

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 718 923 B1

(51) Int. Cl.: C08G 69/02 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 070210/2021

(22) Anmeldedatum: 27.08.2021

(43) Anmeldung veröffentlicht: 28.02.2023

(24) Patent erteilt: 31.05.2024

(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.05.2024

(73) Inhaber:
EMS-CHEMIE AG Intellectual Property Management,
Via Innovativa 1
7013 Domat/Ems (CH)

(72) Erfinder:
Andreas Bayer, 7013 Domat/Ems (CH)
Botho Hoffmann, 7013 Domat/Ems (CH)
Christian Schubert, 4153 Reinach (CH)
Muhammad Rashid Nazir,
Victoria V8T 3C1, British Columbia (CA)
Nikita Drigo, 9000 St. Gallen (CH)
Sabyasachi Gaan, 9200 Gossau (CH)
Samuel Clark Ligon, 7000 Chur (CH)

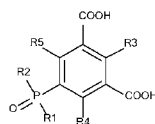
(54) Flammgeschützte, teilaromatische Polyamide.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft inhärent flammfeste, teilaromatische Polyamide mit den Polyamideinheiten AB/AC/AE/DB/DC/DE/F, wobei mindestens die Polyamideinheiten AC vorhanden sein müssen, die Polyamideinheiten AB, AE, DB, DC, DE und F optional sind und wobei die Monomer-Einheiten A, B, C, D, E und F von den folgenden Molekülen abgeleitet sind, die im Polyamid X amidisch gebunden vorliegen:

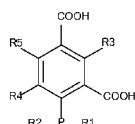
A: Acyclisch aliphatische Diamine;

B: Phosphorfreie aromatische Dicarbonsäuren;

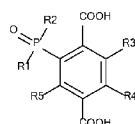
C: Phosphorhaltige, aromatische Dicarbonsäuren gemäss den Formeln 1 bis 3



Formel 1



Formel 2



Formel 3

D: Cycloaliphatische Diamine oder Diamine mit aromatischen Struktureinheiten;

E: Aliphatische Dicarbonsäuren

F: Aminocarbonsäuren, Lactame.

Weiterhin betrifft die Erfindung flammgeschützte Formmassen auf Basis der inhärent flammfesten, teilaromatischen Polyamide.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft inhärent flammfeste, teilaromatische Polyamide auf Basis von aliphatischen Diaminen und phosphorhaltigen aromatischen Dicarbonsäuren sowie optional weiterer polyamidbildender Komponenten. Weiterhin betrifft die Erfindung flammgeschützte Formmassen auf Basis der inhärent flammfesten, teilaromatischen Polyamide. Sowohl die Polyamide als auch die daraus hergestellten Formmassen haben eine gute Flammwidrigkeit und zeigen gute mechanische Eigenschaften. Diese Formmassen eignen sich zur Herstellung von insbesondere dünnwandigen Formkörpern für die Elektro- und Elektronik-Industrie, wie beispielsweise Gehäusen, Gehäusekomponenten oder Konnektoren. Des Weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemässen Polyamide und Polyamid-Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Bauteilen für die Elektro- und Elektronik-Industrie und für die Automobil-Industrie.

[0002] An Kunststoffe werden für einige Verwendungen hohe Anforderungen bezüglich ihrer flammhemmenden Eigenschaften gestellt. Besonders für den Einsatz in elektrischen oder elektronischen Geräten ist die flammhemmende Ausrüstung der Kunststoffe wegen der Gefahr von Kurzschlüssen unabdingbar.

Neben Kunststoffen, die per se flammwidrig sind (= inhärenter Flammschutz) und mit einem Flammenschutzmittel beschichteten Kunststoffen finden auch Kunststoffe mit einem reaktiven Flammenschutzmittel Verwendung, d.h. das Flammenschutzmittel ist Bestandteil des Kunststoffs und wurde an diesen während der Polymerisation chemisch gebunden. Eine weitere Variante zur flammhemmenden Ausstattung von Kunststoffen ist das Eincompoundieren von flammhemmenden Additiven. Gängige Additive sind z.B. stickstoffbasierte Verbindungen wie Melamin und Harnstoff, bromierte Polystyrole und Organophosphorverbindungen.

Eine weitere essentielle Anforderung an Kunststoffe sind gute mechanische Eigenschaften, die unter anderem durch eine Faserverstärkung noch verbessert werden können. Auf dem Gebiet der Polyamide finden sich im Stand der Technik einige Beispiele für glasfaserverstärkte, flammhemmend ausgerüstete Formmassen. Das Erreichen der Brandschutzklasse UL 94 V0 stellt für glasfaserverstärkte Polyamid-Formmasse eine besondere Herausforderung dar.

Zudem ist wichtig, dass die flammwidrig ausgerüsteten Polyamide und Polyamid-Formmasse gut verarbeitet werden können, z.B. in Spritzgussmaschinen, Schmelzspinn- und Extrusionsanlagen und dass dabei insbesondere keine Korrosionsprobleme aufgrund des Flammenschutzmittels an den Anlagenteilen auftreten.

EP 1 670 862 A1 betrifft füllstoffhaltige, halogenfreie flammgeschützte Formmassen auf Basis von Mischungen aus aliphatischen und teilaromatischen Polyamiden, die Salze von Phosphinsäuren als Flammenschutzmittel enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemässen Polyamid-Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere zu Bauteilen für die Elektro- und Elektronik-Industrie. Die verwendeten partikulären Flammenschutzmittel führen jedoch zu einer Reduktion der mechanischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Bruchspannung, der Bruchdehnung, der Schlag- und Kerbschlageigenschaften, einer Verschlechterung der Oberflächengüte sowie zu Korrosion an den zur Herstellung und Verarbeitung eingesetzten Anlagenteilen.

CN 101 735 455 A beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polyoxadiazolen aus Terephthalsäure, Hydrazin und modifizierter Isophthalsäure in einem Lösungsmittel sowie daraus nass gesponnene flammfeste, hochtemperaturbeständige Fasern. Die modifizierte Isophthalsäure weist Chlor-, Brom- oder Diphenylphosphinoxid- oder Diphenylphosphinsulfid-Substituenten auf.

US 4 837 394 betrifft elektrostatische Tonerpartikel auf Basis eines Polyesterharzes, welches als Monomer u.a. einen mit einem Phosphonium-Substituenten versehenen Isophthalsäuredimethylester beinhaltet. Die quaternären Phosphonium-Gruppen fungieren als Ladungsträger in den Tonerpartikeln. Aufgrund der homogenen Verteilung der Ladungsträger, genügt bereits ein sehr geringer Gehalt an quaternären Phosphonium-Gruppen im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-4} mol/g, um ein elektrostatisches Bildgebungsverfahren zu realisieren. Ein ausreichender Flammenschutz wird damit allerdings nicht erreicht.

[0003] US 3 108 991 offenbart lineare Polyamide auf Basis von Bis(aminoalkyl)alkylphosphinen und aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren sowie aliphatischen Diaminen und Bis(carboxyalkyl)alkylphosphinoxiden. Die beschriebenen Polyamide lösen sich in kaltem oder warmen Wasser und weisen tiefe Erweichungstemperaturen auf.

US 2 646 420 betrifft orientierte Fasern auf Basis von linearen Kondensationspolymeren, die Phosphor in der Polymerkette enthalten. Die Fasern zeigen neben einer guten Anfärbbarkeit auch gute mechanische Eigenschaften, insbesondere hohe Anfangsfestigkeiten und ein gutes Rückstellvermögen. In den Beispielen wird als phosphorhaltiges Monomer Bis(carboxyphenyl)methylphosphinoxid gearbeitet, das mit verschiedenen Glykolen oder Decandiamin kondensiert wird. Den Bereich Textilfasern betrifft auch das Dokument US 4 032 517 B, welches Copolyamide, enthaltend 0.5 bis 7.5 Gew.-% Phosphor als integraler Teil der Polymerketten, umfasst. Als phosphorhaltige Dicarbonsäuren werden Bis(carboxyethyl)alkylphosphinoxide vorgeschlagen, die mit Hexandiamin und Adipinsäure polykondensiert werden. Die Fasern sollen permanent antistatisch, feuchteregulierend und flammbeständig sein.

WO 2018 071 790 A1 offenbart flammwidrig ausgerüstete Polyamide, die Phosphor in der Polymerkette enthalten. Das als phosphorhaltiges Monomer verwendete Bis(4-methoxy-carbonylphenoxy)phenylphosphinoxid wird aus Methylparaben und Phenylphosphonsäuredichlorid hergestellt. Beschrieben wird die Umsetzung dieser phosphorhaltigen Dicarbonsäure mit m-Xylylendiamin (MXDA). Ein solches Polyamid mit 5 Gew.-% an phosphorhaltiger Dicarbonsäure weist einen gegenüber MXD6 erhöhten LOI-Wert auf und erreicht im UL94 Brandtest die Klassifizierung V0 für 3.2 mm dicke Probenkörper.

JP11286545A beschreibt Phosphor enthaltende Copolyamide mit hoher Glasübergangstemperatur, die durch Polykondensation in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 50 bis 200 °C herstellbar sind. Als Phosphor tragendes Monomer werden 2,5-Dicarboxyphenylphosphoninsäure, 3,5-Dicarboxyphenylphosphinsäure sowie deren Derivate genannt. Die in den Beispielen gearbeiteten Copolyamide auf Basis der genannten Dicarboxyphenylphosphinsäuren und dem Diamin 4,4'-Oxydianilin und Isophthalsäure als weitere Dicarbonsäure haben Glasübergangstemperaturen im Bereich von 240 bis 276 °C und können nicht in der Schmelze polykondensiert werden.

Die oben im Stand der Technik beschriebenen inhärent flammwidrig ausgerüsteten Polyamide, die Phosphor in der Polymerkette enthalten, weisen eine schlechte Chemikalienbeständigkeit auf, sind weitgehend sogar Kalt- oder Warmwasser löslich, beinhalten eine „schwache“ C-P- oder C-O-P-Bindung in der Polymerkette und weisen in der Regel tiefe Erweichungstemperaturen, insbesondere niedrige Glasübergangstemperaturen und damit eine eher niedrige Wärmeformbeständigkeit auf. Andere sind nur in Lösung herstellbar.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

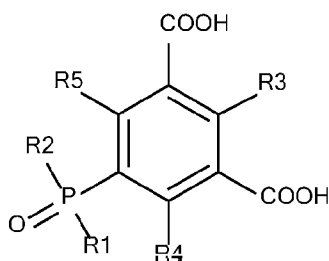
[0004] Es ist unter anderem Aufgabe der vorliegenden Erfindung, diese aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile zu vermeiden und inhärent flammwidrig ausgerüstete Polyamide und daraus hergestellte Polyamid-Formmassen bereit zu stellen, die sich durch gute mechanische und thermische Eigenschaften, eine gute Oberflächengüte, eine hohe Temperaturbeständigkeit und einen hohen Flamschutz auszeichnen. Vorzugsweise wird angestrebt, dass die erfindungsgemässen Polyamide und Polyamid-Formmassen eine Brandschutzklassifikation V0 gemäss UL94 für Probenkörper mit einer Dicke von 0.35 bis 3.2 mm, insbesondere 0.5 mm aufweisen.

[0005] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss zum einen gelöst durch ein Polyamid X mit den Polyamideinheiten AB/AC/AE/DB/DC/DE/F gemäss Anspruch 1, wobei mindestens die Polyamideinheiten AC vorhanden sein müssen, die Polyamideinheiten AB, AE, DB, DC, DE und F optional sind und wobei die Monomer-Einheiten A, B, C, D, E und F von den folgenden Molekülen abgeleitet sind, die im Polyamid X amidisch gebunden vorliegen:

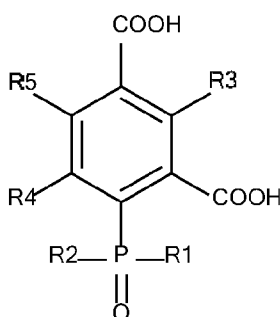
A: Acyclisch aliphatische Diamine;

B: Phosphorfreie aromatische Dicarbonsäuren;

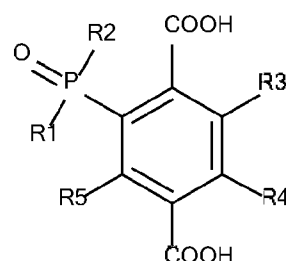
C: Phosphorhaltige, aromatische Dicarbonsäuren gemäss Formel 1, 2 und/oder 3



Formel 1



Formel 2



Formel 3

wobei die Substituenten R1, R2 jeweils unabhängig voneinander C1 - C8-Alkyl oder Aryl und die Substituenten R3, R4, R5 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, F, Cl, Br oder P(R1)(R2)O sind;

D: Cycloaliphatische Diamine oder Diamine mit aromatischen Struktureinheiten;

E: Aliphatische Dicarbonsäuren

F: α,ω -Aminocarbonsäuren, Lactame.

[0006] Dabei sind die aromatischen Dicarbonsäuren der Komponente B verschieden von den Dicarbonsäuren der Komponente C, insbesondere sind sie frei an Phosphor.

Unter den oben genannten Polyamideinheiten, z.B. der Polyamideinheiten AC, sind Wiederholungseinheiten im Polyamid X zu verstehen. Im einfachsten Fall handelt es sich beim Polyamid X also um ein Homopolyamid AC, das allein die Wiederholungseinheiten AC aufweist, oder um ein Copolyamid AC, das mindestens zwei verschiedene Wiederholungseinheiten

AC aufweist. Im letzteren Fall wurden also mindestens zwei verschiedene acyclische Diamine A oder mindestens zwei verschiedene aromatische Dicarbonsäuren C bei der Herstellung von Polyamid X verwendet.

Die Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Polyamide gemäss Anspruch 9.

Weiterhin wird die Aufgabe gelöst durch Bereitstellen einer Polyamid-Formmasse FM gemäss Anspruch 10, enthaltend das zuvor beschriebene Polyamid X, und wenigstens einen Füllstoff und/oder wenigstens ein Additiv und/oder wenigstens ein vom Polyamid X verschiedenes Polyamid Y.

Diese Aufgabe wird weiterhin gelöst durch die Formkörper gemäss Anspruch 13, die mindestens teilweise aus einem Polyamid X oder der Formmasse FM ausgebildet sind.

[0007] Diese Aufgabe wird schliesslich gelöst durch die Verwendung der erfindungsgemässen Polyamide X und durch die Verwendung der erfindungsgemässen Polyamid-Formmassen FM gemäss Anspruch 15.

BEGRIFFSDEFINITIONEN

[0008] Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff „Polyamid“ (Abkürzung PA) ein Oberbegriff verstanden, welcher Homopolyamide und Copolyamide unabhängig von ihrer Molmasse bzw. ihrer Viskosität umfasst. Somit umfasst der Oberbegriff Polyamid sowohl die weniger hochmolekularen Polyamid-Vorkondensate als auch die nachkondensierten, hochmolekularen Homo- und Copolyamide. Die gewählten Schreibweisen und Abkürzungen für Polyamide und deren Monomere entsprechen den in der ISO-Norm 16396-1 (2015(D)) festgelegten. Die darin verwendeten Abkürzungen werden im folgenden Synonym zu den IUPAC Namen der Monomere verwendet, insbesondere kommen folgende Abkürzungen für Monomere vor: T oder TPS für Terephthalsäure, I oder IPS für Isophthalsäure, MACM für Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan (auch als 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan bezeichnet, CAS-Nr. 6864-37-5), PACM für Bis(4-aminocyclohexyl)methan (auch als 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan bezeichnet, CAS-Nr. 1761-71-3), TMDC für Bis(4-amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)methan (auch als 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan bezeichnet, CAS-Nr. 65962-45-0). Für 1,6-Hexandiamin (auch als Hexamethylen-diamin bezeichnet) wird im Folgenden die Abkürzung HMDA verwendet.

Amorphe Polyamide weisen verglichen mit den teilkristallinen Polyamiden keine oder nur eine sehr geringe, kaum nachweisbare Schmelzwärme, auf. Die amorphen Polyamide zeigen in der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) nach ISO 11357 (2013) bei einer Aufheizrate von 20 K/min bevorzugt eine Schmelzwärme von weniger als 5 J/g, besonders bevorzugt von maximal 3 J/g, ganz besonders bevorzugt von 0 bis 1 J/g. Amorphe Polyamide besitzen auf Grund ihrer Amorphizität keinen Schmelzpunkt.

Teilkristalline Polyamide besitzen neben einer Glasübergangstemperatur einen ausgeprägten Schmelzpunkt und zeigen in der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) nach ISO 11357 (2013) bei einer Aufheizrate von 20 K/min bevorzugt eine Schmelzwärme von mindestens 15 J/g, besonders bevorzugt von mindestens 20 J/g, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 80 J/g.

Im Hinblick auf das erfindungsgemässe Polyamid X bilden die Monomere der Dicarbonsäure- und der Diaminkomponente sowie der gegebenenfalls eingesetzten Aminocarbonsäuren oder monofunktionellen Reglern durch die Kondensation Wiederholungseinheiten bzw. Endgruppen in Form von Amidan aus, die von den jeweiligen Monomeren abgeleitet sind. Diese machen in der Regel mindestens 95 Mol-%, insbesondere mindestens 99 Mol-% aller im Polyamid vorliegenden Wiederholungseinheiten und Endgruppen aus. Daneben kann das Polyamid auch geringe Mengen anderer Wiederholungseinheiten aufweisen, die aus Abbau- oder Nebenreaktionen der Monomere, beispielsweise der Diamine, resultieren können.

[0009] Beim erfindungsgemässen Polyamid handelt es sich um ein **Polyamid X** mit den Polyamideinheiten AB/AC/AE/DB/DC/DE/F, wobei mindestens die Polyamideinheiten AC vorhanden sein müssen. Das bedeutet, dass die Polyamideinheiten AB, AE, DB, DC, DE und F optional sind und das Polyamid X im einfachsten Fall ausschliesslich die Polyamideinheiten AC umfasst. Die Monomer-Einheiten A, B, C, D, E und F leiten sich von den folgenden bifunktionellen Molekülen, den Monomeren, ab, die im Polyamid X amidisch gebunden vorliegen.

Die Monomere für die Herstellung der Polyamide X umfassen wenigstens folgende Komponenten A und C, welche die Polyamideinheiten AC bilden, sowie optional die Komponenten B, D, E und F:

- A acyclisch aliphatische Diamine, bevorzugt acyclisch aliphatische Diamine mit 6 bis 12 C-Atomen;
- B mindestens eine phosphorfreie aromatische Dicarbonsäure, bevorzugt Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Mischung davon;
- C phosphorhaltige, aromatische Dicarbonsäuren gemäss Formel 1, Formel 2 und/oder Formel 3, wobei die Substituenten R1, R2 jeweils unabhängig voneinander C1 - C8-Alkyl oder Aryl und die Substituenten R3, R4, R5 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, F, Cl, Br oder P(R1)(R2)O sind;
- D cycloaliphatische Diamine oder Diamine mit aromatischer Struktureinheit;
- E aliphatische Dicarbonsäuren, bevorzugt acyclische aliphatische Dicarbonsäuren mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen;

F α,ω -Aminocarbonsäuren, Lactame.

[0010] Werden lediglich ein einziges acyclisch aliphatisches Diamin A und eine einzige phosphorhaltige, aromatische Dicarbonsäure C als Monomere ausgewählt, so setzt sich das Polyamid X aus nur einer Polyamideinheit AC als sogenannte Wiederholungseinheit zusammen. Werden zwei oder mehr verschiedene Diamine A und/oder wenigstens zwei unterschiedliche Dicarbonsäuren C ausgewählt, so enthält das daraus gebildete Polyamid X zwei oder mehr unterschiedliche Polyamideinheiten AC als Wiederholungseinheiten.

Dabei wird bevorzugt, wenn die insgesamt eingesetzten Diamine und die insgesamt eingesetzten Dicarbonsäuren im Polyamid X in einem molaren Verhältnis von 1.05:1 bis 1:1.05, besonders bevorzugt von 1.03:1 bis 1:1.03 und insbesondere bevorzugt im molaren Verhältnis von 1:1 im Polyamid X vorliegen.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform ist das acyclisch aliphatische **Diamin A** ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Methyl-1,5-pentandiamin, Hexandiamin, insbesondere 1,6-Hexandiamin, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diamin, 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diamin, Nonandiamin, insbesondere 1,9-Nonandiamin, 2-Methyl-1,8-octandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin und Mischungen davon. Besonders bevorzugt sind die acyclischen, aliphatischen Diamine A ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diaminen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,6-Hexandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin und Mischungen hiervon.

Als **Komponente B** werden bevorzugt aromatische Dicarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 3,3'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'-Diphenyletherdicarbonsäure, 4,4'-Diphenylmethandicarbonsäure, 4,4'-Diphenylsulfondicarbonsäure, 4,4'-Diphenyl-isopropylidondicarbonsäure, 1,2-Bis(phenoxy)ethan-4,4'-dicarbonsäure, 2,5-Anthracendicarbonsäure, 4,4'-p-Terphenyldicarbonsäure und 2,5-Pyridindicarbonsäure verwendet. Insbesondere bevorzugt sind die aromatischen Dicarbonsäuren B ausgewählt als eine Mischung aus Isophthalsäure und Terephthalsäure, wobei das Mol-Verhältnis von Isophthalsäure zu Terephthalsäure bevorzugt mindestens 1.5, besonders bevorzugt mindestens 1.8 und insbesondere bevorzugt 1.8 bis 2.5 ist.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die phosphorhaltige, aromatische **Dicarbonsäure C** ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3,5-Dicarboxyphenyldiphenylphosphinoxid, 3,5-Dicarboxyphenyldimethylphosphinoxid, 3,5-Dicarboxyphenyldiethylphosphinoxid, 2,4-Dicarboxyphenyldiphenylphosphinoxid, 2,4-Dicarboxyphenyldimethylphosphinoxid, 2,4-Dicarboxyphenyldiethylphosphinoxid. Insbesondere wird als Dicarbonsäure C 3,5-Dicarboxy-phenyldiphenylphosphinoxid bevorzugt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht vor, dass die **Diamine D** ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus cycloaliphatischen Diaminen und Diaminen mit aromatischen Struktureinheiten. Bevorzugt sind die Diamine D ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan (MACM), Bis-(4-aminocyclohexyl)methan (PACM), Bis-(4-amino-3-ethylcyclohexyl)methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)-methan (TMDC), 2,6-Norbornandiamin (2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan), 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexandiamin, Isophorondiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan (BAC), 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, 2,2-(4,4'-Diaminodicyclohexyl)propan, m-Xylylendiamin (MXDA), p-Xylylendiamin (PXDA) und Mischungen daraus. Besonders bevorzugt sind die Diamine D ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan (MACM), Bis(4-amino-cyclohexyl)methan (PACM), m-Xylylendiamin, p-Xylylendiamin und Mischungen hiervon.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht vor, dass die aliphatischen **Dicarbonsäuren E** ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Adipinsäure, 1,7-Heptandisäure, 1,8-Octandisäure, 1,9-Nonandisäure, 1,10-Decandisäure, 1,11-Undecandisäure, 1,12-Dodecandisäure, 1,13-Tridecandisäure, 1,14-Tetradecandisäure, 1,15-Pentadecandisäure, 1,16-Hexadecandisäure, 1,17-Heptadecandisäure, 1,18-Octadecandisäure, und Mischungen davon. Besonders bevorzugt sind die acyclischen, aliphatischen Dicarbonsäuren E ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicarbonsäuren mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere Adipinsäure, 1,10-Decandisäure, 1,12-Dodecandisäure, 1,14-Tetradecandisäure, 1,16-Hexadecandisäure, Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure und Mischungen hiervon.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die **α,ω -Aminocarbonsäuren oder die Lactame F** ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Caprolactam, Undecanolactam, Laurinlactam, α,ω -Aminocapronsäure, α,ω -Aminoheptansäure, α,ω -Aminooctansäure, α,ω -Aminononansäure, α,ω -Aminodecansäure, α,ω -Aminoundecansäure (AUA) und α,ω -Aminododecansäure (ADA), besonderes bevorzugt sind α,ω -Aminoundecansäure, Caprolactam und Laurinlactam sowie Mischungen daraus.

Des Weiteren können die Polyamide X wenigstens eine monofunktionelle Carbonsäure G1 oder monofunktionelles Amin G2 als monofunktionellen Regler G einpolymerisiert enthalten. Die monofunktionellen Regler G dienen dabei der Endverkappung der erfindungsgemäss hergestellten Polyamide. Geeignet sind grundsätzlich alle Monocarbonsäuren G1, die befähigt sind, unter den Reaktionsbedingungen der Polyamidkondensation mit zumindest einem Teil der zur Verfügung stehenden Aminogruppen zu reagieren. Geeignete Monocarbonsäuren G1 sind aliphatische Monocarbonsäuren, alicyclische Monocarbonsäuren und aromatische Monocarbonsäuren. Dazu zählen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, n-, iso- oder tert.-Buttersäure, Valeriansäure, Trimethylessigsäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargon-säure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Pivalinsäure, Cyclohexancarbonsäure, Benzoesäure, Methylbenzoesäuren, α -Naphthalincarbonsäure, β -Naphthalincarbonsäure, Phenyllessigsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Linolensäure, Erucasäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und Mischungen

davon. Besonders bevorzugt ist die Monocarbonsäure G1 ausgewählt unter Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Stearinsäure und Mischungen davon. In einer speziellen Ausführung enthalten die aliphatischen Polyamide X als Monocarbonsäure G1 ausschließlich Essigsäure einpolymerisiert.

Die Polyamide X können wenigstens ein Monoamin G2 einpolymerisiert enthalten. Die Monoamine G2 dienen dabei der Endverkappung der erfindungsgemäss hergestellten Polyamide. Geeignet sind grundsätzlich alle Monoamine, die befähigt sind, unter den Reaktionsbedingungen der Polyamidkondensation mit zumindest einem Teil der zur Verfügung stehenden Carbonsäuregruppen zu reagieren. Bevorzugte Monoamine G2 sind aliphatische Monoamine. Dazu zählen Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Decylamin, Stearylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin und Mischungen davon.

[0011] Die Polyamideinheiten AC oder die Polyamideinheiten AC und DC sind bevorzugt zu 1 bis 100 mol-%, besonders bevorzugt zu 5 bis 80 mol-% und insbesondere bevorzugt zu 10 bis 60 mol-%, jeweils bezogen auf das Polyamid X mit den Polyamideinheiten AB/AC/AE/DB/DC/DE/F, im Polyamid X enthalten. Die Konzentrationsangabe von 100 mol-% gilt für die Fälle, dass die phosphorhaltige Dicarbonsäure C ausschliesslich in den Polyamideinheiten AC oder ausschliesslich in Polyamideinheiten AC und DC enthalten ist.

Weiterhin bevorzugt wird ein Polyamid X, bei dem bezüglich der Komponenten A bis F mindestens eine der nachfolgend genannten Auswahlgruppen ausgewählt ist, bevorzugt die Auswahlgruppen für die Komponenten A und C, besonders bevorzugt die Auswahlgruppen für die Komponenten A, B und C und insbesondere bevorzugt alle Auswahlgruppen gleichzeitig ausgewählt sind:

- A: die acyclisch aliphatischen Diamine sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,12-Dodecandiamin, bevorzugt ausgewählt sind 1,6-Hexandiamin oder 1,10-Decandiamin;
- B: die aromatischen Dicarbonsäuren sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Isophthalsäure und Mischungen davon, bevorzugt ausgewählt sind Mischungen aus Terephthalsäure und Isophthalsäure;
- C: die phosphorhaltigen, aromatischen Dicarbonsäuren sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3,5-Dicarboxyphenyldiphenylphosphinoxid, 3,5-Dicarboxyphenyl-dimethylphosphinoxid, 3,5-Dicarboxyphenyldiethylphosphinoxid, 2,4-Dicarboxy-phenyldiphenylphosphinoxid, 2,4-Dicarboxyphenyldimethylphosphinoxid, 2,4-Dicarboxyphenyldiethylphosphinoxid, bevorzugt ausgewählt sind 3,5-Dicarboxyphenyldiphenylphosphinoxid, 3,5-Dicarboxyphenyldimethylphosphinoxid oder 3,5-Dicarboxyphenyldiethylphosphinoxid, insbesondere bevorzugt ausgewählt ist 3,5-Dicarboxyphenyldiphenylphosphinoxid;
- D: die cycloaliphatischen Diamine und die Diamine mit aromatischen Struktureinheiten sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan (MACM), Bis(4-aminocyclohexyl)methan (PACM), Bis-(4-amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)methan (TMDC), m-Xylylendiamin, p-Xylylendiamin und Mischungen hiervon;
- E: die aliphatischen Dicarbonsäuren sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Adipinsäure, 1,10-Decandisäure, 1,12-Dodecandisäure, 1,14-Tetradecandisäure, 1,16-Hexadecandisäure, Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure und Mischungen hiervon;
- F: die α,ω -Aminocarbonsäuren oder die Lactame F sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus α,ω -Aminoundecansäure, Caprolactam und Laurinlactam sowie Mischungen daraus.

[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich beim Polyamid X um ein Polyamid, das wenigstens die Polyamideinheiten AB und AC umfasst.

[0013] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich beim Polyamid X um ein Polyamid, das wenigstens die Polyamideinheiten AB und AC umfasst und wobei die Monomer-Einheiten A, B und C von den folgenden Molekülen abgeleitet sind, die im Polyamid X amidisch gebunden vorliegen:

- A: Acyclisches aliphatisches Diamin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,12-Dodecandiamin;
- B: Aromatische Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Isophthalsäure und Mischungen davon;
- C: Phosphorhaltige, aromatische Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3,5-Dicarboxyphenyldiphenylphosphinoxid, 3,5-Dicarboxyphenyldimethylphosphinoxid, 3,5-Dicarboxyphenyldiethylphosphinoxid, 2,4-Dicarboxy-phenyldiphenylphosphinoxid, 2,4-Dicarboxyphenyldimethylphosphinoxid, 2,4-Dicarboxyphenyldiethylphosphinoxid.

Bevorzugt ist ebenfalls ein Polyamid X, bei dem die Polyamideinheiten AB ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus den Polyamideinheiten 6I, 6T, 8I, 8T, 9I, 9T, 10I, 10T, 12I, 12T, 6I/6, 6T/6, 9I/6, 9T/6, 10I/6, 10T/6, 12I/6, 12T/6, 6I/12, 6T/12, 9I/12, 9T/12, 10I/12, 10T/12, 12I/12, 12T/12, 6I/6T, 9I/9T, 10I/10T, 12I/12T.

Bevorzugt wird ein Polyamid X, das wenigstens die Polyamideinheiten AB und AC umfasst und wobei der Gehalt der Polyamideinheit AB 1 bis 99 mol-%, bevorzugt 10 bis 95 mol-%, insbesondere bevorzugt 40 bis 90 mol-% und wobei der Gehalt der Polyamideinheiten AC 1 bis 99 mol-%, bevorzugt 5 bis 90 mol-%, insbesondere bevorzugt 10 bis 60 mol-%, jeweils bezogen auf die Summe der Polyamideinheiten AB und AC, beträgt.

Insbesondere ist ein Polyamid X bevorzugt, bei dem die Polyamideinheiten AB wie folgt zusammengesetzt sind:

- a1 60 bis 100 Gew.-Teile, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 67 Gew.-Teile Polyamideinheiten AB welche sich von Isophthalsäure in Kombination mit Hexamethyldiamin in nahezu äquimolarem Verhältnis ableiten,
- a2 0 bis 40 Gew.-Teile, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 33 Gew.-Teile Polyamideinheiten AB, welche sich von Terephthalsäure in Kombination mit Hexamethyldiamin in nahezu äquimolarem Verhältnis ableiten,

wobei die Gewichtsteile der Komponenten a1 und a2 zusammen 100 Gew.-Teile, bezogen auf die Polyamideinheiten AB ergeben.

Weiterhin ist bevorzugt, wenn das Polyamid X ausschliesslich aus den Polyamideinheiten AB und AC besteht. Hierbei handelt es sich beim Polyamid X also um das System AB/AC, das als weitere Komponenten noch monofunktionelle Regler G enthalten kann. Dabei beträgt der Gehalt an Polyamideinheiten AB bevorzugt 1 bis 99 mol-%, besonders bevorzugt 10 bis 95 mol-% und insbesondere bevorzugt 40 bis 90 mol-%, und der Gehalt an Polyamideinheiten AC bevorzugt 1 bis 99 mol-%, besonders bevorzugt 5 bis 90 mol-% und insbesondere bevorzugt 10 bis 60 mol-%, jeweils bezogen auf die Summe der Polyamideinheiten AB und AC.

Besonders bevorzugt ist ein Polyamid X, das ausschliesslich die Polyamideinheiten AB und AC oder ausschliesslich die Polyamideinheiten AC umfasst.

Weiterhin ist besonders bevorzugt ein Polyamid X, das ausschliesslich die Polyamideinheiten AB und AC oder ausschliesslich die Polyamideinheiten AC umfasst, und wobei die acyclisch aliphatischen Diamine A ausgewählt sind als 1,6-Hexandiamin, 1,10-Decandiamin sowie Mischungen davon, die aromatischen Dicarbonsäuren B ausgewählt sind als Mischung aus Terephthalsäure und Isophthalsäure und die phosphorhaltigen, aromatischen Dicarbonsäuren C ausgewählt sind als 3,5-Dicarboxyphenyldiphenylphosphinoxid, 3,5-Dicarboxyphenyl-dimethylphosphinoxid, 3,5-Dicarboxyphenyldiethylphosphinoxid sowie Mischungen davon.

[0014] Bevorzugt weist das Polyamid X in Form der Vorkondensate eine Lösungsviskosität η_{rel} , bestimmt anhand einer Lösung von 0.5 g Polymergranulat in 100 ml m-Kresol bei 20 °C gemäss ISO 307:2007, im Bereich von 1.08 bis 1.39, besonders bevorzugt im Bereich von 1.10 bis 1.35, insbesondere im Bereich von 1.12 bis 1.30 auf.

[0015] Bevorzugt weist das Polyamid X in hochmolekularer oder nachkondensierter Form eine Lösungsviskosität η_{rel} , bestimmt anhand einer Lösung von 0.5 g Polymergranulat in 100 ml m-Kresol bei 20 °C gemäss ISO 307:2007, im Bereich von 1.40 bis 2.50, bevorzugt im Bereich von 1.45 bis 2.20, insbesondere im Bereich von 1.50 bis 2.00, auf.

[0016] Bevorzugt haben die Polyamide X einen Phosphorgehalt von mindestens 1.0 Gew.-%, besonders bevorzugt einen Phosphorgehalt im Bereich von 1.5 bis 7 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1.7 bis 4.0 Gew.-%.

[0017] Die erfindungsgemässen Polyamide besitzen einen guten Flammenschutz und weisen bevorzugt eine Flammschutz Klassifikation V0 auf, bestimmt nach UL94 („Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Applications“ der Underwriters Laboratories) an Prüfkörpern der Dimension 127 × 12.7 × 0.35 mm, 127 × 12.7 × 0.5 mm, 127 × 12.7 × 0.75 mm, 127 × 12.7 × 1.5 mm und 127 × 12.7 × 3.0 mm, die vorgängig 48 h im Normklima bei 23 °C und einer relativen Feuchte von 50% konditioniert oder die über einen Zeitraum von 7 Tagen bei 70 °C in einem Umluftofen gelagert wurden.

[0018] Die Herstellung von Polyamids X umfasst vorzugsweise eine Polykondensationsreaktion zwischen wenigstens einer phosphorhaltigen, aromatischen Dicarbonsäure C gemäss Formel 1, 2 und/oder 3, wobei die Substituenten R1, R2 jeweils unabhängig voneinander C1 - C8-Alkyl oder Aryl und die Substituenten R3, R4, R5 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, F, Cl, Br oder P(R1)(R2)O sind, und wenigstens einem acyclisch aliphatischen Diamin A sowie gegebenenfalls weiteren Monomeren B, D, E und F, gegebenenfalls in Gegenwart von monofunktionellen Reglern G und/oder Verfahrenshilfsstoffen.

[0019] Bevorzugte Verfahrenshilfsstoffe sind anorganische und organische Stabilisatoren, Katalysatoren sowie Entschäumer. Bevorzugte Katalysatoren sind Phosphorverbindungen wie beispielsweise Phosphorsäure, phosphorige Säure, hypophosphorige Säure, Phenylphosphonsäure, Phenylphosphinsäure und/oder deren Salze mit ein- bis drei-wertigen Kationen, wie z.B. Na, K, Mg, Ca, Zn oder Al, und/oder deren Ester, wie z. B. Triphenylphosphat, Triphenylphosphit oder Tris-(nonylphenyl)-phosphit. Besonders bevorzugt als Katalysator sind die hypophosphorige Säure und deren Salze, wie beispielsweise Natriumhypophosphit.

Dabei kann das Polyamid X ausgehend von den Monomeren A bis F in einem Druckgefäss zum hochmolekularen Polymer, mit einer bevorzugten zahlenmittleren Molmasse (M_n) von grösser als 3000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von

4000 bis 20'000 g/mol, oder zu einem sogenannten Vorkondensat, das eine tiefere zahlenmittlere Molmasse (M_n) aufweist, bevorzugt unterhalb von 3000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 2500 g/mol, polykondensiert werden. Das Vorkondensat kann in Folgestufen durch eine Festphasen- und/oder Schmelze-Nachkondensation in ein hochmolekulares Polymer, mit einer bevorzugten zahlenmittleren Molmasse (M_n) von grösser als 3000 g/mol, besonders bevorzugt grösser als 4000 g/mol, insbesondere im Bereich von 4000 bis 20'000 g/mol, überführt werden.

[0020] Dabei wird das Verfahren zur Herstellung von Polyamid X, das mindestens die Polyamideinheiten AC umfasst, vorzugsweise in Druckgefässen ausgeführt, wobei nach Mischen der Komponenten A und C sowie gegebenenfalls weiterer Komponenten B, D, E, F, G und optionaler Verfahrenshilfsstoffen sowie Wasser, eine Druckphase bei 240°C bis 330°C mit einer nachfolgenden Entspannung bei 240°C bis 320°C, mit einer nachfolgenden Entgasung bei 240°C bis 320°C sowie Austragen des Polyamids in Strangform oder in Pulverform, Abkühlen, Granulieren der Stränge und Trocknen des Granulats oder des Pulvers, erfolgt.

Die Vorkondensate können abhängig von ihrem Schmelzpunkt oder ihrer Glasübergangstemperatur bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 300 °C in der Festphase nachkondensiert werden. Die Schmelze-Nachkondensation findet vorzugsweise bei Temperaturen von 300 bis 400 °C in einem Extruder statt. Bevorzugt können auch Gemische von zwei oder mehr verschiedenen Vorkondensaten durch Nachkondensation in ein hochmolekulares Polyamid überführt werden. Dabei kann ein erfindungsgemässes Polyamid X Vorkondensat auch zusammen mit einem anderen Vorkondensat, das die Polyamid-Einheiten AC nicht enthält, zu einem hochmolekularen Polyamid X nachkondensiert werden.

[0021] Weiterhin umfasst die Erfindung auch die Bereitstellung einer Polyamid-Formmasse FM enthaltend das Polyamid X, und wenigstens einen Füllstoff und/oder wenigstens ein Additiv und/oder wenigstens ein von Polyamid X verschiedenes Polyamid Y.

[0022] Bevorzugt ist das Polyamid Y ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 612, Polyamid 614, Polyamid 616, Polyamid 1010, Polyamid 1012, Polyamid 1014, Polyamid 1016, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 6/12, Polyamid 6I, Polyamid 9T, Polyamid 10T, Polyamid 6T/6I, Polyamid 6T/66, Polyamid 6T/10T oder Mischungen davon. Ganz besonders bevorzugt als Polyamid Y sind die Polyamide 6T/6I, 6T/66, 6T/10T sowie Mischungen davon.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyamid-Formmasse FM folgende Komponenten, besteht bevorzugt aus den folgenden Komponenten:

25 bis 99.99 Gew.-% Polyamid X

0 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Füllstoffs T;

0.01 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Additivs S verschieden von X und T;

wobei die Komponenten S, T und X zusammen 100 Gew.-% ergeben.

[0024] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Polyamid-Formmasse FM folgende Komponenten, besteht bevorzugt aus den folgenden Komponenten:

25 bis 100 Gew.-% einer Polymermischung P enthaltend oder bevorzugt bestehend aus

20 bis 80 Gew.-% Polyamid X und

20 bis 80 Gew.-% Polyamid Y, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 612, Polyamid 614, Polyamid 616, Polyamid 1010, Polyamid 1012, Polyamid 1014, Polyamid 1016, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 6/12, Polyamid 6I, Polyamid 9T, Polyamid 10T, Polyamid 6T/6I, Polyamid 6T/66, Polyamid 6T/10T oder Mischungen davon,

wobei die Summe aus X und Y 100 Gew.-% der Polymermischung P ergibt;

0 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Füllstoffs T;

0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Additivs S verschieden von X, Y und T;

wobei die Komponenten P, S und T zusammen 100 Gew.-% ergeben.

Besonders bevorzugt besteht die Polymermischung P ausschliesslich aus den Komponenten X und Y.

[0025] Beim Polyamid Y handelt es sich um ein Polyamid, welches frei ist an Polyamid-Einheiten AC und DC, also die Komponente C nicht enthält. Bevorzugt enthält Polyamid Y wenigstens eine der Polyamid-Einheiten AB, AE, DB, DE, F. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Polyamid Y nur Polyamid-Einheiten AE und/oder F, d.h. es handelt sich hierbei bevorzugt um ein aliphatisches Polyamid. Besonders bevorzugt ist hierbei, wenn das Polyamid Y ausgewählt ist aus

der Gruppe bestehend aus Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 612, Polyamid 614, Polyamid 616, Polyamid 1010, Polyamid 1012, Polyamid 1014, Polyamid 1016, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 6/12 oder Mischungen davon. Die Polyamid-Formmassen FM gemäss der vorliegenden Erfindung enthalten die Komponenten X und S oder X, T und S bzw. P oder P und S oder P, T und S oder bestehen bevorzugt ausschliesslich aus den Komponenten X und S oder X, T und S bzw. P oder P und S oder P, T und S, wobei die Massgabe gilt, dass sich die Komponenten X, T, S bzw. P, T, S in Summe auf 100 Gew.-% ergänzen. Die festgelegten Bereiche der Mengenangaben für die einzelnen Komponenten X, T, S bzw. P, T, S sind so zu verstehen, dass innerhalb der vorgegebenen Bereiche eine willkürliche Menge für jede der Einzelkomponenten ausgewählt werden kann, sofern die strikte Massgabe erfüllt wird, dass die Summe aller Komponenten X, T, S bzw. P, T, S 100 Gew.-% ergibt.

Bevorzugt liegt der Phosphorgehalt der Polymermischung P im Bereich von 0.8 bis 6.0 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1.2 bis 4.5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1.5 bis 3.5 Gew.-%.

Komponente T ist ein Füllstoff, der in 0 bis 70 Gew.-% in der Polyamid-Formmasse FM enthalten ist. Die Füllstoffe können sowohl faserförmig wie teilchenförmig, einzeln oder im Gemisch, vorliegen. Die Komponente T kann also faserförmige Füllstoffe (Verstärkungsmittel) oder partikuläre Füllstoffe oder auch ein Gemisch von Verstärkungsmitteln und partikulären Füllstoffen enthalten.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Komponente T mit 10 bis 60 Gew.-%, weiter bevorzugt mit 20 bis 55 Gew.-% und besonders bevorzugt mit 25 bis 50 Gew.-% in der Polyamid-Formmasse FM enthalten, wobei sich diese Mengenangaben auf die Summe der Komponenten X, T, S oder die Summe der Komponenten P, T, S bzw. das Gesamtgewicht der Polyamid-Formmasse FM beziehen.

Insbesondere wird bevorzugt, wenn Komponente T ausschliesslich aus Verstärkungsmitteln, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glasfasern, Kohlenstofffasern, Borfasern, Aramidfasern, Basaltfasern und Mischungen davon, besteht. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Polyamid-Formmasse wird die Komponente T vollständig aus Glasfasern gebildet.

Die verwendeten Glasfasern besitzen eine Querschnittsfläche, die entweder kreisförmig (oder synonym rund) oder nicht-kreisförmig (oder synonym flach) ist, wobei im letzteren Fall das Abmessungsverhältnis von der Haupt-Querschnittsachse zur Neben-Querschnittsachse mindestens 2 ist, bevorzugt im Bereich von 2 bis 6 liegt.

Die Verstärkung mit Glasfasern kann mit Kurzfasern (z.B. Schnittglas mit einer Länge von 2 bis 50 mm) oder Endlosfasern (Langglas oder Rovings) erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäss eingesetzten Glasfasern Kurzglasfasern mit einem Durchmesser im Bereich von 6 bis 20 µm und bevorzugt von 9 bis 12 µm. Die Glasfasern liegen in Form von Schnittglas mit einer Länge von 2 bis 50 mm vor. Insbesondere werden erfindungsgemäss E- und/oder S-Glasfasern verwendet. Es können aber auch alle anderen Glasfasersorten, wie z. B. A-, C-, D-, M-, R-Glasfasern oder beliebige Mischungen davon oder Mischungen mit E- und/oder S-Glasfasern eingesetzt werden. Es werden die für Polyamid üblichen Schichten, wie z. B. diverse Aminosilanschichten, verwendet, wobei hochtemperaturstabile Schichten bevorzugt werden.

Bei den flachen Glasfasern, also Glasfasern mit nicht-kreisförmiger Querschnittsfläche, werden solche mit einem Abmessungsverhältnis von der Hauptquerschnittsachse zur senkrecht darauf stehender Nebenquerschnittsachse von mindestens 2, bevorzugt von 2.5 bis 4.5, insbesondere von 3 bis 4 bevorzugt eingesetzt. Diese sogenannten flachen Glasfasern weisen eine ovale, elliptische, mit Einschnürung(en) versehene elliptische (sogenannte Kokon- oder cocoon-Faser), polygonale, rechteckige oder nahezu rechteckige Querschnittsfläche auf. Ein weiteres kennzeichnendes Merkmal der eingesetzten flachen Glasfasern besteht darin, dass die Länge der Hauptquerschnittsachse bevorzugt im Bereich von 6 bis 40 µm, insbesondere im Bereich von 15 bis 30 µm und die Länge der Nebenquerschnittsachse im Bereich von 3 bis 20 µm, insbesondere im Bereich von 4 bis 10 µm liegt.

Zur Verstärkung der erfindungsgemässen Formmassen können auch Mischungen von Glasfasern mit kreisförmigem und nicht-kreisförmigem Querschnitt verwendet werden, wobei der Anteil an flachen Glasfasern bevorzugtermassen überwiegt, d.h. mehr als 50 Gew.-% der Gesamtmasse der Fasern ausmacht. Die Glasfasern können mit einer für Thermoplaste, insbesondere für Polyamid geeigneten Schichte, enthaltend einen Haftvermittler auf Basis einer Amino- oder Epoxysilanverbindung, versehen sein.

Die flachen Glasfasern der Komponente T sind dabei z.B. bevorzugt als E-Glasfasern gemäss ASTM D578-00 mit nicht-kreisförmigem Querschnitt ausgewählt, vorzugsweise mit einer Zusammensetzung aus 52 bis 62% Siliciumdioxid, 12 bis 16% Aluminiumoxid, 16 bis 25% Calciumoxid, 0 bis 10% Borax, 0 bis 5% Magnesiumoxid, 0 bis 2% Alkalioxide, 0 bis 1.5% Titandioxid und 0 bis 0.3% Eisenoxid. Die Glasfasern der Komponente T weisen bevorzugt als flache E-Glasfasern eine Dichte von 2.54 bis 2.62 g/cm³, einen Zug-E-Modul von 70 bis 75 GPa, eine Zugfestigkeit von 3000 bis 3500 MPa und eine Reissdehnung von 4.5 bis 4.8% auf, wobei die mechanischen Eigenschaften an Einzelfasern mit einem Durchmesser von 10 µm und eine Länge von 12.7 mm bei 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50% bestimmt wurden.

[0026] Die Komponente T kann des weiteren partikuläre Füllstoffe, gegebenenfalls in oberflächenbehandelter Form enthalten, ausgewählt aus der folgenden Gruppe: Kaolin, calciniertes Kaolin, Aluminiumoxid, Talkum, Talk, Glimmer, Silikat, Quarz, Wollastonit, amorphe Kieselsäuren, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Kreide, Kalk, Feldspat, Voll- oder Hohl-Glaskugeln oder gemahlenes Glas, insbesondere gemahlene Glasfasern sowie Mischungen der Elemente aus dieser Gruppe. Besonders bevorzugt als Füllstoff werden Mikrogaskugeln mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 5 bis 100 µm, da diese dem Formteil tendenziell isotrope Eigenschaften verleihen und damit die Herstellung von Formteilen mit niedrigen Verzug erlauben.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform vorliegender Erfindung besteht Komponente T ausschliesslich aus einem Glasfüller ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glasfasern, gemahlene Glasfasern, Glaspartikeln, Glas-Flakes, Glas-Kugeln, Glas-Hohlkugeln oder aus Kombinationen aus den vorgenannten. Werden als Komponente T Glaskugeln oder Glaspartikel ausgewählt, beträgt deren mittlerer Durchmesser 0.3 bis 100 μm , bevorzugt 0.7 bis 30 μm , besonders bevorzugt 1 bis 10 μm .

Eine andere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht vor, dass die Glassorte von Komponente T ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus E-Glas, ECR-Glas, S-Glas, A-Glas, AR-Glas und R-Glas, insbesondere E- und S-Glas, sowie Mischungen aus diesen Glassorten.

Bei Komponente T handelt es sich gemäss einer bevorzugten Ausführungsform um eine hochfeste Glasfaser oder sogenannte S-Glasfaser. Diese beruht vorzugsweise auf dem ternären System Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Magnesiumoxid oder auf dem quaternären System Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Magnesiumoxid-Calciumoxid, wobei eine Zusammensetzung von 58 bis 70 Gew.-% Siliciumdioxid (SiO_2), 15 bis 30 Gew.-% Aluminiumoxid (Al_2O_3), 5 bis 15 Gew.-% Magnesiumoxid (MgO), 0 bis 10 Gew.-% Calciumoxid (CaO) und 0 bis 2 Gew.-% weitere Oxide, wie z.B. Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Boroxid (B_2O_3), Titandioxid (TiO_2), Eisenoxid (Fe_2O_3), Natriumoxid, Kaliumoxid oder Lithiumoxid (Li_2O) bevorzugt wird.

Insbesondere bevorzugt ist es, wenn die hochfeste Glasfaser die nachfolgende Zusammensetzung aufweist: 62 bis 66 Gew.-% Siliciumdioxid (SiO_2), 22 bis 27 Gew.-% Aluminiumoxid (Al_2O_3), 8 bis 12 Gew.-% Magnesiumoxid (MgO), 0 bis 5 Gew.-% Calciumoxid (CaO), 0 bis 1 Gew.-% weitere Oxide, wie z.B. Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Boroxid (B_2O_3), Titandioxid (TiO_2), Eisenoxid (Fe_2O_3), Natriumoxid, Kaliumoxid und Lithiumoxid (Li_2O).

Die hochfesten Glasfasern (S-Glasfasern) weisen bevorzugtermassen eine Zugfestigkeit von wenigstens 3700 MPa, vorzugsweise von wenigstens 3800 oder 4000 MPa, und/oder eine Reissdehnung von wenigstens 4.8%, vorzugsweise von wenigstens 4.9 oder 5.0% und/oder einen Zug-E-Modul von mehr als 75 GPa, vorzugsweise von mehr als 78 oder 80 GPa auf, wobei diese Glaseigenschaften an Einzelfasern (pristine single filaments) mit einem Durchmesser von 10 μm und eine Länge von 12.7 mm bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50% zu bestimmen sind.

[0027] Die erfindungsgemässe Polyamid-Formmasse FM enthält 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines Additivs als **Komponente S**, welche verschieden von Komponente X, T und Y ist.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemässe Polyamid-Formmasse FM 0.01 bis 50 Gew.-% oder 0.01 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 0.02 bis 20 Gew.-% mindestens eines Additivs als Komponente S, wobei sich diese Mengenangaben auf die Summe der Komponenten X, T, S oder die Summe der Komponenten P, T, S bzw. das Gesamtgewicht der Polyamid-Formmasse FM beziehen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist Komponente S ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schmiermitteln, Wärmestabilisatoren, Verarbeitungsstabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Viskositätsmodifikator, Oxidationsverzögerern, Mitteln gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, UV-Blocker, Gleit- und Entformungsmitteln, Färbemitteln, insbesondere Farbstoffen, anorganischen Pigmenten, organischen Pigmenten, Weichmacher, Flammenschutzmittel, Schlagzähmodifikatoren und Mischungen davon.

Zur Verbesserung der Flammseigenschaften können die Polyamid-Formmassen FM noch Flammenschutzmittel als Additive enthalten, wobei die Flammenschutzadditive bevorzugt halogenfrei sind. Bevorzugte Flammenschutzadditive sind Phosphinsäuresalze und/oder Diphosphinsäuresalze, die vorzugsweise zusammen mit einem Synergisten, insbesondere eines stickstoffhaltigen Synergisten und/oder eines Stickstoff und Phosphor enthaltenden Flammenschutzmittels, bevorzugt Melamin oder Kondensationsprodukte des Melamins, wie insbesondere bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe: Melem, Melam, Melon, Umsetzungsprodukte von Melamin mit Polyphosphorsäure, wie z.B. Melaminpolyphosphat, Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Polyphosphorsäure oder Mischungen davon.

[0028] In einer weiteren Ausführungsform ist der Synergist bevorzugt als eine sauerstoff-, stickstoff- oder schwefelhaltige Metallverbindung ausgewählt. Dabei bevorzugte Metalle sind Aluminium, Calcium, Magnesium, Barium, Natrium, Kalium und Zink. Geeignete Verbindungen sind ausgewählt aus der Gruppe der Oxide, Hydroxide, Carbonate, Silikate, Borate, Phosphate, Stannate, Alkoxide, Carboxylate sowie Kombinationen oder Mischungen dieser Verbindungen, wie z.B. Oxid-Hydroxide oder Oxid-Hydroxid-Carbonate. Beispiele sind Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Bariumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Böhmit, Pseudoböhmit, Dihydrotalcit, Hydrocalumit, Calciumhydroxid, Calciumhydroxylapatit, Zinnoxidhydrat, Zinkhydroxid, Zinkborat, Zinksulfid, Zinkphosphat, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Magnesiumcarbonat, basisches Zinksilikat, Zinkstannat. Auch möglich sind Systeme wie Calciumstearat, Zinkstearat, Magnesiumstearat, Bariumstearat Kaliumpalmitat, Magnesiumbehenat.

Geeignete Phosphinsäuren für die Herstellung der erfindungsgemässen Phosphinsäuresalze sind beispielsweise Dimethylphosphinsäure, Ethylmethylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Methyl-n-propylphosphinsäure, Methan-di(methylphosphinsäure), Ethan-1,2-di(methyl-phosphinsäure), Hexan-1,6-di(methylphosphinsäure), Benzol-1,4-di(methylphosphinsäure), Methylphenyl-phosphinsäure, Diphenylphosphinsäure. Die Phosphinsäuresalze können z.B. hergestellt werden, indem die Phosphinsäuren in wässriger Lösung mit Metallcarbonaten, Metallhydroxiden oder Metalloxiden umgesetzt werden, wobei im Wesentlichen monomere, je nach Reaktionsbedingungen unter Umständen auch polymere Phosphinsäuresalze entstehen.

Bevorzugt beträgt der Gehalt an diesen halogenfreien Flammenschutzadditiven der Komponente S maximal 10 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Formmasse FM, und insbesondere bevorzugt ist die Formmasse FM frei an Flammenschutzadditiven.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyamid-Formmasse FM als Komponente S mindestens ein Schmiermittel, wobei dieses bevorzugt in einem Anteil von 0 bis 2 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0.01 bis 2.0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0.01 bis 1.5 Gew.-% und am bevorzugtesten von 0.02 bis 1.0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten X, T, S bzw. P, T, S bzw. der Formmasse FM, enthalten ist. Hierbei bevorzugt sind Al-, Alkali-, Erdalkalisalze, Ester oder Amide von Fettsäuren mit 10 bis 44 C-Atomen und vorzugsweise mit 14 bis 44 C-Atomen, wobei die Metallionen Na, Mg, Ca und Al bevorzugt und Ca oder Mg besonders bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Metallsalze sind Ca-Stearat und Ca-Montanat sowie Al-Stearat. Die Fettsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und die besonders bevorzugten Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen), genannt.

Weiterhin sind aliphatischen Alkohole, die 1- bis 4-wertig sein können, als Schmiermittel bevorzugt. Bevorzugt sind diese Alkohole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Glycerin, Pentaerythrit und Mischungen daraus, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

Außerdem sind aliphatische Amine, die 1- bis 3-wertig sein können, bevorzugte Schmiermittel. Bevorzugte Amine sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Di(6-Aminohexyl)amin und Mischungen hiervon, wobei Ethylendiamin und Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind.

Bevorzugte Ester oder Amide von Fettsäuren sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat, Pentaerythrittetrastearat und Mischungen hiervon. Des Weiteren können auch alternativ oder zusätzlich Weissöle oder Siliconöle eingesetzt werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyamid-Formmasse FM als Komponente S mindestens einen Wärmestabilisator, wobei dieses bevorzugt in einem Anteil von 0 bis 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0.02 bis 2.0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten X, T, S bzw. P, T, S bzw. der Formmasse FM, enthalten ist.

[0029] Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform sind die Wärmestabilisatoren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- Verbindungen des ein- oder zweiwertigen Kupfers, z.B. Salze des ein- oder zweiwertigen Kupfers mit anorganischen oder organischen Säuren oder ein- oder zweiwertigen Phenolen, die Oxide des ein- oder zweiwertigen Kupfers, oder die Komplexverbindungen von Kupfersalzen mit Ammoniak, Aminen, Amiden, Lactamen, Cyaniden oder Phosphinen, bevorzugt Cu(I)- oder Cu(II)-Salze der Halogenwasserstoffsäuren, der Cyanwasserstoffsäuren oder die Kupfersalze der aliphatischen Carbonsäuren. Besonders bevorzugt sind die einwertigen Kupferverbindungen CuCl, CuBr, CuI, CuCN und Cu₂O, sowie die zweiwertigen Kupferverbindungen CuCl₂, CuSO₄, CuO, Kupfer(II)acetat oder Kupfer(II)stearat. Vorteilhafterweise werden die Kupferverbindungen in Kombination mit weiteren Metallhalogeniden, insbesondere Alkalihalogeniden, wie NaI, KI, NaBr, KBr, oder Ammoniumhalogeniden eingesetzt, wobei das molare Verhältnis von Metallhalogenid zu Kupferhalogenid 0.5 bis 20, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 3 bis 7 beträgt.
- Lanthanoid-Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetaten, Fluoriden, Chloriden, Bromiden, Iodiden, Oxidhalogeniden, Sulfaten, Nitraten, Phosphaten, Chromaten, Perchloraten, Oxalaten, den Monochalkogeniden von Schwefel, Selen und Tellur, Carbonaten, Hydroxiden, Oxiden, Trifluormethansulfonaten, Acetylacetonaten, Alkoholaten, 2-Ethylhexanoaten der Lanthanoide Lanthan, Cer, Praeseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium sowie -Hydraten der genannten Salze sowie -Mischungen der genannten Verbindungen. Besonders bevorzugt sind Cer- oder Lanthan-Verbindungen, insbesondere bevorzugt ist hier die Verwendung von Lanthan(III)hydroxid, Lanthan(III)oxidhydroxid und Certetrahydroxid. Weiterhin ist es bevorzugt, dass das Kation der Lanthanoid-Verbindungen eine Oxidationszahl von +III oder +IV aufweist. Bevorzugt werden die Lanthanoid-Verbindungen in Kombination mit Alkali-, Erdalkalimetallhalogeniden und oder den oben genannten Kupfer-Verbindungen verwendet.
- Stabilisatoren auf Basis sekundärer aromatischer Amine, wobei diese Stabilisatoren vorzugsweise in einer Menge von 0.2 bis 2, bevorzugt von 0.2 bis 1.5 Gew.-% vorliegen,
- Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Phenole, wobei diese Stabilisatoren vorzugsweise in einer Menge von 0.1 bis 1.5, bevorzugt von 0.2 bis 1.0 Gew.-% vorliegen, und
- Phosphiten und Phosponiten, sowie
- Mischungen der vorstehend genannten Stabilisatoren.

[0030] Besonders bevorzugte Beispiele für erfindungsgemäss einsetzbare Stabilisatoren auf Basis sekundärer aromatischer Amine sind Addukte aus Phenylendiamin mit Aceton (Naugard A), Addukte aus Phenylendiamin mit Lino- len, Naugard 445, N,N'-Dinaphthyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylendiamin oder Mischungen von

zwei oder mehreren davon. Als sterisch gehinderte Phenole eignen sich prinzipiell alle Verbindungen mit phenolischer Struktur, die am phenolischen Ring mindestens eine sterisch anspruchsvolle Gruppe aufweisen. Bevorzugte Beispiele für erfindungsgemäss einsetzbare Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Phenole sind N,N'-Hexamethylen-bis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionamid, Bis-(3,3-bis-(4'-hydroxy-3'-tert-butylphenyl)-butansäure)-glykolester, 2,1'-Thio-ethylbis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 4-4'-Butyliden-bis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol), Triethylenglykol-3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat oder Mischungen von zweien oder mehreren dieser Stabilisatoren.

Bevorzugte Phosphite und Phosphonite sind Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphit, Phenylalkylphosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritoldiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritoldiphosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4,6-tris-(tert-butylphenyl))pentaerythritol-diphosphit, Tristearylsorbitoltriphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz-[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit und Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit. Insbesondere werden bevorzugt Tris[2-tert-butyl-4-thio(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert-butyl)-phenyl-5-methyl]phenyl-phosphit und Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Irgafos 168).

Eine bevorzugte Ausführungsform des Wärmestabilisators besteht in der Kombination von organischen Hitzestabilisatoren (insbesondere Irgafos 168 und Irganox 1010), einem Bisphenol A basiertem Epoxid (insbesondere Epikote 1001) und einer Kupferstabilisierung auf Basis von Cu und KI. Eine kommerziell erhältliche Stabilisatormischung, bestehend aus organischen Stabilisatoren und Epoxiden ist beispielsweise Irgatec NC66 oder Recylobyk 4371. Insbesondere bevorzugt ist eine Wärmestabilisierung ausschließlich auf Basis von Cu und KI.

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren seien Phosphite und weitere Amine (z.B. TAD), Hydrochinone, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten X, T, S bzw. P, T, S bzw. der Formmasse FM, genannt.

Als UV-Stabilisatoren, die im Allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyamid-Formmasse FM, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Bariumsulfat, Zinkoxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Russ und/oder Graphit, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

Komponente S kann des Weiteren auch Schlagzähmodifikatoren umfassen, bevorzugt sind diese ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefinen, Polyolefin-Copolymeren, Styrol-Copolymeren, Styrol-Blockcopolymeren, ionischen Ethylen-Copolymeren, wobei diese teilweise durch Metallionen neutralisiert sein können, und Mischungen hiervon. Bevorzugt liegen die Schlagzähmodifikatoren funktionalisiert vor. Bevorzugt enthalten die Polyamid-Formmassen FM 0 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% Schlagzähmodifikatoren.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Funktionalisierung der Schlagzähmodifikatoren der Komponente S durch Copolymerisation und/oder durch Pfropfen. Dazu wird besonders bevorzugt eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ungesättigten Carbonsäuren, ungesättigten Carbonsäurederivaten und Mischungen hiervon und/oder ungesättigten Glycidylverbindungen verwendet. Diese ist insbesondere bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ungesättigten Carbonsäureestern, insbesondere Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern, ungesättigten Carbonsäureanhydriden, insbesondere Maleinsäureanhydrid, Glycidylacrylsäure, Glycidylmethacrylsäure, α -Ethylacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Aconitsäure, Tetrahydrophthalsäure, Butenylsuccinsäure und Mischungen hiervon.

Wenn die Funktionalisierung der Schlagzähmodifikatoren durch Copolymerisation erfolgt, liegt der Gewichtsanteil jeder einzelnen zur Funktionalisierung eingesetzten Verbindung bevorzugt im Bereich von 3 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 4 bis 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 4.5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der funktionalisierten Schlagzähmodifikatoren S.

Sofern die Funktionalisierung der Schlagzähmodifikatoren durch Pfropfung erfolgt, liegt der Gewichtsanteil jeder einzelnen zur Funktionalisierung eingesetzten Verbindung bevorzugt im Bereich von 0.3 bis 2.5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0.4 bis 2.0 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 0.5 bis 1.9 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der funktionalisierten Schlagzähmodifikatoren S.

Als Schlagzähmodifikatoren sind bevorzugt ausgewählt Polyolefine oder Polyolefin-Copolymere aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen, Ethylen- α -Olefin-Copolymeren, Propylen- α -Olefin-Copolymeren, Ethylen-Propylen-Copolymeren, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymeren und deren Mischungen, wobei die α -Olefine bevorzugt 3 bis 18 Kohlenstoffatome besitzen. Besonders bevorzugt sind die α -Olefine ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen 1-Dodecen und Mischungen davon. Unter den Ethylen- α -Olefin-Copolymeren sind Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-1-Buten-Copolymere oder Ethylen-Propylen-1-Buten-Copolymere bevorzugt.

Die Styrol-Copolymere sind bevorzugt Styrol-Copolymere mit einem Co-Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butadien, Isopren, Acrylat und Mischungen davon. Die Styrol-Blockcopolymeren sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol-Butadien-Styrol-Triblockcopolymeren (SBS), Styrol-Isopren-Styrol-Triblockcopolymeren

(SIS), Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol- (SEBS), Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol-Triblockcopolymer (SEPS) und Mischungen davon.

Bei den Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol-Triblockcopolymeren handelt es sich um lineare Triblockcopolymere aus einem Ethylen/Butylen-Block und zwei Styrolblöcken. Bei den Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol-Triblockcopolymeren handelt es sich um lineare Triblockcopolymere aus einem Ethylen/Propylen-Block und zwei Styrolblöcken.

Der Styrolanteil in den Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol-Triblockcopolymeren oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol-Triblockcopolymeren beträgt bevorzugt von 20 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt von 25 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 25 bis 35 Gew.-%.

Die ionischen Ethylen-Copolymeren bestehen bevorzugt aus den Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen, Propylen, Butylen, Acrylsäure, Acrylat, Methacrylsäure, Methacrylat und Mischungen davon, wobei die Säuregruppen teilweise mit Metallionen neutralisiert sind, besonders bevorzugt sind Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere oder Ethylen-Methacrylsäure-Acrylat-Copolymere in denen die Säuregruppen teilweise mit Metallionen neutralisiert sind. Bei den zur Neutralisation verwendeten Metallionen handelt es sich bevorzugt um Natrium-, Zink-, Kalium-, Lithium-, Magnesium-Ionen und Mischungen davon, besonders bevorzugt sind Natrium-, Zink- und Magnesium-Ionen.

Weiterhin umfasst die vorliegende Erfindung Formkörper, hergestellt aus den erfindungsgemässen Polyamiden X oder der Polyamid-Formmasse FM oder aufweisend wenigstens einen Bereich oder eine Beschichtung aus einem Polyamid X oder aus einer Polyamid-Formmasse FM, vorzugsweise hergestellt durch Spritzguss, Spritzblasen, Spritzprägen, Pultrusion, Schmelzspinnen, Extrusion oder Blasformen.

Bevorzugt sind diese Formkörper ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fasern, Folien, Profilen, Rohren, Behältern, Halbzeugen, Fertigteilen oder Hohlkörpern, Gehäusen, Gehäuseteilen, Rahmen, Schutzgehäusen, Abdeckungen oder Verkleidungselementen, insbesondere für Elektrogeräte, Elektronikgeräte, elektrooptische Geräte, elektrooptische Bauteile, Konnektoren, Ventilatoren, insbesondere Ventilatorrad, Büroautomatisierungsgeräte, Unterhaltungselektronik, Bauteile für den Automobilbereich, insbesondere ausgewählt unter Zylinderkopphauben, Motorabdeckungen, Gehäusen für Ladeluftkühler, Ladeluftkühlerklappen, Ansaugrohren, Ansaugkrümmern, Konnektoren, Zahnrädern, Lüfterrädern, Ladeluftkühlern, Scheinwerfergehäuse, Reflektoren, Kurvenlichtverstellung, Zahnräder, Steckverbindungen, Konnektoren, einschliesslich solcher für Benzin-, Diesel-, Harnstoff- und Druckluftleitungen, Bauteile für Elektrofahrzeuge, Profile, Folien oder Schichten von Mehrschichtfolien, elektronische Bauteile, Gehäuse für elektronische Bauteile, Werkzeuge, Stützen sowie Fittings zum Verbinden von Schläuchen oder Rohren, elektrischen oder elektronischen Bauteils, einer Leiterplatte, einem Teil einer Leiterplatte, eines Gehäusebestandteils, einer Folie, einer Leitung, insbesondere in Form eines Schalters, eines Verteilers, eines Relais, eines Widerstandes, eines Kondensators, einer Spule, einer Lampe, einer Dioden, einer LED, eines Transistors, eines Konnektors, eines Reglers, eines Speichers und/oder eines Sensors.

Schliesslich umfasst die Erfindung auch die Verwendung eines Polyamids X nach einem der Ansprüche 1 bis 8, oder einer Polyamid-Formmasse FM nach einem der Ansprüche 12 bis 14, zur Herstellung der zuvor beschriebenen Formkörpern.

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

Messmethoden:

Relative Viskosität (Lösungviskosität η_{rel})

[0031] Die relative Viskosität wurde gemäss ISO 307 (2007) bei 20 °C bestimmt. Dazu wurden 0.5 g Polymergranulat in 100 ml m-Kresol gelöst; die Berechnung der relativen Viskosität (RV) nach $RV = t/t_0$ erfolgte in Anlehnung an Abschnitt 11 der Norm.

Schmelzpunkt T_m und Schmelzenthalpie ΔH_m

[0032] Der Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie wurden nach ISO 11357-3 (2013) am Granulat bestimmt. Die DSC (Differential Scanning Calorimetry) Messungen wurden mit einer Aufheizrate von 20 K/min durchgeführt.

Glasübergangstemperatur T_g

[0033] Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g erfolgte nach ISO 11357-2 (2013) an Granulat mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC). Nach der zweiten Aufheizung wurde die Probe in Trockeneis abgeschreckt. Die Glasübergangstemperatur (T_g) wurde bei der dritten Aufheizung, die mit einer Aufheizrate von 20 K/min durchgeführt wurde, bestimmt. Der Mittelpunkt des Glasübergangsbereichs, welcher als Glasübergangstemperatur angegeben wurde, wurde nach der Methode „Half Height“ ermittelt.

Endgruppen (Amino- und Carboxyendgruppen)

[0034] Die Amino- (NH_2) und Säure ($COOH$)-Endgruppenkonzentrationen werden mittels einer potentiometrischen Titration bestimmt. Für die Amino-Endgruppen werden hierzu 0.2 bis 1.0 g Polyamid in einem Gemisch aus 50 ml m-Kresol und 25 ml Isopropanol bei 50 bis 90 °C gelöst und nach Zusatz von Aminocaprinsäure mit einer 0.05-molaren Perchlorsäurelösung titriert. Zur Bestimmung der $COOH$ -Endgruppen werden 0.2 bis 1.0 g der zu bestimmenden Probe je nach

Löslichkeit in Benzylalkohol oder einem Gemisch aus o-Kresol und Benzylalkohol bei 100 °C gelöst und nach Zugabe von Benzoessäure mit einer 0.1 molaren Tetra-n-butylammoniumhydroxidlösung titriert.

Zahlenmittlere- und gewichtsmittlere Molmassen (M_n , M_w)

[0035] Die zahlen- und gewichtsmittleren Molmassen von Polyamiden wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) mit universeller Poly(methylmethacrylat)-Kalibrierung ermittelt. Die GPC-Analysen wurden durchgeführt, indem 2 - 4 mg Polyamidgranulat in 1 ml Hexafluorisopropanol (HFIP) gelöst und die Lösung durch ein 1260 Infinity II Hochtemperatur-GPC-System von Agilent geleitet wurde, das mit einem Dreifachdetektor (Brechungsindexdetektor, Viskosimeter und Lichtstreuendetektor) ausgestattet war. Die Messungen wurden mittels einem PL HFIP-Gel (9 µm Teilchengrösse) Zweisäulensystem unter folgenden Messbedingungen durchgeführt: Säulentemperatur 40 °C, HFIP mit 20 mmol Natriumtrifluoracetat als Lösungsmittel, Durchflussrate 1 ml/min, Injektionsvolumen 100 µl.

Herstellung der Prüfkörper und UL 94 Prüfung (Klassifikation Flammenschutz)

[0036] Die Entflammbarkeit wurde durch vertikale Brennversuche nach UL-94 VB gemäss IEC 60695-11-10 an Probekörpern der Dimension 127 × 12.7 × 0.5 mm geprüft. Die Probekörper wurden im Formpressverfahren (Lindenberg-Heizpresse, 320 - 330 °C) hergestellt. Die Probekörper wurden vor den Brennversuchen 48 h im Normklima bei 23 °C und einer relativen Feuchte von 50% konditioniert oder 7 Tage bei 70°C im Umluftofen gelagert.

Beispiele

[0037] Die Polyamide PA-1-NK, PA-2-NK und PA-3-NK wurden zweistufig polykondensiert. Dabei wurden zunächst die niedermolekularen Vorkondensate (VK) aus Diamin und Dicarbonsäuren in Gegenwart von Wasser hergestellt, welche anschliessend allein oder in Mischung mit einem anderen Vorkondensat durch Festphasen- und Schmelze-Nachkondensation in die hochmolekularen Polyamiden (NK) überführt wurden.

Beispiele PA-1-VK bis PA-3-VK

[0038] In einem 200 ml Autoklaven wurden die Diamine (Komponente A) und Dicarbonsäuren (Komponenten B, C, E) zusammen mit 15 Gewichtsprozent Wasser, bezogen auf den Gesamtansatz, eingefüllt, wobei die einzelnen Mengen entsprechend der Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung so gewählt wurden, dass der Gesamtansatz ca. 100 g ergab. Der Ansatz wurde auf eine Temperatur von 260 °C aufgeheizt und dann in der Druckphase für 2.5 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Anschliessend wurde das gebildete niedermolekulare Polykondensat mit Dampf über eine Öffnung aus dem Autoklaven ausgetragen. Das Vorkondensat wurde 24 Stunden bei 110 °C und einem Vakuum von 30 mbar getrocknet, bevor es der Nachpolykondensation unterworfen wurde.

Beispiele PA-1-NK bis PA-3-NK

[0039] Bei den Beispielen PA-1-NK und PA-2-NK wurde das jeweilige Vorkondensat allein (PA-1-VK, PA-2-VK) und beim Beispiel PA-3-NK wurde eine Mischung von zwei Polyamid-Vorkondensaten (PA-1-VK und PA-3-VK im Gewichtsverhältnis 1:1) wie nachfolgend beschrieben in zwei Stufen nachkondensiert.

[0040] In einer ersten Stufe wurden die Vorkondensate über einen Zeitraum von 24 bis 120 Stunden in einem Vakuumofen Binder VDL53 bei 200 °C und 30 mbar in der Festphase nachkondensiert, bevor sie dann in einer zweiten Stufe in einem Mikrocompounder (Xplore MC 15HT) bei 300 bis 330 °C weiter polykondensiert wurden. Der Mikroextruder ist mit zwei Ventilen und einem beheizten Kanal ausgestattet, über den Material in das obere Ende des Mikroextruders zurückgeführt werden kann. Durch diesen Kreislaufbetrieb können trotz der kurzen Schneckenlänge Verweilzeiten von mehreren Minuten erreicht werden. Die mittlere Verweilzeit bei den Beispielen betrug 5 Minuten, die Schneckendrehzahl lag bei 50 Upm, das Schneckendrehmoment bei 40 Nm, die Temperatur des Zylinders bei 330°C, die Temperatur der extrudierten Schmelze bei 322°C. Die Polyamide wurden in eine Metallwanne entleert und unter Luftatmosphäre auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Anschliessend wurde die Polymerprobe granuliert (Hellweg M50/80) und das Granulat 24 Stunden bei 110 °C unter reduziertem Druck (30 mbar) getrocknet.

Tabelle 1. Zusammensetzung und Eigenschaften der Vor- und Nachkondensate

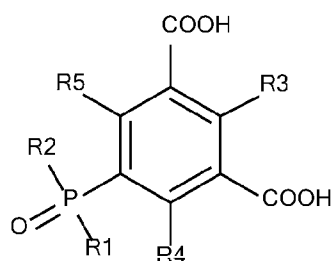
[0041]

Vorkondensate		PA-1-VK	PA-2-VK	PA-3-VK
Komponente	Einheit			
1,6-Hexandiamin (Komponente A)	mol-%	100	100	100
Terephthalsäure (Komponente B)	mol-%	-		55

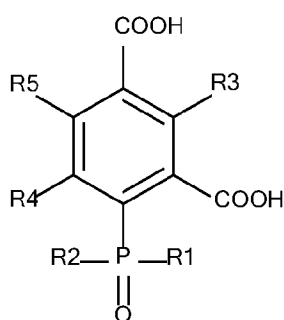
Vorkondensate		PA-1-VK	PA-2-VK	PA-3-VK
Komponente	Einheit			
3,5-D icarboxyphenyld iphenylphospinioxid (Komponente C)	mol-%	60	100	-
Adipinsäure (Komponente E)	mol-%	40		45
Eigenschaften				
Relative Viskosität (η_{rel})	-	1.17	1.18	1.15
Amin-Endgruppen (NH ₂)	µeq./g	300	275	1900
Säure-Endgruppen (COOH)	µeq./g	350	285	1800
Nachkondensate		PA-1-NK	PA-2-NK	PA-3-N K
Edukte für Nachkondensation (Gew.-Verhältnis)		PA-1-VK (100%)	PA-2-VK (100%)	PA-1-VK und PA-3-VK (1:1)
Relative Viskosität (η_{rel})	-	1.70	1.78	1.85
Zahlenmittlere Molmasse Mn	g/mol	7840	9250	13700
Gewichtsmittlere Molmasse Mw	g/mol	22480	25440	37700
Polydispersität Mw/Mn	-	2.9	2.8	2.8
Glasübergangstemperatur**	°C	125	140	95
Schmelzpunkt*	°C	-	-	300
Schmelzwärme ΔH_m^*	J/g	-	-	25
Phosphorgehalt	Gew %	5.2	6.9	2.6
Brandklassifikation UL94 Probendicke 0.5 mm Konditionierung 48 h, 23 °C, 50% r F	-	V0	V0	V0
* Werte der 2. Aufheizung, ** Werte der 3. Aufheizung				

Patentansprüche

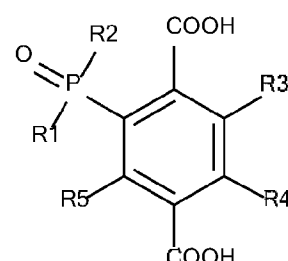
1. Polyamid X mit den Polyamideinheiten AB/AC/AE/DB/DC/DE/F, wobei mindestens die Polyamideinheiten AC vorhanden sein müssen, die Polyamideinheiten AB, AE, DB, DC, DE und F optional sind und wobei die Monomer-Einheiten A, B, C, D, E und F von den folgenden Molekülen abgeleitet sind, die im Polyamid X amidisch gebunden vorliegen:
 - A. Acyclisch aliphatische Diamine;
 - B. Phosphorfreie aromatische Dicarbonsäuren;
 - C. Phosphorhaltige, aromatische Dicarbonsäuren gemäss Formel 1, 2 und/oder 3



Formel 1



Formel 2



Formel 3

wobei die Substituenten R1, R2 jeweils unabhängig voneinander C1 - C8-Alkyl oder Aryl und die Substituenten R3, R4, R5 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, F, Cl, Br oder P(R1)(R2)O sind;

D: Cycloaliphatische Diamine oder Diamine mit aromatischen Struktureinheiten;

E: Aliphatische Dicarbonsäuren

F: α,ω -Aminocarbonsäuren, Lactame.

- Polyamid X gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt der Polyamideinheiten AC oder die Summe der Gehalte der Polyamideinheiten AC und DC 1 bis 100 mol-%, bevorzugt 5 bis 80 mol-% und insbesondere bevorzugt 10 bis 60 mol-%, jeweils bezogen auf das Polyamid X mit den Polyamideinheiten AB/AC/AE/DB/DC/DE/F, beträgt.
- Polyamid X nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der nachfolgend genannten Auswahlgruppen für die Komponenten A bis F ausgewählt ist, bevorzugt die Auswahlgruppen für die Komponenten A und C ausgewählt sind, besonders bevorzugt die Auswahlgruppen für die Komponenten A, B und C ausgewählt sind und insbesondere bevorzugt alle Auswahlgruppen gleichzeitig ausgewählt sind:
 A: die acyclisch aliphatischen Diamine sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,12-Dodecandiamin, bevorzugt ausgewählt sind 1,6-Hexandiamin oder 1,10-Decandiamin;
 B: die aromatischen Dicarbonsäuren sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Isophthalsäure und Mischungen davon, bevorzugt ausgewählt sind Mischungen aus Terephthalsäure und Isophthalsäure;
 C: die phosphorhaltigen, aromatischen Dicarbonsäuren sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3,5-Dicarboxyphenyldiphenylphosphinoxid, 3,5-Dicarboxyphenyl-dimethylphosphinoxid, 3,5-Dicarboxyphenyldiethylphosphinoxid, 2,4-Dicarboxy-phenyldiphenylphosphinoxid, 2,4-Dicarboxyphenyldimethylphosphinoxid, 2,4-Dicarboxyphenyldiethylphosphinoxid, bevorzugt ausgewählt sind 3,5-Dicarboxyphenyldiphenylphosphinoxid, 3,5-Dicarboxyphenyldimethylphosphinoxid oder 3,5-Dicarboxyphenyldiethylphosphinoxid, insbesondere bevorzugt ausgewählt ist 3,5-Dicarboxyphenyldiphenylphosphinoxid;
 D: die cycloaliphatischen Diamine und die Diamine mit aromatischen Struktureinheiten sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)methan, m-Xylylendiamin, p-Xylylendiamin und Mischungen hiervon;
 E: die aliphatischen Dicarbonsäuren sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Adipinsäure, 1,10-Decandisäure, 1,12-Dodecandisäure, 1,14-Tetradecandisäure, 1,16-Hexadecandisäure, Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure und Mischungen hiervon;
 F: die α,ω -Aminocarbonsäuren oder die Lactame F sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus α,ω -Aminoundecansäure, Caprolactam und Laurinlactam sowie Mischungen daraus.
- Polyamid X nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid X wenigstens die Polyamideinheiten AB und AC umfasst; oder ausschliesslich aus den Polyamideinheiten AB und AC besteht; oder bevorzugt ausschliesslich aus den Polyamideinheiten AC besteht.
- Polyamid X nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamideinheiten AB ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus den Polyamideinheiten 61, 6T, 81, 8T, 9I, 9T, 10I, 10T, 12I, 12T, 6I/6, 6T/6, 9I/6, 9T/6, 10I/6, 10T/6, 12I/6, 12T/6, 6I/12, 6T/12, 9I/12, 9T/12, 10I/12, 10T/12, 12I/12, 12T/12, 6I/6T, 9I/9T, 10I/10T, 12I/12T;
 oder
 die Polyamideinheiten AB wie folgt zusammengesetzt sind:
 a) 50 bis 100 Gew.-Teile, bevorzugt 55 bis 85 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-Teile Polyamideinheiten AB welche sich von Isophthalsäure in Kombination mit Hexamethylendiamin in nahezu äquimolarem Verhältnis ableiten,

a2 0 bis 50 Gew.-Teile, bevorzugt 15 bis 45 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-Teile Polyamideinheiten AB, welche sich von Terephthalsäure in Kombination mit Hexamethyldiamin in nahezu äquimolarem Verhältnis ableiten, und wobei die Gewichtsteile der Komponenten a1 und a2 zusammen 100 Gew.-Teile ergeben.

6. Polyamid X nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt der Polyamideinheiten AB 1 bis 99 mol-%, bevorzugt 10 bis 95 mol-%, insbesondere bevorzugt 40 bis 90 mol-% und wobei der Gehalt der Polyamideinheiten AC 1 bis 99 mol-%, bevorzugt 5 bis 90 mol-%, insbesondere bevorzugt 10 bis 60 mol-%, jeweils bezogen auf die Summe der Polyamideinheiten AB und AC, beträgt.
7. Polyamid X nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid X in Form der Vorkondensate eine Lösungsviskosität η_{rel} , bestimmt anhand einer Lösung von 0.5 g Polymergranulat in 100 ml m-Kresol bei 20 °C gemäss ISO 307:2007, im Bereich von 1.08 bis 1.39, besonders bevorzugt im Bereich von 1.10 bis 1.35, insbesondere im Bereich von 1.12 bis 1.30 aufweist;
und/oder
das Polyamid X in hochmolekularer oder nachkondensierter Form eine Lösungsviskosität η_{rel} , bestimmt anhand einer Lösung von 0.5 g Polymergranulat in 100 ml m-Kresol bei 20 °C gemäss ISO 307:2007, im Bereich von 1.40 bis 2.50, bevorzugt im Bereich von 1.45 bis 2.20, insbesondere im Bereich von 1.50 bis 2.00, aufweist.
8. Polyamid X nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid X eine Flammschutz Klassifikation V0 aufweist, bestimmt nach UL94 an Prüfkörpern der Dimension 127 × 12.7 × 0.35 mm, 127 × 12.7 × 0.5 mm, 127 × 12.7 × 0.75 mm, 127 × 12.7 × 1.5 mm und 127 × 12.7 × 3.0 mm, die vorgängig 48 h im Normklima bei 23 °C und einer relativen Feuchte von 50% konditioniert oder 7 Tage bei 70 °C im Umluftofen gelagert wurden.
9. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids X gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren eine Polykondensationsreaktion zwischen wenigstens einer phosphorhaltigen, aromatischen Dicarbonsäure C gemäss Formel 1, 2 und/oder 3, wobei die Substituenten R1, R2 jeweils unabhängig voneinander C1 - C8-Alkyl oder Aryl und die Substituenten R3, R4, R5 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, F, Cl, Br oder P(R1)(R2)O sind;
und wenigstens einem acyclisch aliphatischen Diamin A;
sowie gegebenenfalls weitere Monomeren B, D, E und F, gegebenenfalls in Gegenwart monofunktioneller Regler G und/oder Verfahrenshilfsstoffen, umfasst.
10. Polyamid-Formmasse FM enthaltend das Polyamid X nach einem der Ansprüche 1 bis 8, und wenigstens einen Füllstoff und/oder wenigstens ein Additiv und/oder wenigstens ein von Polyamid X verschiedenes Polyamid Y.
11. Polyamid-Formmasse FM gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet dass sie folgende Komponenten enthält, bevorzugt aus folgenden Komponenten besteht:
25 bis 99.99 Gew.-% Polyamid X
0 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Füllstoffs T;
0.01 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Additivs S verschieden von X und T;
wobei die Komponenten S, T und X zusammen 100 Gew.-% ergeben.
12. Polyamid-Formmasse FM gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamid-Formmasse FM folgende Komponenten enthält, bevorzugt aus folgenden Komponenten besteht:
25 bis 100 Gew.-% einer Polymermischung P enthaltend oder bevorzugt bestehend aus
20 bis 80 Gew.-% Polyamid X und
20 bis 80 Gew.-% Polyamid Y, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 612, Polyamid 614, Polyamid 616, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 6/12 oder Mischungen davon,
wobei die Summe aus X und Y 100 Gew.-% der Polymermischung P ergibt;
0 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Füllstoffs T;
0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Additivs S verschieden von X, Y und T;
wobei die Komponenten P, S und T zusammen 100 Gew.-% ergeben.
13. Formkörper aus einem Polyamid X nach einem der Ansprüche 1 bis 8, oder aus einer Polyamid-Formmasse FM nach einem der Ansprüche 10 bis 12 oder aufweisend wenigstens einen Bereich aus einem Polyamid X nach einem der Ansprüche 1 bis 8, oder aus einer Polyamid-Formmasse nach einem der Ansprüche 10 bis 12, vorzugsweise hergestellt durch Spritzguss, Spritzblasen, Spritzprägen, Pultrusion, Schmelzspinnen, Extrusion oder Blasformen.
14. Formkörper nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Fasern, Folien, Profilen, Rohren, Behältern, Halbzeugen, Fertigteilen oder Hohlkörpern, Gehäusen, Gehäuseteilen, Rahmen, Schutzgehäusen, Abdeckungen oder Verkleidungselementen, insbesondere für Elektrogeräte, Elektronikgeräte, elektrooptische Geräte, elektrooptische Bauteile, Konnektoren, Ventilatoren, insbesondere Ventilatorrad, Büroautomatisierungsgeräte, Unterhaltungselektronik, Bauteile für den Automobilbereich, insbesondere ausgewählt unter Zylinderkopfhäuben, Motorabdeckungen, Gehäusen für Ladeluftkühler, Ladeluftkühlerklappen, Ansaugrohren, Ansaugkrümmern, Konnektoren, Zahnrädern, Lüfterrädern, Ladeluftkühlern, Scheinwerfergehäuse,

Reflektoren, Kurvenlichtverstellung, Zahnräder, Steckverbindungen, Konnektoren, einschliesslich solcher für Benzin-, Diesel-, Harnstoff- und Druckluftleitungen, Bauteile für Elektrofahrzeuge, Profile, Folien oder Schichten von Mehrschichtfolien, elektronische Bauteile, Gehäuse für elektronische Bauteile, Werkzeuge, Stutzen sowie Fittings zum Verbinden von Schläuchen oder Rohren, elektrischen oder elektronischen Bauteils, einer Leiterplatte, einem Teil einer Leiterplatte, eines Gehäusebestandteils, einer Folie, einer Leitung, insbesondere in Form eines Schalters, eines Verteilers, eines Relais, eines Widerstandes, eines Kondensators, einer Spule, einer Lampe, einer Dioden, einer LED, eines Transistors, eines Konnektors, eines Reglers, eines Speichers und/oder eines Sensors.

15. Verwendung von einem Polyamid X nach einem der Ansprüche 1 bis 8, oder von einer Polyamid-Formmasse FM nach einem der Ansprüche 10 bis 12, zur Herstellung von Formkörpern gemäss Anspruch 14, insbesondere Fasern, Folien, Profilen, Rohren, Behältern, Halbzeugen, Fertigteilen oder Hohlkörpern.