

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
03. September 2020 (03.09.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/173766 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/14 (2006.01) C08K 5/098 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/13 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) C08K 5/51 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/054295

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Februar 2020 (19.02.2020)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19159209.6 25. Februar 2019 (25.02.2019) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056
Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: CREMER, Jens; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056
Ludwigshafen (DE). WAGNER, Sebastian; Carl-Bosch-
Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: FÉAUX DE LACROIX, Stefan; Patentanwälte
Isenbruck Bösl Hörschler PartG mbB, Seckenheimer Land-
straße 4, 68163 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) Title: THERMOPLASTIC MOLDING COMPOSITION

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSE

(57) Abstract: The invention relates to the use of glass fibers which have a tensile strength according to DIN ISO 527-5 of between 86.0 and 92.0 GPa, a modulus of elasticity E according to DIN ISO 527-5 of between 2600 and 3200 MPa and a softening point according to DIN ISO 7884-1 of between 900 and 950°C, for increasing the weld line strength of molded bodies from thermoplastic polyamide-containing molding compositions.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Glasfasern, welche eine Zugfestigkeit gemäß DIN ISO 527-5 von 86,0 bis 92,0 GPa, ein Zug-E-Modul gemäß DIN ISO 527-5 von 2600 bis 3200 MPa und einen Erweichungspunkt gemäß DIN ISO 7884-1 von 900 bis 950 °C aufweisen, zur Erhöhung der Bindehaftfestigkeit von Formkörpern aus thermoplastische Polyamide enthaltenden Formmassen.



WO 2020/173766 A1

Thermoplastische Formmasse

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung spezieller Glasfasern zur Erhöhung der Bindenahtfestigkeit von spritzgegossenen Formkörpern aus thermoplastische Polyamide enthaltenden thermoplastischen Formmassen sowie entsprechende thermoplastische Formmassen, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung und Fasern, Folien oder Formkörper aus der thermoplastischen Formmasse.
- 10 Polyamide gehören zu den weltweit in großem Umfang hergestellten Polymeren und dienen neben den Hauptanwendungsbereichen Folien, Fasern und Formkörpern (Werkstoffen) einer Vielzahl weiterer Verwendungszwecke. Unter den Polyamiden sind das Polyamid 6 (Polycaprolactam, PA 6) und das Polyamid 66 (Nylon, Polyhexamethylenadipinsäureamid, PA 66) die am
- 15 meisten hergestellten Polymere. Die meisten technisch bedeutsamen Polyamide sind teilkristalline thermoplastische Polymere, die sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit auszeichnen.
- Formkörper aus Polyamiden können beispielsweise durch Spritzgießen hergestellt werden. Dabei entstehen in der Regel (dynamische) Bindenähte. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen statischen und dynamischen Bindenähten. Statische Bindenähte entstehen z. B. während des Schweißprozesses beim Fügen von thermoplastischen Formteilen. Eine dynamische Bindenaht entsteht in einem Kunststoffbauteil im Spritzgießprozess durch den Zusammenfluss von mindestens zwei Masseströmen z. B. hinter Hohlräumen, durch Wanddickenunterschiede
- 20 oder durch mehrere Anschnitte oder Einspritzpunkte des Werkzeugs. Wenn zwei Fließfronten aufeinandertreffen, entsteht an der Stelle des Zusammenflusses eine Bindenaht, auch Schweißlinie oder Fließlinie genannt. Optisch treten diese Nähte als Linien hervor. Eine Bindenaht ist damit ein häufig sichtbarer Oberflächeneffekt an Spritzgießteilen.
- 25 Eine Bindenaht ist eine potentielle Schwachstelle im Bauteil. Die Fließfronten treffen hierbei aufgrund einer Volumendehnung senkrecht aufeinander und verschweißen. Je geringer der Druck und die Temperatur sind, umso geringer ist die Festigkeit der Bindenaht. Verstärkungsfasern orientieren sich aufgrund der während des Spritzgießprozesses wirkenden Scherung und der Strömungsverhältnisse oft parallel zur Bindenaht. Ist die Schmelze bereits so stark abgekühlt, dass ein Verschweißen der aufeinandertreffenden Schmelzefronten nicht mehr vollständig erfolgen kann, ist die Bindenaht an der Oberfläche oft als V-förmige Kerbe zu erkennen. Sollten in diesem Bereich Zugspannungen auftreten, kommt es infolge der Kerbwirkung zu einer Spannungsüberhöhung an der Bindenaht, die dann als Sollbruchstelle fungiert.
- 30
- 35
- 40 Der Einsatz spezieller Glasfasern in Polyamiden ist vorteilhaft, um eine hohe Steifigkeit, Reißfestigkeit und Schlagzähigkeit neben zusätzlichen erwünschten Eigenschaften zu erreichen:

Bei der Verstärkung von Polyamidformmassen durch Glasfasern kommen praktisch ausschließlich sogenannte E-Glasfasern (E = Electric) mit rundem Querschnitt zum Einsatz. E-Glasfasern bestehen gemäß ASTM D578-00 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. E-Glasfasern haben 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 %, wobei die mechanischen Eigenschaften an Einzelfasern mit einem Durchmesser von 10 mm und eine Länge von 12,7 mm bei 23° C und einer relativen Luftfeuchte von 50 % bestimmt wurden.

E-Glas ist ein Aluminium-Borosilikatglas mit einem geringen Anteil an Alkalioxiden (< 2 Gew.-%) und guten Elektroisolationseigenschaften. E-Glasfasern sind besonders gut geeignet für die Herstellung von gedruckten Schaltungen und für die Kunststoffverstärkung. Ein großer Nachteil von E-Gläsern ist ihre niedrige Säurebeständigkeit. E-Gläser werden unter anderem in der Patentschrift US 3,876,481 beschrieben.

R-Glas (R= Resistance) ist ein Erdalkali-Aluminium-Silikatglas. R-Glasfasern werden in Anwendungsbereichen mit hohen mechanischen und thermischen Anforderungen eingesetzt und weisen auch bei erhöhter Temperatur eine ziemlich hohe Zugfestigkeit auf.

ECR-Glass (ECR = E-Glass Corrosion Resistance), beispielsweise beschrieben in US 5,789,329, ist ein borfreies Aluminium-Kalk-Silikatglas mit einem niedrigen Anteil an Alkalioxiden. ECR-Glasfasern weisen hohe Säurebeständigkeit und gute mechanische und elektrische Eigenschaften auf.

S-Glas (S = Strength) ist ein Magnesium-Aluminium-Silikatglas. Es wurde als Spezialglas für hohe mechanische Anforderungen, insbesondere bei erhöhter Temperatur, entwickelt und enthält mehr als 10 Mol% Al₂O₃.

EP 2 703 436 A1 beschreibt Polyamid-Formmassen, die neben partikulären Füllstoffen hochfeste Glasfasern enthalten, die im Wesentlichen aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Magnesiumoxid aufgebaut sind. Bevorzugte Glasfasern enthalten wenigstens 5 Gew.-% Magnesiumoxid und höchstens 10 Gew.-% Calciumoxid.

EP 3 130 663 A1 betrifft verstärkte, insbesondere langglasfaserverstärkte Polyamide, die eine gute Mechanik und bessere Schwindung bei der Verarbeitung aufweisen. Die Polyamide enthalten spezielle Glasfasern aus 57,5 bis 59,5 Gew.-% SiO₂, 17 bis 20 Gew.-% Al₂O₃, 11 bis 13,5 Gew.-% CaO und 8,5 bis 12,5 Gew.-% MgO.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von thermoplastische Polyamide enthaltenden thermoplastischen Formmassen, die bei gleichzeitig hoher Steifigkeit und Festigkeit eine erhöhte Bindenahtfestigkeit aufweisen. Ferner sollen die thermoplastischen Formmassen eine geringe Dichte aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist zudem die Bereitstellung eines Additivs, das eine Erhöhung der Bindenahtfestigkeit und vorzugsweise gleichzeitig eine Verringerung der Dichte von Formkörpern aus thermoplastische Polyamide enthaltenden thermoplastischen Formmassen erlaubt, wobei die Formmassen zusätzlich mindestens ein Elastomer enthalten.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Glasfasern, welche eine Zugfestigkeit gemäß DIN ISO 527-5 von 86,0 bis 92,0 GPa, ein Zug-E-Modul gemäß DIN ISO 527-5 von 2600 bis 3200 MPa und einen Erweichungspunkt gemäß DIN ISO 7884-1 von 900 bis 950 °C aufweisen, vorzugsweise durch Verwendung von Glasfasern der folgenden Zusammensetzung

- B1) 55,5 bis 62,0 Gew.-% SiO_2 ,
- B2) 14,0 bis 18,0 Gew.-% Al_2O_3 ,
- B3) 11,0 bis 16,0 Gew.-% CaO ,
- B4) 6,0 bis 10,0 Gew.-% MgO ,
- B5) 0 bis 4,0 Gew.-% weiterer Oxide,

wobei die Summe der Anteile aus B3) CaO und B4) MgO zwischen 17,0 und 24,0 Gew.-% liegt und die Summe der Gewichtsprocente B1) bis B5) 100 Gew.-% beträgt, zur Erhöhung der Bindenahtfestigkeit von Formkörpern aus thermoplastische Polyamide enthaltenden Formmassen.

Die Glasfasern weisen eine Zugfestigkeit gemäß DIN ISO 527-5 von 86,0 bis 92,0 GPa, ein Zug-E-Modul gemäß DIN ISO 527-5 von 2600 bis 3200 MPa und einen Erweichungspunkt gemäß DIN ISO 7884-1 von 900 bis 950 °C auf.

Die Normen beziehen sich auf die 2019 gültige Fassung.

Die Aufgabe wird zudem gelöst durch eine thermoplastische Formmasse, enthaltend

- a) 30,0 bis 90,0 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids als Komponente A),
- b) 10,0 bis 70,0 Gew.-% Glasfasern, die eine Zugfestigkeit gemäß DIN ISO 527-5 von 86,0 bis 92,0 GPa, ein Zug-E-Modul gemäß DIN ISO 527-5 von 2600 bis 3200 MPa und einen Erweichungspunkt gemäß DIN ISO 7884-1 von 900 bis 950 °C aufweisen, vorzugsweise der folgenden Zusammensetzung
 - B1) 55,5 bis 62,0 Gew.-% SiO_2 ,
 - B2) 14,0 bis 18,0 Gew.-% Al_2O_3 ,
 - B3) 11,0 bis 16,0 Gew.-% CaO ,
 - B4) 6,0 bis 10,0 Gew.-% MgO ,
 - B5) 0 bis 4,0 Gew.-% weiterer Oxide,wobei die Summe der Anteile aus B3) CaO und B4) MgO zwischen 17,0 und 24,0 Gew.-% liegt und die Summe der Gewichtsprocente B1) bis B5) 100 Gew.-% beträgt, als Komponente B),
- c) 0 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines Wärmestabilisators als Komponente C),

d) 0 bis 30,0 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel als Komponente D), wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis D) 100 Gew.-% ergibt.

5 Die Aufgabe wird ferner gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen thermoplastischen Formmasse durch Vermischen der Komponenten A), B) und gegebenenfalls C) und D).

Die Aufgabe wird zudem gelöst durch Verwendung der thermoplastischen Formmassen durch Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, durch die entsprechenden Fasern, Folien oder Formkörper und durch Verfahren zu ihrer Herstellung. Bevorzugt sind Formkörper.

10

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass der Einsatz spezieller Glasfasern der vorstehenden Zusammensetzung zu einer Erhöhung der Bindahtfestigkeit von Polyamidformmassen führt, insbesondere im Vergleich zum Einsatz von Glasfasern anderer Glassorten, wie ECR-Glasfasern. Zudem wurde erfindungsgemäß gefunden, dass die erhöhte Bindahtfestigkeit bereits bei verringerten Einsatzmengen der Glasfasern auftritt, so dass die Dichte der Formmassen durch verringerten Faseranteil signifikant sinkt. Durch Einsatz der speziellen Glasfasern kann damit eine Erhöhung der Bindahtfestigkeit mit einer Verringerung der Dichte und einer Verminderung der Einsatzmengen kombiniert werden.

15

20 Die Bindahtfestigkeit ist ein spezielles Kriterium bei durch Spritzgießen hergestellten Formkörpern, wobei beim Spritzgießen mindestens zwei Fließfronten der geschmolzenen Polyamid-Zusammensetzung aufeinandertreffen und mindestens eine Bindaht ausbilden.

Unter dem Begriff „Bindaht“ wird erfindungsgemäß eine dynamische Bindaht verstanden, wie sie eingangs beschrieben ist. Der Begriff „Bindaht“ kann auch durch „Fließlinie“ oder „Schweißlinie“ ersetzt sein. Wesentlich ist, dass die Bindaht durch das Spritzgießen der Polyamid-Zusammensetzung erhalten wird. Die Bindahten sind häufig die Schwachstellen des spritzgegossenen Formkörpers. Insbesondere bei einem zu schnellen Erkalten der Polyamid-Zusammensetzung an der Formwand des Spritzgusswerkzeugs kann sich der zusammenfließende Massestrom nicht mehr optimal verbinden. Es kommt zur Ausbildung von Bindahten oder auch von kleinen Kerben, die dann eine Schwachstelle im Spritzgussteil darstellen. Bei einer mechanischen Belastung kommt es häufig zu einem Bruch entlang der Bindaht/Fließnaht, oder ein Bruch beginnt in diesem Bereich. Daher ist die Bindahtfestigkeit wichtig für die Festigkeit des spritzgegossenen Formkörpers insgesamt.

30

35 Die Komponenten der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen werden nachstehend näher erläutert.

Komponente A)

Als Komponente A) enthalten die thermoplastischen Formmassen 30,0 bis 90,0 Gew.-%, bevorzugt 40,0 bis 85,0 Gew.-%, vorzugsweise 50,0 bis 80,0 Gew.-%, insbesondere 60,0 bis 74,9 Gew.-%, mindestens eines thermoplastischen Polyamids.

Bei Mitverwendung der Komponente C) verringert sich die maximal mögliche Menge um die minimale Einsatzmenge der Komponente C), so dass die Summe aller Gewichtsanteile 100 Gew.-% ergibt. So ergeben sich beim Einsatz der Komponente C) (Wärmestabilisator) Bereiche von 30,0 bis 89,99 Gew.-%, bevorzugt 40,0 bis 84,98 Gew.-%, insbesondere 50,0 bis 79,95 Gew.-%, speziell 60,0 bis 74,90 Gew.-%.

Die Polyamide der erfindungsgemäßen Formmassen weisen im Allgemeinen eine Viskositätszahl von 90 bis 210, vorzugsweise 110 bis 160 ml/g auf, bestimmt in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in 96,0 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25 °C gemäß ISO 307.

Halbkristalline oder amorphe Harze mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von mindestens 5.000, wie sie z. B. in den amerikanischen Patentschriften 2,071,250, 2,071,251, 2,130,523, 2,130,948, 2,241,322, 2,312,966, 2,512,606 und 3,393,210 beschrieben werden, sind bevorzugt.

Beispiele hierfür sind Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Polycaprolactam, Polycapryllactam und Polyaurinlactam sowie Polyamide, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden.

Als Dicarbonsäuren sind Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 10, Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren einsetzbar. Hier seien nur Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und Terephthal- und/oder Isophthalsäure als Säuren genannt.

Als Diamine eignen sich besonders Alkandiamine mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 9, Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-amino-cyclohexyl)methan, 2,2-Di-(4-aminophenyl)-propan, 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan oder 1,5-Diamino-2-methyl-pentan.

Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid und Polycaprolactam sowie Copolyamide 6/66, insbesondere mit einem Anteil von 5 bis 95,0 Gew.-% an Caprolactam-Einheiten.

Weiterhin geeignete Polyamide sind erhältlich aus ω -Aminoalkylnitrilen wie beispielsweise Aminocapronitril (PA 6) und Adipodinitril mit Hexamethyldiamin (PA 66) durch so genannte Direktpolymerisation in Anwesenheit von Wasser, wie beispielsweise in der DE-A-10313681, EP-A-1 198 491 und EP 9 220 65 beschrieben.

Außerdem seien auch noch Polyamide erwähnt, die z. B. durch Kondensation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid 4,6). Herstellungsverfahren für Polyamide dieser Struktur sind z. B. in den EP-A-38 094, EP-A-38 582 und EP-A-039 524 beschrieben.

5

Weiterhin sind Polyamide, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Monomeren erhältlich sind, oder Mischungen mehrerer Polyamide geeignet, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

10 Geeignete Polyamide haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von weniger als 265 °C.

Die nachfolgende nicht abschließende Aufstellung enthält die genannten, sowie weitere Polyamide im Sinne der Erfindung und die enthaltenen Monomeren.

15 AB-Polymere:

PA 4	Pyrrolidon
PA 6	ϵ -Caprolactam
PA 7	Ethanolactam
PA 8	Capryllactam
20 PA 9	9-Aminopelargonsäure
PA 11	11-Aminoundecansäure
PA 12	Laurinlactam

AA/BB-Polymere:

25 PA 46	Tetramethyldiamin, Adipinsäure
PA 66	Hexamethyldiamin, Adipinsäure
PA 69	Hexamethyldiamin, Azelainsäure
PA 610	Hexamethyldiamin, Sebacinsäure
PA 612	Hexamethyldiamin, Decandicarbonsäure
30 PA 613	Hexamethyldiamin, Undecandicarbonsäure
PA 1212	1,12-Dodecandiamin, Decandicarbonsäure
PA 1313	1,13-Diaminotridecan, Undecandicarbonsäure
PA 6T	Hexamethyldiamin, Terephthalsäure
PA MXD6	m-Xylyldiamin, Adipinsäure
35 PA 9T	Nonamethyldiamin, Terephthalsäure

AA/BB-Polymere:

PA 6I	Hexamethyldiamin, Isophthalsäure
PA 6-3-T	Trimethylhexamethyldiamin, Terephthalsäure
40 PA 6/6T	(siehe PA 6 und PA 6T)
PA 6/66	(siehe PA 6 und PA 66)
PA 6/12	(siehe PA 6 und PA 12)
PA 66/6/610	(siehe PA 66, PA 6 und PA 610)

	PA 6I/6T	(siehe PA 6I und PA 6T)
	PAPACM 12	Diaminodicyclohexylmethan, Laurinlactam
	PA 6I/6T/PACMT	wie PA 6I/6T + Diaminodicyclohexylmethan, Terephthalsäure
	PA 6T/6I/MACMT	wie PA 6I/6T + Dimethyldiaminodicyclohexylmethan, Terephthalsäure
5	PA 6T/6I/MXDT	wie PA 6I/6T + m-Xylylendiamin, Terephthalsäure
	PA 12/MACMI	Laurinlactam, Dimethyldiaminodicyclohexylmethan, Isophthalsäure
	PA 12/MACMT	Laurinlactam, Dimethyldiaminodicyclohexylmethan, Terephthalsäure
	PA PDA-T	Phenylendiamin, Terephthalsäure
	PA 6T/6I	(siehe PA 6T und PA 6I)
10	PA 6T/66	(siehe PA 6T und PA 66)

Komponente A) ist gegebenenfalls ein Blend aus mindestens einem aliphatischen Polyamid und mindestens einem teilaromatischen oder aromatischen Polyamid.

- 15 Dabei werden beispielsweise erfindungsgemäß als Komponente A) Mischungen eingesetzt, die Polyamid-6 und Polyamid-6.6 und gegebenenfalls zusätzlich Polyamid-6I/6T enthalten. Dabei wird bevorzugt mit einer Hauptmenge an Polyamid-6.6 gearbeitet. Die Menge an Polyamid-6 beträgt vorzugsweise 5,0 bis 50,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 10,0 bis 30,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Polyamid-6.6. Bei der Mitverwendung von Polyamid-6I/6T beträgt dessen Anteil vorzugsweise 10,0 bis 25,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Polyamid-6.6.

Neben oder anstelle von Polyamid-6I/6T können auch Polyamid-6I oder Polyamid-6T oder Gemische davon eingesetzt werden.

- 25 Insbesondere werden erfindungsgemäß Polyamid-6, Polyamid-66 und Copolymere oder Mischungen davon eingesetzt. Bevorzugt besitzt das Polyamid-6 oder Polyamid-66 eine Viskositätszahl im Bereich von 80 bis 180 ml/g, insbesondere 85 bis 160 ml/g, insbesondere 90 bis 140 ml/g, bestimmt in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25 °C gemäß ISO 307.

- 30 Ein geeignetes Polyamid-66 besitzt bevorzugt eine Viskositätszahl im Bereich von 110 bis 170 ml/g, besonders bevorzugt 130 bis 160 ml/g.

- 35 Für geeignete teilkristalline und amorphe Polyamide kann ferner auf DE 10 2005 049 297 verwiesen werden. Sie weisen eine Viskositätszahl von 90 bis 210, vorzugsweise 110 bis 160 ml/g auf, bestimmt in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25 °C gemäß ISO 307.

- 40 Im Polyamid-6 oder Polyamid-66 können 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, durch teilaromatische Polyamide ersetzt sein. Besonders bevorzugt werden keine teilaromatischen Polyamide mitverwendet.

Bevorzugt ist das thermoplastische Polyamid ausgewählt aus Polyamid-6, Polyamid-66, Polyamid-6.10, Polyamid-6T/6I, Polyamid-6T/6, Polyamid-6T/66 und Copolymeren oder Mischungen davon.

5 Komponente B)

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10,0 bis 70,0, vorzugsweise 15,0 bis 55,0 und insbesondere 20,0 bis 40,0 Gew.-%, speziell 25,0 bis 35,0 Gew.-% Glasfasern, die eine Zugfestigkeit gemäß DIN ISO 527-5 von 86,0 bis 92,0 GPa, ein Zug-E-Modul gemäß DIN ISO 527-5 von 2600 bis 3200 MPa und einen Erweichungspunkt gemäß DIN ISO 7884-1 von 900 bis 950 °C aufweisen, vorzugsweise mit der folgenden Zusammensetzung

B1) 55,5 bis 62,0 Gew.-% SiO_2 ,

B2) 14,0 bis 18,0 Gew.-% Al_2O_3 ,

B3) 11,0 bis 16,0 Gew.-% CaO ,

B4) 6,0 bis 10,0 Gew.-% MgO ,

B5) 0 bis 4,0 Gew.-% weiterer Oxide,

wobei die Summe der Anteile aus B3) CaO und B4) MgO zwischen 17,0 und 24,0 Gew.-% liegt und die Summe der Gewichtsprozentanteile B1) bis B5) 100 Gew.-% beträgt.

Unter weiteren Oxiden B5) sollen Oxide der Elemente Li, Zn, Mn, Le, V, Ti, Be, Sn, Ba, Zr, Sr, Fe, B, Na, K oder deren Mischungen verstanden werden.

Beispielsweise können die Glasfasern bis zu 1, vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-% Li_2O und/oder TiO_2 enthalten.

Fe_2O_3 und/oder B_2O_3 können, sofern sie vorliegen, in Mengen von 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-% enthalten sein.

Oxide der Elemente Zn, Mn, Le, V, Be, Sn, Ba, Zr, Sn können, sofern sie vorliegen, erfindungsgemäß jeweils in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 1,5 Gew.-% enthalten sein.

Geeignete Mengen für Na_2O und/oder K_2O betragen, sofern sie vorliegen, mindestens 0,2 Gew.-%, bevorzugt 0,3 Gew.-% bis 4 Gew.-%.

Wesentliche bevorzugte Gesichtspunkte der erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzung sind:

a) das Verhältnis MgO (B4): Al_2O_3 (B2) beträgt vorzugsweise mindestens 1,4 bis maximal 3,0 insbesondere von 1,5 bis 2,8,

b) das Verhältnis MgO (B4): CaO (B3) beträgt vorzugsweise 1,4 bis 2,7 insbesondere von 1,2 bis 2,6.

Die Summen von MgO + CaO und MgO + Al₂O₃ sind insbesondere auf folgende Bereiche beschränkt:

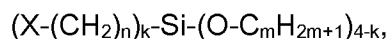
- a) 17,0 < MgO + CaO < 24,0 Gew.-%, insbesondere 18,0 < MgO + CaO < 23,0 Gew.-%, und
b) 20,0 < MgO + Al₂O₃ < 26,0 Gew.-%, insbesondere 21,0 < MgO + Al₂O₃ < 25,0 Gew.-%.

5

Die Herstellung der Glasfasern B) ist in allgemeiner Form der WO 2013/156477 und EP 3 130 633 A1 zu entnehmen. Für weitere Einzelheiten sei expressis verbis auf diese Schrift verwiesen.

- 10 Bevorzugt werden Glasfasern B) eingesetzt, welche eine Faserlänge von 2 bis 20 mm insbesondere von 3 bis 10 mm aufweisen und/oder ein L/D-Verhältnis von 200 bis 2000, vorzugsweise von 200 bis 800, haben.

- 15 Die Glasfasern B) können zur besseren Verträglichkeit mit den Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein. Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 20 X: $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$,
n: eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4,
m: eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2,
k: eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1.

- 25 Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

- 30 Die Silanverbindungen werden im Allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,025 bis 1,0 und insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-% (bezogen auf B)) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Andere geeignete Beschichtungsmittel (auch Schlichte genannt) basieren auf Isocyanaten, Phenolharzen oder Acrylsäurederivaten.

35

Die erfindungsgemäßen Polyamid-Formmassen können durch die bekannten Verfahren zur Herstellung von langfaserverstärktem Stäbchengranulat hergestellt werden, insbesondere durch Pultrusionsverfahren, bei denen der endlose Faserstrang (Roving) mit der Polymerschmelze vollständig durchtränkt und anschließend abgekühlt und geschnitten wird. Das auf diese Art und
40 Weise erhaltene langfaserverstärkte Stäbchengranulat, das bevorzugt eine Granulatlänge von 3

bis 25 mm, insbesondere von 4 bis 12 mm, aufweist, kann mit den üblichen Verarbeitungsverfahren, wie z. B. Spritzgießen oder Pressen, zu Formteilen weiterverarbeitet werden.

Komponente C)

5

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 0 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0 bis 0,3 Gew.-% mindestens eines Wärmestabilisators. Bei Vorliegen eines Wärmestabilisators betragen die Mengen 0,01 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,05 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-%.

10

Bei Mitverwendung der Komponente C) vermindert sich die Obergrenze der Komponente A) entsprechend. Beispielsweise beträgt bei einer Mindestmenge von 0,01 Gew.-% der Komponente C) die Obergrenze der Menge der Komponente A) 89,99 Gew.-%.

15

Erfindungsgemäß können beliebige geeignete einzelne Wärmestabilisatoren oder Mischungen aus zwei oder mehr Wärmestabilisatoren eingesetzt werden.

Bevorzugt sind die Wärmestabilisatoren ausgewählt unter Kupferverbindungen, sekundären aromatischen Aminen, sterisch gehinderten Phenolen, Phosphiten, Phosphoniten und Mischungen davon.

20

Sofern eine Kupferverbindung verwendet wird, beträgt vorzugsweise die Menge an Kupfer 0,003 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 0,3 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

25

Sofern Stabilisatoren auf Basis sekundärer aromatischer Amine verwendet werden, beträgt die Menge an diesen Stabilisatoren vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

30

Sofern Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Phenole verwendet werden, beträgt die Menge an diesen Stabilisatoren vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

35

Sofern Stabilisatoren auf Basis von Phosphiten und/oder Phosphoniten verwendet werden, beträgt die Menge an diesen Stabilisatoren vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der der Zusammensetzung.

40

Geeignete Verbindungen C) des ein- oder zweiwertigen Kupfers sind 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.

- 5 Die Kupferverbindungen sind handelsüblich bzw. ihre Herstellung ist dem Fachmann bekannt. Die Kupferverbindung kann als solche oder in Form von Konzentraten eingesetzt werden. Unter Konzentrat ist dabei ein Polymer, vorzugsweise von gleicher chemischer Natur wie die Komponente A), zu verstehen, welches das Kupfersalz in hoher Konzentration enthält. Der Einsatz von Konzentraten ist ein übliches Verfahren und wird besonders häufig dann angewandt, wenn sehr
- 10 geringe Mengen eines Einsatzstoffes zu dosieren sind. Vorteilhafterweise werden die Kupferverbindungen in Kombination mit weiteren Metallhalogeniden, insbesondere Alkalihalogeniden, wie NaI, KI, NaBr, KBr, eingesetzt, wobei das molare Verhältnis von Metallhalogenid zu Kupferhalogenid 0,5 bis 20, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 3 bis 7, beträgt.

- 15 Besonders bevorzugte Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Stabilisatoren auf Basis sekundärer aromatischer Amine sind Addukte aus Phenylendiamin mit Aceton (Naugard® A), Addukte aus Phenylendiamin mit Linolensäure, 4,4'-Bis(α,α-dimethylbenzyl)diphenylamin (Naugard® 445), N,N'-Dinaphthyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylendiamin oder Mischungen von zwei oder mehreren davon.

- 20 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'-Thioethylbis-(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
- 25 oder mehreren dieser Stabilisatoren.

- Bevorzugte Phosphite und Phosphonite sind Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphit, Phenylalkylphosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylphentaerythritoldiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Diisodecylloxypentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4,6-tris-(tert-butylphenyl))pentaerythritoldiphosphit, Tristearylsorbitoltriphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit,
- 35 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]phenylphosphit und Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Hostanox® PAR24: Handels-
- 40 produkt der Firma BASF SE).

Eine bevorzugte Ausführungsform des Wärmestabilisators besteht in der Kombination von organischen Hitzestabilisatoren (insbesondere Hostanox PAR 24 und Irganox 1010), einem Bi-

sphenol A basiertem Epoxid (insbesondere Epikote 1001) und einer Kupferstabilisierung auf Basis von CuI und KI. Eine kommerziell erhältliche Stabilisatormischung, bestehend aus organischen Stabilisatoren und Epoxiden, ist beispielsweise Irgatec® NC66 von BASF SE. Insbesondere bevorzugt wird eine Wärmestabilisierung ausschließlich auf Basis von CuI und KI. Neben dem Zusatz von Kupfer oder Kupferverbindungen ist die Verwendung weiterer Übergangsmetallverbindungen, insbesondere Metallsalze oder Metalloxide der Gruppe VB, VIB, VIIB oder VIIIB des Periodensystems, möglich oder alternativ auch ausgeschlossen. Darüber hinaus können der erfindungsgemäßen Formmasse bevorzugt keine Übergangsmetalle der Gruppe VB, VIB, VIIB oder VIIIB des Periodensystems, wie z. B. Eisen- oder Stahlpulver, zugesetzt werden, oder nicht. Auch Irganox® 1098 (N,N'-Hexan-1,6-diylbis[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamid]) kann bevorzugt als Wärmestabilisator eingesetzt werden.

Komponente D)

Als Komponente D) enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 0 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20,0 Gew.-%, insbesondere 0 bis 10,0 Gew.-%, speziell 0 bis 5,0 Gew.-%, weiterer Zusatzstoffe. Bei der Mitverwendung derartiger Zusatzstoffe beträgt die Mindestmenge 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,8 Gew.-%.

Bei Mitverwendung der Komponente D) vermindert sich die Obergrenze der Komponente A) entsprechend. Bei einer Mindestmenge von 0,1 Gew.-% der Komponente D) beträgt so beispielsweise die Obergrenze der Menge der Komponente A) 88,9 Gew.-%.

Als weitere Zusatzstoffe kommen von Komponente B) verschiedene Glasfasern, von Glasfasern verschiedene Füll- und Verstärkungsstoffe, von Komponente A) verschiedene thermoplastische Polymere oder weitere Additive in Betracht.

Als Komponente D) können die thermoplastischen Formmassen 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt, 0 bis 5 Gew.-%, von Komponente B) verschiedene Glasfasern enthalten.

Speziell werden Schnittglasfasern eingesetzt. Insbesondere umfasst die Komponente D) Glasfasern, wobei bevorzugt Kurzfasern eingesetzt werden. Diese weisen vorzugsweise eine Länge im Bereich von 2 bis 50 mm und einem Durchmesser von 5 bis 40 µm auf. Alternativ können Endlosfasern (Rovings) eingesetzt werden. Geeignet sind Fasern mit kreisförmiger und/oder nicht-kreisförmiger Querschnittsfläche, wobei im letzteren Fall das Abmessungsverhältnis von der Hauptquerschnittsachse zur Nebenquerschnittsachse insbesondere > 2 ist, bevorzugt im Bereich von 2 bis 8 und besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 5 liegt.

In einer speziellen Ausführung umfasst die Komponente D) sogenannte „flache Glasfasern“. Diese weisen speziell eine ovale oder elliptische oder eine mit Einschnürung(en) versehene elliptische (sog. „Kokon“- oder „cocoon“-Faser) oder rechteckige oder nahezu rechteckige Querschnittsfläche auf. Dabei werden Glasfasern mit nicht-kreisförmiger Querschnittsfläche und

einem Abmessungsverhältnis von der Hauptquerschnittsachse zur Nebenquerschnittsachse von mehr als 2, bevorzugt von 2 bis 8, insbesondere von 3 bis 5, bevorzugt eingesetzt.

Zur Verstärkung der erfindungsgemäßen Formmassen können auch Mischungen von Glasfasern mit kreisförmigem und nicht-kreisförmigem Querschnitt verwendet werden. In einer speziellen Ausführung überwiegt der Anteil an flachen Glasfasern, wie oben definiert, d. h. sie machen mehr als 50 Gew.-% der Gesamtmasse der Fasern aus.

Wenn als Komponente D) Rovings von Glasfasern eingesetzt werden, weisen diese vorzugsweise einen Durchmesser von 10 bis 20 μm , bevorzugt von 12 bis 18 μm , auf. Dabei kann der Querschnitt der Glasfasern rund, oval, elliptisch, nahezu rechteckig oder rechteckig sein. Besonders bevorzugt werden sogenannte flache Glasfasern mit einem Verhältnis der Querschnittsachsen von 2 bis 5. Insbesondere werden E-Glasfasern verwendet. Es können aber auch alle anderen Glasfasersorten, wie z. B. A-, C-, D-, M-, S-, R-Glasfasern, oder beliebige Mischungen davon oder Mischungen mit E-Glasfasern eingesetzt werden.

Der Begriff „Füllstoff und Verstärkungsstoff“ (= mögliche Komponente D)) wird im Rahmen der Erfindung breit verstanden und umfasst partikuläre Füllstoffe, von Glasfasern verschiedene Faserstoffe und beliebige Übergangsformen. Partikuläre Füllstoffe können eine weite Bandbreite von Teilchengrößen aufweisen, die von staubförmigen bis grobkörnigen Partikeln reichen. Als Füllmaterial kommen organische oder anorganische Füll- und Verstärkungsstoffe in Frage. Beispielsweise können anorganische Füllstoffe, wie Kaolin, Kreide, Wollastonit, Talkum, Calciumcarbonat, Silikate, Titandioxid, Zinkoxid, Graphit, Glaspartikel, z. B. Glaskugeln, nanoskalige Füllstoffe, wie Kohlenstoff-Nanoröhren (carbon nanotubes), nanoskalige Schichtsilikate, nanoskaliges Aluminiumoxid (Al_2O_3), nanoskaliges Titandioxid (TiO_2), Graphen, dauerhaft magnetische bzw. magnetisierbare Metallverbindungen und/oder Legierungen, Schichtsilikate und nanoskaliges Siliciumdioxid (SiO_2), eingesetzt werden. Die Füllstoffe können auch oberflächenbehandelt sein.

Als Schichtsilikate können in den erfindungsgemäßen Formmassen z. B. Kaoline, Serpentine, Talkum, Glimmer, Vermiculite, Illite, Smectite, Montmorillonit, Hectorit, Doppelhydroxide oder Gemische davon eingesetzt werden. Die Schichtsilikate können oberflächenbehandelt oder unbehandelt sein.

Weiterhin können ein oder mehrere Faserstoffe zum Einsatz kommen. Diese sind vorzugsweise ausgewählt aus bekannten anorganischen Verstärkungsfasern, wie Borfasern, Kohlenstofffasern, Kieselsäurefasern, Keramikfasern und Basaltfasern; organischen Verstärkungsfasern, wie Aramidfasern, Polyesterfasern, Nylonfasern, Polyethylenfasern und Naturfasern, wie Holzfasern, Flachsfasern, Hanffasern und Sisalfasern.

Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Kohlenstofffasern, Aramidfasern, Borfasern, Metallfasern oder Kaliumtitanatfasern.

Vorzugsweise kommen keine von Komponente B) verschiedenen Glasfasern und auch keine sonstigen Füll- und Verstärkungsstoffe zum Einsatz.

Als Komponente D) können von Komponente A) verschiedene thermoplastische Polymere eingesetzt werden.

5

Die von Komponente A) verschiedenen thermoplastischen Polymere sind vorzugsweise ausgewählt unter

- Homo- oder Copolymeren, die in einpolymerisierter Form wenigstens ein Monomer enthalten, das ausgewählt ist unter C₂-C₁₀ Monoolefinen, wie beispielsweise Ethylen oder Propylen, 1,3-Butadien, 2-Chlor-1,3-Butadien, Vinylalkohol und dessen C₂-C₁₀-Alkylestern, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Acrylaten und Methacrylaten mit Alkoholkomponenten von verzweigten und unverzweigten C₁-C₁₀-Alkoholen, Vinylaromaten, wie beispielsweise Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, und Maleinsäureanhydrid,
 - Homo- und Copolymeren von Vinylacetalen,
 - Polyvinylestern,
 - Polycarbonaten (PC),
 - Polyestern, wie Polyalkylenterephthalaten, Polyhydroxyalkanoaten (PHA), Polybutylensuccinaten (PBS), Polybutylensuccinatadipaten (PBSA),
 - Polyethern,
 - Polyetherketonen,
 - thermoplastischen Polyurethanen (TPU),
 - Polysulfiden,
 - Polysulfonen,
 - Polyethersulfonen,
 - Cellulosealkylestern,
- und Mischungen davon.

- Zu nennen sind beispielsweise Polyacrylate mit gleichen oder verschiedenen Alkoholresten aus der Gruppe der C₄-C₈-Alkohole, besonders des Butanols, Hexanols, Octanols und 2-Ethylhexanols, Polymethylmethacrylat (PMMA), Methylmethacrylat-Butylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere (EPDM), Polystyrol (PS), Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN), Acrylnitril-Styrol-Acrylat (ASA), Styrol-Butadien-Methylmethacrylat-Copolymere (SBMMA), Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrol-Methacrylsäure-Copolymere (SMA), Polyoxymethylen (POM), Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylacetat (PVA), Polyvinylbutyral (PVB), Polycaprolacton (PCL), Polyhydroxybuttersäure (PHB), Polyhydroxyvaleriansäure (PHV), Polymilchsäure (PLA), Ethylcellulose (EC), Celluloseacetat (CA), Cellulosepropionat (CP) oder Cellulose-Acetat/Butyrat (CAB).

40

Bevorzugt handelt es sich bei dem in der erfindungsgemäßen Formmasse gegebenenfalls zusätzlich enthaltenen wenigstens einem thermoplastischen Polymer um Polyvinylchlorid (PVC),

Polyvinylbutyral (PVB), Homo- und Copolymere von Vinylacetat, Homo- und Copolymere von Styrol, Polyacrylate, thermoplastische Polyurethane (TPU) oder Polysulfide.

5 Als Komponente D) können die thermoplastischen Formmassen 1,0 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 20,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,0 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere 3,5 bis 7,0 Gew.-%, mindestens eines Elastomers enthalten.

Das Elastomer ist vorzugsweise ausgewählt aus

- 10 d1) Copolymeren von Ethylen mit mindestens einem Comonomer, ausgewählt aus C₃₋₁₂-Olefinen, C₁₋₁₂-Alkyl(meth)acrylaten, (Meth)acrylsäure, Maleinsäureanhydrid, als Komponente D1),
d2) Polyethylen oder Polypropylen als Komponente D2),
wobei Komponenten D1) und D2) auch zusätzlich mit Maleinsäureanhydrid gepropft sein können.

15 In Komponente D1) können ein oder mehrere unterschiedliche Comonomere vorliegen, vorzugsweise ein bis drei unterschiedliche Copolymere, besonders bevorzugt ein oder zwei unterschiedliche Comonomere. Die C₃₋₁₂-Olefine sind vorzugsweise endständige, lineare C₃₋₁₂-Olefine, besonders bevorzugt C₃₋₈-Olefine. Beispiele geeigneter Olefine sind Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen.

20 In den C₁₋₁₂-Alkyl(meth)acrylaten liegen C₁₋₁₂-Alkylreste, vorzugsweise C₂₋₆-Alkylreste, vor, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-Reste. Vorzugsweise handelt es sich um eine Alkylacrylate.

25 In den Copolymeren der Komponente D1) beträgt der Anteil der Ethylen-Grundbausteine vorzugsweise 1 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 98 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 84 bis 96 Gew.-%.

30 Für die Comonomere gelten die nachstehend bevorzugten Mengen:

C₃₋₁₂-Olefine: bevorzugt 99 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 10 Gew.-%,
C₁₋₁₂-Alkyl(meth)acrylate: bevorzugt 40 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 5 Gew.-%,
(Meth)acrylsäure: bevorzugt 40 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 5 Gew.-%,
Maleinsäureanhydrid: bevorzugt 3 bis 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 0,1 Gew.-%.

35 Die gesamte Menge an Comonomeren liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%.

40 Bei den Copolymeren der Komponente D1) kann es sich um statistische oder um Blockcopolymere handeln. Erstere bestehen aus einem kristallisierenden und damit physikalisch vernetzenden Hauptpolymer (Polyethylen), dessen Kristallisationsgrad durch ein zufällig entlang der Kette eingebautes Comonomer verringert ist, so dass die Kristallite in der fertigen Formmasse keinen

direkten Kontakt mehr haben. Sie wirken dann wie in herkömmlichen Elastomeren als isolierte Vernetzungspunkte.

In Blockcopolymeren sind die Hart- und Weichsegmente in einem Molekül scharf getrennt. Bei thermoplastischen Elastomeren entmischt sich unterhalb einer gewissen Temperatur das Material in eine kontinuierliche und eine diskontinuierliche Phase. Sobald Letztere ihre Glas-temperatur unterschreitet, wirkt sie wiederum als Vernetzungspunkt.

Das Copolymer der Komponente D1) kann auch zusätzlich mit Maleinsäureanhydrid gefropft sein. Dabei wird vorzugsweise das für die Pfropfung verwendete Maleinsäureanhydrid in einer Menge von 5 bis 0,005 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer der Komponente D1) eingesetzt. Vorzugsweise liegt im gefropften Copolymer der Komponente D1) der Maleinsäureanhydrid-Anteil im Bereich von 2 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das nichtgefropfte Copolymer der Komponente D1).

Komponente D1) weist vorzugsweise einen Schmelzflussindex-Wert (MVR) (190 °C/2,16 kg, nach ISO1133) von 0,1 bis 20 cm³/10 min auf, besonders bevorzugt wird 0,1 bis 15 cm³/10 min.

Alternativ oder zusätzlich zur Komponente D1) kann als Komponente D2) Polyethylen oder Polypropylen oder ein Gemisch aus beiden eingesetzt werden. Auch diese Komponente D2) kann zusätzlich mit Maleinsäureanhydrid gefropft sein, wobei der Anteil an Maleinsäureanhydrid, bezogen auf das Polyolefin, 5 bis 0,005 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 0,1 Gew.-%, beträgt.

Komponente D2) weist vorzugsweise einen MVR-Wert (190 °C/2,16 kg, nach ISO1133) von 0,1 bis 20 cm³/10 min auf, besonders bevorzugt wird 0,1 bis 15 cm³/10 min.

Der Begriff „Elastomer“ beschreibt die Komponenten D1) und D2), die gegebenenfalls mit Maleinsäureanhydrid gefropft sein können. Es kann sich vorzugsweise um thermoplastische Elastomere (TPE) handeln. TPE verhalten sich bei Raumtemperatur vergleichbar den klassischen Elastomeren, lassen sich jedoch unter Wärmezufuhr plastisch verformen und zeigen somit ein thermoplastisches Verhalten.

Es können erfindungsgemäß auch Mischungen der Komponenten D1) und D2) eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich insbesondere um Elastomer-Legierungen (Polyblends).

Die thermoplastischen Elastomere sind meist Copolymere, die aus einer „weichen“ Elastomer-Komponente und einer „harten“ thermoplastischen Komponente bestehen. Ihre Eigenschaften liegen damit zwischen denen von Elastomeren und Thermoplasten.

Polyolefin-Elastomere (POE) werden beispielsweise durch Unterverwendung von Metallocen-Katalysatoren polymerisiert, als Beispiele können Ethylen-Propylen-Elastomere (EPR oder EPDM) angeführt werden.

Die häufigsten Polyolefin-Elastomere sind Copolymere von Ethylen und Buten oder Ethylen und Octen.

- 5 Für eine weitere Beschreibung der als Komponente D) geeigneten Elastomere kann auf US 5,482,997, US 5,602,200, US 4,174,358 und WO 2005/014278 A1 verwiesen werden.

Beispiele geeigneter Elastomere sind beispielsweise von lyondellbasell unter den Bezeichnungen Lucalen® A2540D und Lucalen® A2700M erhältlich. Lucalen® A2540D ist ein Polyethylen mit niedriger Dichte, das n-Butylacrylat als Comonomer enthält. Es weist eine Dichte von 0,923 g/cm³ und eine Vicat-Erweichungstemperatur von 85 °C bei einem Butylacrylat-Anteil von 6,5 Gew.-% auf.

15 Lucalen® A2700M ist ein Polyethylen mit niedriger Dichte, das ebenfalls ein Butylacrylat-Comonomer enthält. Es weist eine Dichte von 0,924 g/cm³, eine Vicat-Erweichungstemperatur von 60 °C und eine Schmelztemperatur von 95 °C auf.

Das Polymerharz Exxelor™ VA 1801 von ExxonMobil ist ein semikristallines Ethylen-Copolymer, das mit Maleinsäureanhydrid durch Reaktivextrusion funktionalisiert ist und eine mittlere Viskosität aufweist. Das Polymerrückgrat ist vollständig gesättigt. Die Dichte beträgt 0,880 g/cm³ und der Anteil an Maleinsäureanhydrid liegt typischerweise im Bereich von 0,5 bis 1,0 Gew.-%.

Weitere geeignete Komponenten D) sind dem Fachmann bekannt.

25 Geeignete bevorzugte Additive D) sind Schmiermittel, aber auch Flammenschutzmittel, Lichtschutzmittel (UV-Stabilisatoren, UV-Absorber oder UV-Blocker), Farbstoffe und Nukleierungsmittel und gegebenenfalls auch metallische Pigmente, Metallfitter, metallbeschichtete Partikel, Antistatika, Leitfähigkeitsadditive, Entformungsmittel, optische Aufheller, Entschäumer etc.

30 Die erfindungsgemäßen Formmassen können 0 bis 20,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens eines Flammenschutzmittels als Additiv E) enthalten. Wenn die erfindungsgemäßen Formmassen mindestens ein Flammenschutzmittel enthalten, so vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Als Flammenschutzmittel kommen halogenhaltige und halogenfreie Flamm-

35 schutzmittel und deren Synergisten in Frage (siehe auch Gächter/Müller, 3. Ausgabe, 1989, Hanser Verlag, Kapitel 11). Bevorzugte halogenfreie Flammenschutzmittel sind roter Phosphor, Phosphinsäure- oder Diphosphinsäuresalze, und/oder stickstoffhaltige Flammenschutzmittel wie

40 Melamin, Melamincyanurat, Melaminsulfat, Melaminborat, Melaminoxalat, Melaminphosphat (prim., sec.) oder sec. Melaminpyrophosphat, Neopentylglycolborsäuremelamin, Guanidin und dem Fachmann bekannte Derivate davon, sowie polymeres Melaminphosphat (CAS Nr.: 56386-64-2 bzw. 218768-84-4 sowie EP-A-1 095 030), Ammoniumpolyphosphat, Trishydroxyethyliso-

cyanurat (gegebenenfalls auch Ammoniumpolyphosphat in Mischung mit Trishydroxyethylisocyanurat) (EP-A-058 456 7). Weitere N-haltige oder P-haltige Flammschutzmittel oder als Flammschutzmittel geeignete PN-Kondensate können der DE-A-10 2004 049 342 entnommen werden, ebenso die hierfür üblichen Synergisten wie Oxide oder Borate. Geeignete halogenhaltige Flammschutzmittel sind z. B. oligomere bromierte Polycarbonate (BC 52 Great Lakes) oder Polypentabrombenzylacrylate mit N größer 4 (FR 1025 Dead sea bromine), Umsetzungsprodukte aus Tetrabrom-bis-phenol-A mit Epoxiden, bromierte oligomere oder polymere Styrole, Dechloran, welche meist mit Antimonoxiden als Synergisten eingesetzt werden (für Einzelheiten und weitere Flammschutzmittel: siehe DE-A-10 2004 050 025).

10

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können 0 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, eines Schmiermittels enthalten.

15

Bevorzugt sind Al-, Alkali-, Erdalkalisalze oder Ester oder Amide von Fettsäuren mit 10 bis 44 C-Atomen, vorzugsweise mit 14 bis 44 C-Atomen. Die Metallionen sind vorzugsweise Erdalkali und Al, wobei Ca oder Mg besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Metallsalze sind Ca-Stearat und Ca-Montanat sowie Al-Stearat. Es können auch Mischungen verschiedener Salze eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

20

Die Carbonsäuren können ein- oder zweiwertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

25

Die aliphatischen Alkohole können ein- bis vierwertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

30

Die aliphatischen Amine können ein- bis dreiwertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetrastearat. Speziell bevorzugt ist Ethylenbisstearamid (EBS).

35

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

40

Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Polyamid-Zusammensetzungen Nigrosin enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse.

Nigrosin (Solvent Black 7 – CAS: 8005-02-5) ist ein tiefschwarzer organischer Farbstoff.

Nigrosin ist eine Mischung aus synthetischen schwarzen Farbmitteln und wird durch Erhitzen von Nitrobenzol, Anilin und Anilinhydrochlorid in der Gegenwart eines Eisen- oder Kupfer-Katalysators gewonnen. Nigrosine treten in verschiedenen Ausführungen auf (wasserlöslich, alkoholöslich und öllöslich). Ein typisches wasserlösliches Nigrosin ist Acid Black 2 (C.I. 50420), ein typisches alkohollösliches Nigrosin ist Solvent Black 5 (C.I. 50415), und ein typisches öllösliches Nigrosin ist Solvent Black 7 (C.I. 50415:1).

Nigrosin ist jedoch im Hinblick auf eine möglicherweise gesundheitsschädliche Wirkung nicht unbedenklich. So können z. B. herstellungsbedingt Reste von Anilin und Nitrobenzol im Produkt verbleiben, und es besteht die Gefahr der Entstehung von unerwünschten Zersetzungsprodukten bei der nachfolgenden Verarbeitung mittels Extrusionsverfahren oder Spritzgussverfahren oder Spinnverfahren.

Der Zusatz von Nigrosin in den erfindungsgemäßen Polyamid-Zusammensetzungen kann die Kristallisationsneigung der Polyamid-Zusammensetzung nochmals vermindern, da Nigrosin die Kristallisation stört. Der Zusatz führt somit zu einer langsameren Kristallisation bzw. zur Absenkung der Kristallisationstemperatur.

Es kann zudem vorteilhaft sein, Solvent Black 28 (CAS Nr. 12237-23-91) einzusetzen und gegebenenfalls mit wenigstens einem weiteren Farbmittel zu kombinieren. Die Komponente D) ist dann vorzugsweise ausgewählt unter von Nigrosin verschiedenen nicht nukleierenden Farbmitteln. Dazu zählen nicht nukleierende Farbstoffe, nicht nukleierende Pigmente und Mischungen davon. Beispiele für nicht nukleierende Farbstoffe sind Solvent Yellow 21 (im Handel als Oracet® Yellow 160 FA von der Firma BASF SE erhältlich) oder Solvent Blue 104 (im Handel als Solvaperm® Blue 2B von der Firma Clariant erhältlich). Beispiele für nicht nukleierende Pigmente sind Pigment Brown 24 (im Handel als Sicotan® Yellow K 2011 FG von der Firma BASF SE erhältlich). Auch kommen als Komponente D) geringe Mengen wenigstens eines Weißpigments in Frage. Geeignete Weißpigmente sind Titandioxid (Pigment White 6), Bariumsulfat (Pigment White 22), Zinksulfid (Pigment White 7) etc. In einer speziellen Ausführung enthält die erfindungsgemäße Formmasse als Komponente E) 0,001 bis 0,5 Gew.-% wenigstens eines Weißpigments. Beispielsweise kann die Formmasse 0,05 Gew.-% Titandioxid der Marke Kronos 2220 der Firma Kronos enthalten.

Die Art und Menge der Zugabe richtet sich nach dem Farbton, d. h. der gewünschten Nuance des Schwarztönen. Zum Beispiel kann mit Solvent Yellow 21 der Farbton des Schwarztönen im CIELAB-Farbenraum von beispielsweise $b^* = -1,0$ in Richtung $+b^*$, also in Richtung Gelb verschoben werden. Dem Fachmann ist diese Methode als Farbnuancierung bekannt. Die Messung erfolgt nach DIN 6174 „Farbmetrische Bestimmung von Farbmaßzahlen und Farbabständen im angenähert gleichförmigen CIELAB-Farbenraum“ bzw. der Nachfolgenorm.

Als Komponente D) kann auch Ruß mitverwendet werden. Beispielsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 0,05 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,07 bis 1 Gew.-%, vor-

zugsweise 0,1 bis 0,2 Gew.-% Ruß. Ruß (Carbon Black), auch als Industrieruß bezeichnet, ist eine Modifikation des Kohlenstoffs mit hohem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und besteht zu 80 bis 99,5 Gew.-% aus Kohlenstoff. Die spezifische Oberfläche von Industrieruß beträgt etwa 10 bis 1500 m²/g (BET). Der Ruß kann als Gasruß, Furnaceruß, Flammruß, Spaltruß oder Acetylenruß hergestellt sein. Der Korndurchmesser liegt im Bereich von 8 bis 500 nm, typischerweise 8 bis 110 nm. Ruß wird auch als Pigment Black 7 oder Lamp Black 6 bezeichnet. Farbrüße sind nanoteilige Ruße, die durch ihre Feinheit zunehmend den braunen Grundton üblicher Ruße verlieren.

- 5
- 10 Als Komponente D) kann auch zusätzlich zu Ruß und Nigrosin mindestens ein zusätzliches Farbmittel, ausgewählt aus Anthrachinon-Farbmitteln, Benzimidazoln-Farbmitteln und Perinon-Farbmitteln, eingesetzt werden. Dabei handelt es sich vorzugsweise bei den Farbmitteln um Farbstoffe, Pigmente oder deren Gemische.

- 15 Das Farbmittel wird erfindungsgemäß in einer Menge von 10 bis 1000 ppm, vorzugsweise 20 bis 500 ppm, insbesondere 50 bis 200 ppm eingesetzt, bezogen auf die gesamte Formmasse.

Die Herstellung der Polyamid-Formmassen erfolgt nach an sich bekannten Verfahren. Dazu zählt das Mischen der Komponenten in den entsprechenden Gewichtsanteilen.

20

Es ist auch möglich, Rezyklate der einzelnen Komponenten oder auch von Gemischen, insbesondere der Komponenten A) und B), einzusetzen.

- 25 Vorzugsweise geschieht das Mischen der Komponenten bei erhöhten Temperaturen durch gemeinsames Vermengen, Vermischen, Kneten, Extrudieren oder Verwalzen. Die Temperatur beim Mischen liegt vorzugsweise in einem Bereich von 220 °C bis 340 °C, besonders bevorzugt von 240 bis 320 °C und speziell von 250 bis 300 °C. Dem Fachmann sind die geeigneten Verfahren bekannt.

- 30 Formkörper

Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung Formkörper, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyamid-Formmassen hergestellt werden.

- 35 Die Polyamid-Formmassen können zur Herstellung von Formteilen mittels beliebiger geeigneter Verarbeitungstechniken verwendet werden. Geeignete Verarbeitungstechniken sind insbesondere Spritzgießen, Extrusion, Coextrusion, Tiefziehen oder jede andere bekannte Kunststoff-Formgebungsmethode. Diese und weitere Beispiele sind z. B. in „Einfärben von Kunststoffen“, VDI-Verlag, ISBN 3-18-404014-3, zu finden. Vorzugsweise werden die Formkörper mittels Doppelschneckenextruder hergestellt.
- 40

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen, wobei die Komponenten A), B) und gegebenenfalls C) und D) in den entspre-

chenden Mengen vermischt, bevorzugt durch Extrusion, werden. Bei diesem Verfahren können handelsübliche Zweiwellenextruder unterschiedlicher Größe (Wellendurchmesser) eingesetzt werden. Die Temperatur beträgt bei der Extrusion 200 bis 400 °C, bevorzugt 250 bis 350 °C, besonders bevorzugt 250 bis 320 °C.

5

Die aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellten Formkörper werden zur Herstellung von Innen- und Außenteilen, vorzugsweise mit tragender oder mechanischer Funktion, im Bereich Elektro, Möbel, Sport, Maschinenbau, Sanitär und Hygiene, Medizin, Energie- und Antriebstechnik, Automobil und anderer Transportmittel oder Gehäusematerial für Geräte und Apparate für die Telekommunikation, Unterhaltungselektronik, Haushaltsapparate, Maschinenbau, im Heizungsbereich oder für Befestigungsteile für Installationen oder für Behälter und Lüftungsteile aller Art eingesetzt.

10

15

Die Mechanik, insbesondere die Schlagzähigkeit der erfindungsgemäßen Formteile, ist deutlich höher, wobei gleichzeitig eine bessere Schwindung gegeben ist.

Verarbeitungsverfahren

20

Neben den üblichen Verarbeitungsverfahren, wie Extrusion oder Spritzguss, kommen auch folgende Verarbeitungsverfahren in Frage:

25

30

35

40

- CoBi-Injektion oder Montagespritzguss für Hybridteile, bei denen die erfindungsgemäße Polyester-Formmasse mit anderen kompatiblen oder inkompatiblen Werkstoffen, wie z. B. Thermoplasten, Duroplasten oder Elastomeren, kombiniert wird;
- Insert-Teile, wie z. B. Lagerstellen oder Gewindeeinsätze aus der erfindungsgemäßen Polyester-Formmasse, umspritzt mit anderen kompatiblen oder inkompatiblen Werkstoffen, wie z. B. Thermoplasten, Duroplasten oder Elastomeren;
- Outsert-Teile, wie Rahmen, Gehäuse oder Stützen aus der erfindungsgemäßen Polyamid-Formmasse, in welche Funktionselemente aus anderen kompatiblen oder inkompatiblen Werkstoffen, wie z. B. Thermoplasten, Duroplasten oder Elastomeren, eingespritzt werden;
- Hybridteile (Elemente aus der erfindungsgemäßen Polyamid-Formmasse kombiniert mit anderen kompatiblen oder inkompatiblen Werkstoffen, wie z. B. Thermoplasten, Duroplasten oder Elastomeren) hergestellt durch Verbundspritzguss, Spritzschweißen, Montagespritzguss, Ultraschall-, Reib- oder Laserschweißen, Kleben, Bördeln oder Nieten;
- Halbzeuge und Profile (z. B. hergestellt durch Extrusion, Pultrusion, Schichtung oder Lamination);
- Oberflächenbeschichtung, Kaschierungen, chemisches- oder physikalisches Metallisieren, Beflockung, wobei die erfindungsgemäße Polyamid-Formmasse das Substrat selbst oder der Substratträger oder bei Hybrid/Bi-Injektionsteilen ein definierter Substratbereich sein kann, welcher auch durch nachträgliche chemische (z. B. Ätzen) oder physikalische Behandlung (z. B. spanabhebend oder Laserabtrag) zur Oberfläche gebracht werden kann;
- Bedrucken, Transferdruck, 3D-Druck, Laserbeschriften.

Aus den erfindungsgemäß eingesetzten Polyamid-Zusammensetzungen werden bevorzugt durch Spritzgießen Formkörper hergestellt, wobei beim Spritzgießen mindestens zwei Fließfronten der geschmolzenen Polyamid-Zusammensetzung aufeinandertreffen und mindestens eine Bindenaht ausbilden.

5

Damit weisen die Formkörper mindestens eine Bindenaht auf, die aus dem Spritzgießprozess herrührt. Das Spritzgießen kann nach bekannten Verfahren erfolgen und ist beispielsweise beschrieben in „Einfärben von Kunststoffen“, VDI-Verlag, ISBN 3-18-404014-3.

- 10 Typischerweise werden beim Spritzgießen mindestens zwei Angusspunkte im Werkzeug vorgesehen, wodurch die mindestens zwei Fließfronten der geschmolzenen Polyamid-Zusammensetzung resultieren. Je nach Größe und Form des Formkörpers können auch deutlich mehr Anspritzpunkte vorgesehen sein. Die mindestens zwei Fließfronten können aus durch Umfließen eines Hohlraums oder Kerns in der Form entstehen.

15

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper können ein- oder mehrstückig sein. Bei einem mehrstückigen Aufbau sind die einzelnen Formkörper nachträglich miteinander zu verbinden, beispielsweise durch Verschweißen, wie Reibungsschweißen, Heißgasschweißen oder Laserdurchstrahlschweißen.

20

Die folgenden Beispiele dienen der Verdeutlichung der Erfindung, ohne sie in irgendeiner Weise zu beschränken.

Beispiele

25

Die folgenden Einsatzstoffe wurden verwendet:

- | | |
|-------------------------|--|
| Polyamid-6: | Ultrad® B27 der BASF SE, Schmelzpunkt: 220 °C, Viskositätszahl (0,5 % in 96 % H ₂ SO ₄): 150 ml/g, Amino-Endgruppen: 37 mmol/kg |
| ECR-Glasfaser: | Standard-E-Glas NEG ChopVantage 3610HP (Durchmesser: 10 µm) |
| 30 Hochfeste Glasfaser: | Zusammensetzung: SiO ₂ : 60,8 Gew.-%; Al ₂ O ₃ : 15,2 Gew.-%, MgO: 6,8 Gew.-%, CaO: 15,5 Gew.-%, Na ₂ O: 0,8 Gew.-%; behandelt mit für Anbindung an PA geeigneter Silanschlichte; Durchmesser: 10 µm |
| Stabilisator: | Irganox® 1098 von BASF SE (Wärmestabilisator) |
| Ruß: | Printex 60 von Orion Engineered Carbons GmbH |
| 35 Schmiermittel: | Ethylenbisstearamid (EBS) von Lonza Cologne GmbH |

- Die Formmassen wurden durch Vermischen der nachfolgend aufgeführten Inhaltsstoffe in einem Zweischnellenextruder ZE 25 A UTXi bei Temperaturen von 260 °C hergestellt. Die in der nachstehenden Tabelle 1 angegebenen Eigenschaften wurden nach den angegebenen Normen, gültig 2019, bestimmt. Die Anteile der Inhaltsstoffe sind in Gew.-% angegeben.

40

Das erhaltene Granulat wurde auf einer Spritzgussmaschine bei 290 °C Massetemperatur zu Standard-ISO-Hundeknochen verspritzt und sowohl visuell als auch messtechnisch beurteilt.

Die Herstellung der Standard-ISO-Hundeknochen einer Dicke von 4 mm und einer Länge von 150 mm erfolgte über an den Enden des Hundeknochens einander gegenüberliegende An-spritzpunkte, so dass das einfließende Polyamid von außen in die Mitte des Hundeknochens floss und sich in der Mitte des Formkörpers eine Bindenaht ausbildete.

5

Die Bindenahtfestigkeit wurde durch einen normierten Bruchspannungstest bestimmt. Die mechanischen Eigenschaften wurden gemäß DIN ISO 527 bzw. 179-2/1 eU bzw. 179-2/1 eAf in der 2019 gültigen Fassung bestimmt. Die in der Tabelle angegebenen Mengen sind Gew.-%.

10 Tabelle 1

Zusammensetzung				Ver- gleich 1	Bei- spiel 1	Ver- gleich 2	Bei- spiel 2	Ver- gleich 3	Bei- spiel 3
Polyamid-6				69,1	74,1	64,1	69,1	59,1	64,1
ECR-Glasfaser				30	0	35	0	40	0
Hochfeste Glasfaser				0	25	0	30	0	35
Stabilisator				0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Ruß				0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Schmiermittel				0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Einheit	DIN	ISO						
Produktmerkmale									
Dichte	g/cm ³	53479	1183	1,36	1,31	1,41	1,36	1,46	1,41
Mechanische Eigenschaften (trocken)									
Bruchspannung	MPa		527	174	175	187	192	198	205
Bruchdehnung	%		527	3,2	4,4	3,0	3,6	3,3	3,9
Charpy Schlag- zähigkeit	kJ/m ²		179-2/1eU	82	98	93	104	99	108
Charpy Kerb- schlagzähigkeit	kJ/m ²		179-2/1eAf	10,2	12,8	12,9	13,5	14,5	14,7
Bindenahtzugversuch (trocken)									
Bruchenergie	J		527	1,40	1,56	1,25	1,48	1,10	1,30

Patentansprüche

1. Verwendung von Glasfasern, welche eine Zugfestigkeit gemäß DIN ISO 527-5 von 86,0 bis 92,0 GPa, ein Zug-E-Modul gemäß DIN ISO 527-5 von 2600 bis 3200 MPa und einen Erweichungspunkt gemäß DIN ISO 7884-1 von 900 bis 950 °C aufweisen, zur Erhöhung der Bindenahtfestigkeit von Formkörpern aus thermoplastische Polyamide enthaltenden Formmassen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasfasern die folgende Zusammensetzung aufweisen:
 - B1) 55,5 bis 62,0 Gew.-% SiO₂,
 - B2) 14,0 bis 18,0 Gew.-% Al₂O₃,
 - B3) 11,0 bis 16,0 Gew.-% CaO,
 - B4) 6,0 bis 10,0 Gew.-% MgO,
 - B5) 0 bis 4,0 Gew.-% weiterer Oxide,
 wobei die Summe der Anteile aus B3) CaO und B4) MgO zwischen 17,0 und 24,0 Gew.-% liegt, und die Summe der Gewichtsprozent B1) bis B5) 100 Gew.-% beträgt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyamid ausgewählt ist aus Polyamid-6, Polyamid-66, Polyamid-6.10, Polyamid-6T/6I, Polyamid-6T/6, Polyamid-6T/66 und Copolymeren oder Mischungen davon.
4. Thermoplastische Formmasse, enthaltend
 - a) 30,0 bis 90,0 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids als Komponente A),
 - b) 10,0 bis 70,0 Gew.-% Glasfasern, welche eine Zugfestigkeit gemäß DIN ISO 527-5 von 86,0 bis 92,0 GPa, ein Zug-E-Modul gemäß DIN ISO 527-5 von 2600 bis 3200 MPa und einen Erweichungspunkt gemäß DIN ISO 7884-1 von 900 bis 950 °C aufweisen, als Komponente B),
 - c) 0 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines Wärmestabilisators als Komponente C),
 - d) 0 bis 30,0 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel als Komponente D),
 wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis D) 100 Gew.-% ergibt.
5. Formmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Komponente B) der folgenden Zusammensetzung eingesetzt wird
 - B1) 55,5 bis 62,0 Gew.-% SiO₂,
 - B2) 14,0 bis 18,0 Gew.-% Al₂O₃,
 - B3) 11,0 bis 16,0 Gew.-% CaO,
 - B4) 6,0 bis 10,0 Gew.-% MgO,
 - B5) 0 bis 4,0 Gew.-% weiterer Oxide,

25

wobei die Summe der Anteile aus B3) CaO und B4) MgO zwischen 17,0 und 24,0 Gew.-% liegt und die Summe der Gewichtsprozente B1) bis B5) 100 Gew.-% beträgt.

- 5 6. Formmasse nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente D) Ruß und Schmiermittel umfasst.
- 10 7. Formmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente C) in einer Menge von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1,0 Gew.-%, eingesetzt wird.
- 15 8. Thermoplastische Formmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B) ausgewählt ist aus Polyamid-6, Polyamid-66, Polyamid-6.10, Polyamid-6T/6I, Polyamid-6T/6, Polyamid-6T/66 und Copolymeren oder Mischungen davon.
- 20 9. Formmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B) in einer Menge von 15,0 bis 55,0 Gew.-%, bevorzugt von 20,0 bis 40,0 Gew.-%, vorzugsweise 25,0 bis 35,0 Gew.-%, eingesetzt wird.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Formmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 9 durch Vermischen der Komponenten A), B) und gegebenenfalls C) und D).
11. Verwendung der thermoplastischen Formmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 9 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
- 30 12. Fasern, Folien oder Formkörper aus einer thermoplastischen Formmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 9.
13. Verfahren zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern nach Anspruch 11 durch Extrusion, Spritzgießen oder Blasformen der thermoplastischen Formmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/054295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 3/04(2006.01)i; *C08K 3/14*(2006.01)i; *C08K 5/00*(2006.01)i; *C08K 5/09*(2006.01)i; *C08K 7/14*(2006.01)i;
C08K 3/16(2006.01)n; *C08K 3/22*(2006.01)n; *C08K 5/098*(2006.01)n; *C08K 5/13*(2006.01)n; *C08K 5/17*(2006.01)n;
C08K 5/51(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 3130633 A1 (BASF SE [DE]) 15 February 2017 (2017-02-15) cited in the application abstract; claim 1	1-13
Y	EP 2927263 A1 (EMS PATENT AG [CH]) 07 October 2015 (2015-10-07) abstract	1-13
Y	Anonymous. "Glasfaser Wiki - Einsatzgebiete der Glasfasern - R&G Wiki" 08 September 2017 (2017-09-08), Retrieved from the Internet: https://www.r-g.de/wiki/Glasfasern [retrieved on 2020-05-12] XP055694175 the whole document	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 2020

Date of mailing of the international search report

02 June 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Schütte, Maya

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/054295

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	N.N. "Faserverstärkungen aus Glasfaser" 26 March 2019 (2019-03-26), Retrieved from the Internet: https://www.lange-ritter.de/fileadmin/user_upload/Downloads/Produkte/Glasfaser/Faserverstaerkungen_Glasfaser_Allgemeines.pdf [retrieved on 2020-05-12] XP055694257 the whole document	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/054295

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	3130633	A1	15 February 2017	NONE			
EP	2927263	A1	07 October 2015	BR	102015007274	A2	15 December 2015
				CN	104974514	A	14 October 2015
				DK	2927263	T3	09 May 2016
				EP	2927263	A1	07 October 2015
				ES	2568054	T3	27 April 2016
				HU	E028013	T2	28 November 2016
				JP	6674195	B2	01 April 2020
				JP	2015196836	A	09 November 2015
				KR	20150114440	A	12 October 2015
				PL	2927263	T3	29 July 2016
				US	2015274935	A1	01 October 2015
				US	2018355151	A1	13 December 2018

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
T	N.N.: "Faserverstärkungen aus Glasfaser", 26. März 2019 (2019-03-26), XP055694257, Gefunden im Internet: URL: https://www.lange-ritter.de/fileadmin/user_upload/Downloads/Produkte/Glasfaser/Faserverstaerkungen_Glasfaser_Allgemeines.pdf [gefunden am 2020-05-12] das ganze Dokument -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/054295

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 3130633	A1	15-02-2017	KEINE

EP 2927263	A1	07-10-2015	BR 102015007274 A2 15-12-2015
		CN 104974514 A	14-10-2015
		DK 2927263 T3	09-05-2016
		EP 2927263 A1	07-10-2015
		ES 2568054 T3	27-04-2016
		HU E028013 T2	28-11-2016
		JP 6674195 B2	01-04-2020
		JP 2015196836 A	09-11-2015
		KR 20150114440 A	12-10-2015
		PL 2927263 T3	29-07-2016
		US 2015274935 A1	01-10-2015
		US 2018355151 A1	13-12-2018
