew.-%, speziell von 1 Gew.-% bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Formkörpers genutzten Komponenten, eingesetzt werden.

- 20 Beispielsweise können die Additive in einer Menge von jeweils bis zu 30 Gew.-%, beispielsweise von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Formkörpers genutzten Komponenten, eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Formkörper auf Basis von Polyaryletherketonen (PAEK), der eine vernetzte Matrix aus PAEK aufweist, wobei das PAEK mit einer

- 25 Diaminquelle, wie oben definiert, vernetzt ist. Gegenstand der Erfindung ist insbesondere ein Formkörper, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

Der Formkörper wird insbesondere durch die erfindungsgemäßen Verfahren erhalten, die im Rahmen dieser Erfindung beschrieben werden. Der Formkörper weist bevorzugt die vorteilhaften Eigenschaften auf, die im Rahmen dieser Erfindung für die vernetzten PAEK

- 30 beschrieben werden. Der Begriff Formkörper bezeichnet im Rahmen dieser Erfindung Produkte aus vernetztem PAEK, die eine definierte dreidimensionale Form aufweisen.

Dabei ist es nicht erforderlich, dass der Formkörper ein definierter Gegenstand ist, sondern er kann beispielsweise auch eine Beschichtung sein. Der Formkörper kann aus

dem vernetzten PAEK bestehen oder dieses enthalten, beispielsweise als Verbundmaterial oder Laminat.

Es kann erwünscht sein, das Polymer in dem Formkörper nicht vollständig zu vernetzen, da die Bruchdehnung des Materials mit zunehmender Vernetzung abnehmen kann. Der Vernetzungsgrad wird daher bevorzugt im Hinblick auf die gewünschte Anwendung eingestellt, beispielsweise über den Anteil des Vernetzers und die Art und Dauer der thermischen Behandlung.

Dabei wird der Vernetzungsgrad bevorzugt nicht direkt gemessen, sondern es wird durch geeignete Prüfmethoden, wie beispielsweise einer Hochtemperatur-Zugprüfung und die Bestimmung des dynamischen Moduls festgestellt, ob der Formkörper die gewünschten Eigenschaften aufweist.

Die Formkörper sind insbesondere in technischen Gebieten verwendbar, in denen eine hohe Temperaturbeständigkeit und mechanische Stabilität, und dabei insbesondere eine hohe Steifigkeit, erforderlich sind. Sie sind insbesondere für Anwendungen als Dichtungsartikel insbesondere Dicht- und O-Ringe, Buchsen, Lager, Back-up-Ringe, Ventile, Anlaufscheiben, Schnapphaken, Rohre oder Leitungen, Kabel, Umhüllungen und Ummantelungen, Gehäuse eines elektrischen oder chemischen Anwendung oder als Bestandteil davon geeignet. Sie sind insbesondere für Verwendungen geeignet, bei denen eine hohe Chemikalienbeständigkeit und Beständigkeit gegen Abrieb erforderlich sind. Dies betrifft insbesondere Anwendungen in der Lebensmittel- und Verpackungsindustrie und Medizintechnik, der Öl- und Gasförderung, der Luft- und Raumfahrttechnik und der chemischen Industrie, und dabei der Herstellung sicherheitsrelevanter Teile, und den Bereich Energiegewinnung und die Automobilindustrie. Ebenfalls denkbare Anwendungen sind Konnektoren und Isolatoren im Elektronikbereich, da die Vernetzung zu einem guten Isolationsvermögen führt. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Dichtungsartikel, bestehend aus oder enthaltend einen erfindungsgemäßen Formkörper. Der Dichtungsartikel kann für statische oder dynamische Anwendungen einsetzbar sein und dabei insbesondere für dynamische Anwendungen, bei denen er hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt ist. Insbesondere ist der Dichtungsartikel für Dichtungsanwendungen geeignet, bei denen er mit Fluiden in Kontakt steht, wie Schmiermitteln, und bei denen er hohen Temperaturen ausgesetzt ist, beispielsweise oberhalb 150°C, und insbesondere im Bereich von 180°C bis zur Zersetzung.

Die erfindungsgemäßen Verfahren, Formkörper und Dichtungsartikel lösen die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe. Sie weisen eine hohe Temperaturbeständigkeit und

hohe mechanische Stabilität in Verbindung mit einer guten Verarbeitbarkeit auf. Insbesondere weisen die Formkörper eine hohe Glasübergangstemperatur und eine hohe Steifigkeit auf. Die hohe Steifigkeit geht mit einem verringerten Kriechverhalten bei hohen Temperaturen einher. Die verbesserte Temperaturbeständigkeit zeigt sich sowohl bei der

5 Maximaltemperatur als auch der Dauergebrauchstemperatur, insbesondere im Bereich von 150°C bis zur Zersetzung. Die Formkörper zeigen auch ein vorteilhaftes, gummielastisches Verhalten im Hochtemperaturbereich. Die Produkte zeigen dabei eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit und eine reduzierte Brennbarkeit, da das Material wegen der Vernetzung nicht schmilzt und auch bei dünnen Wandstärken kein brennendes

10 Material abtropft.

Außerdem können die erfindungsgemäßen Formkörper auf einfache und effiziente Weise durch thermoplastische Formgebungsverfahren hergestellt werden. So kann beispielsweise die Herstellung durch einfaches Extrudieren erfolgen. Die Verfahren sind zudem umweltschonend und ohne Gefährdung der Anwender durchführbar, da die

15 eingesetzten Vernetzer relativ hohe Siedepunkte aufweisen und wenig flüchtig sind.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden, ohne jedoch auf die speziell beschriebenen Ausführungsformen beschränkt zu sein.

Figurenbeschreibung

Figur 1 zeigt die Entwicklung des komplexen dynamischen Moduls mit steigender

20 Temperatur der erfindungsgemäßen Formkörper im Vergleich zu verschiedenen Referenzmaterialien, die in ähnlichen Feldern zu Anwendung kommen. Als Referenzmaterialien dienen die handelsüblichen Thermoplaste, darunter PEEK der Marke Ketaspire (1), PEK von Gharda Plastics (2), PAI der Marke Torlon (3) und TPI der Marke Dexnyl (4). Weiterhin wird als Referenz ein mit 1,05% DAPI vernetztes PEEK gezeigt (5),

25 welches, wie in WO 2020/030599 beschrieben, durch thermische Nachbehandlung vernetzt wurde. Als erfindungsgemäße Formkörper werden Proben aus PEEK der Marke Ketaspire gezeigt, welche mit 1% und 6% PA 4,T modifiziert und vernetzt wurden (6 und 7), eine Probe, die mit PA 6,T modifiziert und vernetzt wurde (8), sowie eine Probe aus PEEK, welches mittels 3% aminiertem Fettsäuredimer modifiziert und vernetzt wurde (9).

30 Sämtliche Proben wurden ohne Füll-, Verstärkungs- oder sonstige Additive hergestellt.

Figur 2a zeigt Probenkörper umfassend vernetztes und unvernetztes PEEK.

Figur 2b zeigt Probenkörper umfassend vernetztes und unvernetztes PEEK nach 2 wöchiger Lagerung in Schwefelsäure.

Figur 3a, 3b und 3c zeigen die Prüfergebnisse zur rheologischen Untersuchung. Dabei sind der jeweilige Speichermodul G' (Einheit Pa) und der jeweilige Verlustmodul G'' (Einheit Pa) der drei Proben logarithmisch auf der Y-Achse dargestellt. Die Versuchszeit (Einheit min) ist auf der X-Achse aufgetragen.

5 Ausgangsstoffe:

PEEK KetaSpire PEEK von Solvay

PEK Gharda PAEK 1200

PAI Polyamidimid von Solvay der Marke Torlon

TPI Polyimide der Marke Dexnyl

10 PPA1 PA 4,T

PPA2 PA 6,T

AA Aminierte Fettsäuredimer

DAPI 1-(4-Aminophenyl)-1,3,3-trimethyl-indan-5-amin (CAS Nr. 54628-89-6)

Beispiel 1

15 PEEK wurde mit unterschiedlichen Mengen an Vernetzer (siehe Tabelle 1) in einem Zweischnellencompounder gemischt bei möglichst tiefer Masstemperatur und kurzer Verweilzeit eingearbeitet. Die Stränge wurden abgekühlt und anschließend granuliert. Das erhaltene Granulat wurde anschließend getrocknet und in einer Spritzgießmaschine bei möglichst schonenden Bedingungen zu Prüfkörpern verarbeitet.

20 Die Prüfkörper wurden nach dem Spritzguss in einem Ofen nachgetempert. Aus den nachgeheizten Prüfstäben der ISO-Norm 527 des Typs 1A werden DMA-Prüfkörper der Dimension 45 mm*4 mm*2 mm präpariert. Anschließend werden die Prüfkörper mittels DMA-Temperaturswep (Figur 1) charakterisiert.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	Zusammensetzung	getempert
1 (Vergleich)	PEEK	ohne
2 (Vergleich)	PEK	ohne
3 (Vergleich)	PAI	mit

4 (Vergleich)	TPI	ohne
5 (Vergleich)	PEEK, 1,05 % DAPI	mit
6	PEEK, 1 % PPA1	mit
7	PEEK, 6 % PPA1	mit
8	PEEK, 3 % PPA2	mit
9	PEEK, 3 % AA	mit

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

- Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) ist eine thermische Methode, um physikalische Eigenschaften von Kunststoffen zu bestimmen. Der Temperaturgradient (Temperatursweep) zeigt die Entwicklung des dynamischen Moduls und damit ebenfalls der Steifigkeit über den gemessenen Temperaturbereich an. Hier sind vor allem der Glasübergangsbereich (T_g), die Höhe des Plateaus oberhalb des T_g , die Lage des Abfalles des Moduls beim Aufschmelzen der kristallinen Phase, sowie die Höhe des Plateaus im Hochtemperaturbereich wichtig.
- Die DMA wurde mit Formkörpern gemäß den oben beschriebenen Ausführungsbeispielen (siehe Tabelle 1) durchgeführt. Die Temperaturgradienten wurden mit Probekörperstreifen (Breite ca. 4 mm, Dicke ca. 2 mm, Länge der Proben 45 mm, Einspannlänge bei der Prüfung etwa 20 mm) bei folgenden Bedingungen gemessen: Heizrate 3 K/Min, Kontaktkraft 0,5 N, Dehnungssaml. +/- 0,1 %. Die Ergebnisse sind in den Figur 1 grafisch dargestellt.

- Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäß vernetzten PEEK vorteilhafte thermische Eigenschaften aufweisen. Dabei besitzen alle erfindungsgemäßen Formkörper einen deutlichen Anstieg der Glasübergangstemperatur (T_g) gegenüber dem unmodifizierten PEEK. Den höchsten Anstieg gegenüber PEEK weist das mit aminiertem Fettsäuredimer vernetzte PEEK auf, die mit PPA vernetzten PEEK-Proben zeigen einen Glasübergangsbereich zwischen dem mit aminiertem Fettsäuredimer und dem mit DAPI vernetzten PEEK auf.

- Zwischen Glasübergangsbereich und Schmelzbereich zeigen die Proben eine Zunahme der Höhe des zu höheren Temperaturen abfallenden Plateaus, und einen mehr oder weniger ausgeprägten Anstieg des Schmelztemperaturbereichs der kristallinen Phase. In

diesem Bereich ist die Höhe des Moduls umgekehrt proportional zur Konzentration des vernetzenden PPA.

Zusätzlich bildet sich oberhalb des Schmelzbereiches der kristallinen Bereiche ein Gummiplateau aus, welches eine plastische Verformung der aus dem Material gefertigten

- 5 Formkörper bis in den Zersetzungsbereich hinein verhindert. Dieses ist bei den erfindungsgemäßen Formkörpern nochmals deutlich gegenüber dem mit DAPI vernetzten PEEK erhöht, so dass sich insgesamt eine noch höhere Wärmeformbeständigkeit ergibt.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass bei der Kombination von PPA, aber auch mit dem aminierten Fettsäuredimer mit PEEK optimale Produkteigenschaften hinsichtlich der

- 10 Erhöhung des Glasübergangsbereiches, der Höhe des Moduls, sowie der Höhe der Wärmeformbeständigkeit erzielt werden können. Damit sind signifikant höhere Einsatzbedingungen daraus hergestellter Produkte erzielbar.

Die thermischen Eigenschaften können durch eine Verlängerung der thermischen Behandlung noch erheblich verbessert werden.

- 15 Damit wird der Temperatureinsatzbereich gegenüber PAI, TPI, unvernetztem PEEK, und sogar gegenüber mit DAPI vernetztem PEEK nochmals erhöht.

Beispiel 2

Für die Abschätzung der Vernetzungsdichte werden Quellungsversuche in konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt. Unvernetztes PEEK ist in konzentrierter Schwefelsäure

- 20 löslich, während vernetztes PEEK in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte mehr oder weniger stark quillt. Dabei ist die Vernetzungsdichte um so höher, je geringer die Probe quillt. Im Experiment wurde eine Probe der Maße von etwa 10*4*3 mm aus einem im Spritzguss hergestellten Prüfstab abgesägt und in ein Glas vorgelegt. Zu jeder Probe wurden bei Raumtemperatur 20 ml konzentrierter Schwefelsäure gefüllt und das Ganze
- 25 bei Raumbedingungen stehen gelassen. Nach etwa einer Woche wurde die Probe von Hand wenige Male leicht geschüttelt, und nach zwei Wochen das Ergebnis begutachtet.

Proben:

1. PEEK + 1,05% DAPI
2. PEEK mit 6 % PPA (ungetempert)
- 30 3. PEEK mit 1 % PPA (getempert)
4. PEEK mit 3 % PPA (getempert)

5. PEEK mit 6 % PPA (getempert)

Das Ergebnis ist in Figur 2 zu sehen.

1. Die mit DAPI vernetzte Probe auf der linken Seite zeigt eine starke Volumenzunahme infolge Quellung, ist aber nicht löslich.
- 5 2. Das thermisch nicht nachbehandelte PEEK mit 6% PPA an der zweiten Position ist vollständig in Lösung gegangen, was anzeigt, dass noch keine Vernetzung vorliegt.
3. Das nachgetemperte PEEK mit 1% PPA zeigt eine deutliche Quellung.
4. Mit 3% PPA vermisches und nachgetempertes PEEK quillt nach zwei Wochen Lagerung in Schwefelsäure nur noch gering, was eine recht hohe Vernetzungsdichte anzeigt.
- 10 5. Mit 6% PPA vermisches und nachgetempertes PEEK zeigt kaum noch eine Quellung, was auf eine recht hohe Vernetzungsdichte schließen lässt.

Beispiel 3

- 15 Zusätzlich zur dynamisch mechanischen Analyse und der Quellung wurden rheologische Untersuchungen auf einem Anton Paar-Rheometer Typ MCR-302 durchgeführt, welche die chemische Nachvernetzung des PAEKs mit den verschiedenen Vernetzern zeigen. Es wurden zwei Referenzmaterialien und drei erfindungsgemäße Materialien (PEEK, PEEK mit 1,05 % DAPI, PEEK mit 6 % PPA, PEEK mit 3 % PPA, sowie PEEK mit 3 % AA)
- 20 mittels Spritzguss in 2 mm Prüfplatten verarbeitet, aus denen die Prüflinge für die Messung im Rheometer herausgearbeitet wurden. Die Materialronden wurden im Rheometer zwischen den planparallelen Platten gleichen Durchmessers gefügt und die Messeinheit auf die Prüftemperatur aufgeheizt.

Die Prüfbedingungen sind in Tabelle 3 aufgelistet.

- 25 Tabelle 3:

Dehnung:	0,1 %
Winkelfrequenz	10 rad/s
Normalkraft	0 N, 2mm
Temperatur	360 °C
Schutzgas	Stickstoff

Die Prüfergebnisse sind in den Figuren 3a bis 3d dargestellt. Dabei sind der jeweilige Speichermodul G' (Einheit Pa) und der jeweilige Verlustmodul G'' (Einheit Pa) der drei Proben logarithmisch auf der Y-Achse dargestellt. Die Versuchszeit (Einheit min) ist auf
5 der X-Achse aufgetragen.

Das Speichermodul G' ist ein Maß für die bei einer Scherung vom Material gespeicherte mechanische Energie. Der Verlustmodul G'' gibt über die bei dem Scherexperiment vom Material dissipierte Energie an. Flüssigkeiten können bei einem Scherexperiment keine mechanische Energie speichern. Ihr Speichermodul ist demnach nahezu null. Bei
10 viskoelastischen Stoffen wird ein Teil der Energie gespeichert, ein anderer dissipiert. Bei Festkörpern ist in der Regel der Speichermodul G' wesentlich größer als der Verlustmodul G'' .

Es ist in Figur 3a zu erkennen, wie der Speichermodul G' des PEEKs nach einer Einlaufphase zur Äquilibration bei etwa 250 Pa einstellt. Der Verlustmodul G'' liegt bei
15 etwa 2830 Pa und bleibt über die weitere Versuchszeit konstant. Die unvernetzte Probe verhält sich in der Schmelze wie eine typische viskoelastische Flüssigkeit.

Betrachtet man die Probe aus PEEK mit 1,05 % DAPI in Figur 3b, so erkennt man, dass der Speichermodul schneller ansteigt, als der Verlustmodul, wobei es nach 15 Minuten zum Schnittpunkt der beiden Kurven kommt, welcher den Gelpunkt definiert und damit
20 den Übergang in den festen Zustand beschreibt.

Figur 3c zeigt das Verhalten von PEEK nach Zumischung von sechs Prozent PPA. Der Gelpunkt ist bei dieser Konzentration bereits nach etwa 12 Minuten erreicht.

Wie in Figur 3d aufgezeigt, führt das PPA bei dreiprozentigem Einsatz in PEEK etwa 30 Minuten nach Beginn des Aufschmelzens der Probe zu einer Vernetzung, erkennbar aus
25 dem Schnittpunkt zwischen Speichermodul- und Verlustmodul-Meßkurve.

Der Einsatz von 3% aminiertem Fettsäuredimer führt nach einem anfänglichen Erweichen der Probe nach dem Aufschmelzen zu einem Ansteigen von Speicher- und Verlustmodul, wobei dann die Vernetzung beginnt und ebenfalls nach etwa 30 Minuten der Gelpunkt erreicht ist, wie an der Kreuzung von Verlustmodul und Speichermodul in Figur 3e
30 erkennbar ist.

Patentansprüche

1. Formkörper, umfassend eine Matrix, erhältlich aus der Umsetzung eines Polyaryletherketons (PAEK) mit wenigstens einem Vernetzer, der zur thermischen Vernetzung mit den Ketogruppen des PAEK unter Ausbildung von wenigstens zwei Imingruppen pro Vernetzermolekül befähigt ist, wobei der Vernetzer ausgewählt ist unter
 - a) Oligo-/Polymeren, die wenigstens zwei Amidgruppen oder wenigstens eine Amidgruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe oder wenigstens zwei Imidgruppen oder wenigstens eine Imidgruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe aufweisen,
 - b) von a) verschiedenen gesättigten, alicyclische Verbindungen, die wenigstens zwei primäre Aminogruppen aufweisen,und Mischungen davon.
2. Formkörper nach Anspruch 1, umfassend eine Matrix, erhältlich aus der Umsetzung eines Polyaryletherketons mit wenigstens einem Vernetzer, der ausgewählt ist unter Polyamiden, Polyimiden, aminierten Dimerfettsäuren, Oligo-/Polymeren, die aminierte Dimerfettsäuren einpolymerisiert enthalten und Mischungen davon.
3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, der wenigstens einen Füll- und Verstärkungstoff und/oder wenigstens ein davon verschiedenes Additiv umfasst.
4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3 in Form einer Beschichtung.
5. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, umfassend die Schritte
 - i) Bereitstellen einer Mischung, enthaltend wenigstens ein Polyaryletherketon und wenigstens einen Vernetzer, der ausgewählt ist unter
 - a) Oligo-/Polymeren, die wenigstens zwei Amidgruppen oder wenigstens eine Amidgruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe oder wenigstens zwei Imidgruppen oder wenigstens eine Imidgruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe aufweisen,

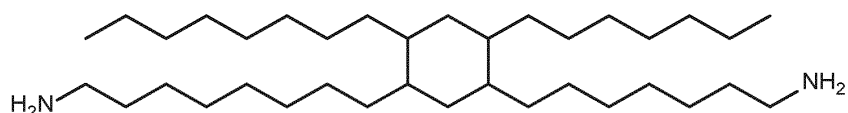
- b) von a) verschiedenen gesättigten, alicyclische Verbindungen, die wenigstens zwei primäre Aminogruppen aufweisen, und Mischungen davon,
 - ii) Herstellen eines Formkörpers aus der in Schritt i) erhaltenen Mischung; und
 - iii) Thermische Behandlung des Formkörpers bei einer Temperatur, bei der das Polyaryletherketon vernetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei in Schritt i) das wenigstens eine Polyaryletherketon, der wenigstens eine Vernetzer, gegebenenfalls ein Füll- und Verstärkungsstoff und gegebenenfalls wenigstens ein weiteres davon verschiedenes Additiv einem Schmelzmischen und/oder Trockenmischen unterzogen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei in Schritt i) das wenigstens eine Polyaryletherketon, der wenigstens eine Vernetzer, gegebenenfalls ein Füll- und Verstärkungsstoff und gegebenenfalls wenigstens ein weiteres davon verschiedenes Additiv in einen Extruder eingespeist, unter Plastifizierung vermischt und gegebenenfalls granuliert wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei der in Schritt i) bereitgestellte Vernetzer zu wenigstens 20 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere zu wenigstens 90 Gew.-%, speziell zu wenigstens 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vernetzers, ausgewählt ist unter:
- a) Oligo-/Polymeren, die wenigstens zwei Amidgruppen oder wenigstens eine Amidgruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe oder wenigstens zwei Imidgruppen oder wenigstens eine Imidgruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe aufweisen,
 - b) von a) verschiedenen gesättigten, alicyclische Verbindungen, die wenigstens zwei primäre Aminogruppen aufweisen, und Mischungen davon.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei der Vernetzer ein Oligo-/Polymer ist, das wenigstens zwei Amidgruppen aufweist und das Monomere in einpolymerisierter Form enthält, die ausgewählt sind unter

- A) unsubstituierten oder substituierten aromatischen Dicarbonsäuren und Derivaten von unsubstituierten oder substituierten aromatischen Dicarbonsäuren,
- B) unsubstituierten oder substituierten aromatischen Diaminen,
- C) aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren,
- D) aliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen,
- E) Monocarbonsäuren,
- F) mindestens dreiwertigen Aminen,
- G) Lactamen,
- H) ω -Aminosäuren, und
- K) von A) bis I) verschiedenen, damit cokondensierbaren Verbindungen, und Mischungen davon

mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Komponenten A) oder C) und mindestens eine der Komponenten B) oder D) vorhanden sein muss.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, wobei der Vernetzer ein Oligo-/Polymer ist, das wenigstens zwei Amidgruppen aufweist, wobei das Oligo-/Polymer Monomere in einpolymerisierter Form enthält, die ausgewählt sind unter unsubstituierten oder substituierten aromatischen Dicarbonsäuren und Derivaten von unsubstituierten oder substituierten aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10 wobei die aromatischen Dicarbonsäuren ausgewählt sind unter jeweils unsubstituierter oder substituierter Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäuren oder Diphenyldicarbonsäuren und den Derivaten und Mischungen der zuvor genannten aromatischen Dicarbonsäuren.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei die aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamine ausgewählt sind unter Ethylendiamin, Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Heptamethylendiamin, Octamethylendiamin, Nonamethylendiamin, 2-Methyl-1,8-octamethylendiamin, Decamethylendiamin, Undecamethylendiamin, Dodecamethylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 5-Methylnonamethylendiamin, 2,4-Dimethyloctamethylendiamin, 5-Methylnonandiamin, Bis(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Bis(4-aminocyclohexyl)-propan, 1,3-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan und 1,4-Bisaminomethylcyclohexan, 5-Amino-2,2,4-trimethyl-1-cyclopentanmethylamin, 5-Amino-1,3,3-trimethylcyclohexanmethylamin (Isophorondiamin), 3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, [3-(Aminomethyl)-2-bicyclo[2.2.1]heptanyl]-methanamin, aminierten Dimerfettsäuren und Mischungen davon.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12, wobei der Vernetzer ausgewählt ist unter PA 4.T, P 5.T, PA 6.T, PA 9.T, PA 8.T, PA 10.T, PA 12.T, PA 6.I, PA 8.I, PA 9.I, PA 10.I, PA 12.I, PA 6.T/6, PA 6.T/10, PA 6.T/12, PA 6.T/6.I, PA 6.T/8.T, PA 6.T/9.T, PA 6.T/10.T, PA 6.T/12.T, PA 12.T/6.T, PA 6.T/6.I/6, PA 6.T/6.I/12, PA 6.T/6.I/6.10, PA 6.T/6.I/6.12, PA 6.T/6.6, PA 6.T/6.10, PA 6.T/6.12, PA 10.T/6, PA 10.T/11, PA 10.T/12, PA 8.T/6.T, PA 8.T/66, PA 8.T/8.I, PA 8.T/8.6, PA 8.T/6.I, PA 10.T/6.T, PA 10.T/6.6, PA 10.T/10.I, PA 10.T/10.I/6.T, PA 10.T/6.I, PA 4.T/4.I/46, PA 4.T/4.I/6.6, PA 5.T/5.I, PA 5.T/5.I/5.6, PA 5.T/5.I/6.6, PA 6.T/6.I/6.6, PA MXDA.6, PA 6.T/IPDA.T, PA 6.T/MACM.T, PA T/PACM.T, PA 6.T/MXDA.T, PA 6.T/6.I/8.T/8.I, PA 6.T/6.I/10.T/10.1, PA 6.T/6.I/IPDA.T/IPDA.I, PA 6.T/6.I/MXDA.T/MXDA.I, PA 6.T/6.I/MACM.T/MACM.I, PA 6.T/6.I/PACM.T/PACM.I, PA 6.T/10.T/IPDA.T, PA 6.T/12.T/IPDA.T, PA 6.T/10.T/PACM.T, PA 6.T/12.T/PACM.T, PA 10.T/IPDA.T, PA 12.T/IPDA.T, PA 4.6, PA 6.6, PA 6.12, PA 6.10 und Copolymeren und Gemischen davon.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei der Vernetzer eine gesättigte, alicyclische Verbindung ist, die wenigstens zwei primäre Aminogruppen aufweist, ausgewählt unter aminisierten Dimerfettsäuren, Oligo-/Polymeren, die aminierte Dimerfettsäuren einpolymerisiert enthalten und Mischungen davon, insbesondere die Verbindung



oder Oligo-/Polymeren, die diese Verbindung einpolymerisiert enthalten.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 14, wobei das Polyaryletherketon ein Polyetherketon (PEK), ein Polyetheretherketon (PEEK) oder ein Polyetheretheretherketon PEEKK ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 15, wobei die Mischung kein zugesetztes Lösungsmittel enthält.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 16, wobei die Temperatur in Schritt iii) mindestens 300°C beträgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 17, wobei die Mischung in Schritt ii) durch Extrudieren, Heißpressen, Spritzgießen und/oder additive Fertigungsverfahren verarbeitet wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 18, bei dem man den Formkörper während und/oder nach der thermischen Behandlung in Schritt iii) einer Behandlung in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases unterzieht.
20. Formkörper, erhältlich nach einem Verfahren wie in einem der Ansprüche 5 bis 18 definiert.
21. Polymermischung, enthaltend wenigstens ein Polyaryletherketon (PAEK) und wenigstens einen Vernetzer, ausgewählt unter
 - a) Oligo-/Polymeren, die wenigstens zwei Amidgruppen oder wenigstens eine Amidgruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe oder wenigstens zwei Imidgruppen oder wenigstens eine Imidgruppe und wenigstens eine primäre Aminogruppe aufweisen,
 - b) von a) verschiedenen gesättigten, alicyclische Verbindungen, die wenigstens zwei primäre Aminogruppen aufweisen,
 und Mischungen davon.

22. Formkörper-Vorprodukt, erhältlich nach einem Verfahren, umfassend die Schritte i) und ii), wie in einem der Ansprüche 5 bis 18 definiert.
23. Verwendung eines Formkörpers, wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert, oder erhältlich durch ein Verfahren, wie in einem der Ansprüche 5 bis 19 definiert, in den Bereichen Automobil, Schifffahrt, Luft- und Raumfahrt, Schienenfahrzeuge, Öl- und Gasindustrie, Lebensmittel- und Verpackungsindustrie und Medizintechnik.
24. Dichtungsartikel, Anlaufscheiben, Back-up-Ringe, Ventile, Konnektoren, Isolatoren, Schnapphaken, Lager, Buchsen, Folien, Pulver, Beschichtungen, Fasern, Dicht- und O-Ringe, Rohre und Leitungen, Kabel, Umhüllungen und Ummantelungen, Gehäuse einer elektrischen oder chemischen Anwendung, bestehend aus oder enthaltend einen Formkörper, wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert, oder erhältlich durch ein Verfahren, wie in einem der Ansprüche 5 bis 19 definiert.