



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 697 38 284 T2 2008.09.18

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 821 037 B1

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C08L 77/00 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 38 284.2

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 401 629.7

(96) Europäischer Anmeldetag: 08.07.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 28.01.1998

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 14.11.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 18.09.2008

(30) Unionspriorität:  
**9609238** 23.07.1996 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE, CH, DE, ES, FI, FR, GB, IT, LI, NL, SE**

(73) Patentinhaber:  
**Arkema France, Colombes, FR**

(72) Erfinder:  
**Perret, Patrice, 27470 Serquigny, FR; Bouilloux, Alain, 27300 Bernay, FR**

(74) Vertreter:  
**derzeit kein Vertreter bestellt**

(54) Bezeichnung: **Schlagzähe Polyamidzusammensetzungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen auf Basis von schlagzähem Polyamid und insbesondere Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein Polyamid (A) und mindestens ein Copolymer (B) von Ethylen und mindestens einem ungesättigten Carbonsäureanhydrid (oder mindestens einer ungesättigten Carbonsäure), so daß der Schlagzähigkeit/Fließfähigkeit-Index von Zusammensetzungen mit 60 Teilen (A) pro 10 Teile (B) und Glasfasern über 0,9 liegt.

**[0002]** Der Schlagzähigkeit/Fließfähigkeit-Index (SF) ist definiert als das Verhältnis des Produkts (i) der IZOD-Kerbschlagzähigkeit bei 23°C und dem MFI (Melt Flow Index, Schmelzflußindex) der (A) und (B) enthaltenen Zusammensetzung zu dem Produkt (ii) der Schlagzähigkeit und des MFI der gleichen Zusammensetzung, aber ohne (B).

**[0003]** Dieser SF-Index ist durch eine Wahl der Anteile an (A) und (B) und der Anhydrid- oder Säuremenge in dem Copolymer (B) erhältlich, wie nachfolgend erläutert wird.

**[0004]** Die Verbesserung der Schlagzähigkeit von Polyamiden wird im allgemeinen durch Einarbeitung eines Schlagzähigkeitsmodifikators mit elastomerem Charakter und reaktiven Funktionen (Acrylsäure, Maleinsäure-anhydrid), die mit den funktionellen Gruppen der Polyamidmatrix reagieren können in dispergierter Phase erhalten. Diese Reaktivität ermöglicht die Gewährleistung einer feinen und homogenen Dispergierung des Elastomers und eine gute Haftung an der Kugelchen-Matrix-Grenzfläche, führt jedoch zu einer erheblichen Verringerung der Fließfähigkeit. Diese starke Änderung der Viskosität ist der Verwendung, insbesondere für feine oder große Spritzgußteile, abträglich.

**[0005]** Im Stand der Technik sind bereits schlagzähe Zusammensetzungen auf Polyamidbasis beschrieben worden.

**[0006]** In der EP 96264 werden Polyamide mit einer Viskosität zwischen 2,5 und 5 beschrieben, die mit Copolymeren von Ethylen, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylaten und ungesättigter Säure oder ungesättigtem Anhydrid verstärkt sind und 0,5 bis 8 Gew.-% Säure oder Anhydrid enthalten, wobei die Beispiele nur den Gehalt von 4% zeigen.

**[0007]** In der US 5,070,145 werden durch eine Mischung von (i) einem Polyethylen oder einem Ethylen/Alkyl(meth)acrylatcopolymer und (ii) einem Ethylen/Alkyl(meth)acrylat/Maleinsäureanhydrid-Copolymer verstärkte Polyamide beschrieben.

**[0008]** Die verwendeten Copolymeren enthalten 2,5 bis 3 Gew.-% Maleinsäureanhydrid.

**[0009]** In der US 4,174,358 werden verstärkte Polyamide beschrieben, die in Form einer Polyamidmatrix mit darin dispergierten Kugelchen mit einer Größe unter 1 µm und einem bestimmten Modul, der sich außerdem auf einen Bruchteil des Moduls des Polyamids belaufen muß, vorliegen. Es werden zahlreiche Verstärkungsmittel beschrieben, von denen einige Epoxidfunktionen aufweisen. Größtenteils handelt es sich um Polymere mit neutralisierten Säure- oder Anhydridfunktionen oder Mischungen auf Basis von EPDM.

**[0010]** In diesem gesamten Stand der Technik werden nur Verstärkungsmittel mit Säure- oder Säureanhydridfunktionen oder EPDMs mit Beispielen belegt, und die Viskosität der verstärkten Polyamide wird nirgends erwähnt. Aus den Vergleichsbeispielen der vorliegenden Erfindung wird ersichtlich werden, daß das Verhalten der Modifizierungsmittel des Standes der Technik nichts mit denjenigen der vorliegenden Erfindung zu tun hat.

**[0011]** In den Beispielen werden nur Prüfkörper mit kleinen Abmessungen (4 × 6 × 50 mm) zur Durchführung der Schlagzähigkeitsmessungen hergestellt.

**[0012]** Es ist klar, daß bei derartigen Abmessungen und unter Laborbedingungen die Viskosität unwichtig ist.

**[0013]** Vollkommen anders liegt der Fall für feine, größere oder kompliziert geformte Teile, die in technischem Arbeitstempo produziert werden müssen.

**[0014]** In der EP 186 790 werden Polyamid-6-Polymeren beschrieben, die zur Vermeidung einer erheblichen Verringerung der Fließfähigkeit mit Ethylen/n-Butylacrylat/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit weniger Anhydrid als nach dem Stand der Technik modifiziert sind. Die Beispiele zeigen Anhydridwerte von 0,22 oder 0,7

Gew.-% Maleinsäureanhydrid. Die Copolymermenge beträgt entweder 8,7 oder 25 Teile pro 100 Teile Polyamid (d. h. 8 oder 20 Gew.-%, bezogen auf das mit dem Copolymer modifizierte Polyamid).

**[0015]** Bei eigenen Forschungsarbeiten wurde nun gefunden, daß es Mengen des Copolymers (B) und Anhydrid- oder Säuregehalte des Copolymers (B) gibt, die vorteilhaftere SF-Werte ergeben.

**[0016]** Die Erfindung wird nun näher erläutert.

**[0017]** Unter Polyamid versteht man die Produkte der Kondensation von:

- einer oder mehreren Aminosäuren, wie Aminocapronsäure, Amino-7-heptansäure, Amino-11-undecansäure und Amino-12-dodecansäure, oder eines oder mehrerer Lactame, wie Caprolactam, Oenantholactam und Lauryllactam;
- einem oder mehreren Salzen oder Gemischen von Diaminen, wie Hexamethylendiamin, Dodecanmethylenediamin, Metaxylylendiamin, Bis-p-aminocyclohexylmethan und Trimethylhexamethylenediamin, mit Disäuren, wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure oder Gemischen von einigen dieser Monomere, was zu Copolyamiden führt.

**[0018]** So führt beispielsweise die Kondensation von Caprolactam und Lauryllactam zu PA-6/12. Die Erfindung betrifft vorteilhafterweise PA-6 (Polycaprolactam), PA-6,6 (Polyhexamethylenadipamid), PA-11 (Polyamidoundecansäure), PA-12 (Polylauryllactam) und PA-6/12. Sie eignet sich besonders gut für PA-6 und PA-6,6.

**[0019]** Das Copolymer (B) von Ethylen und einem ungesättigten Carbonsäureanhydrid oder einer ungesättigten Carbonsäure ist durch Copolymerisation mit Ethylen oder Aufpropfen auf Polyethylen erhältlich. Die Ppropfung kann in Lösungsmittelphase oder an dem schmelzflüssigen Polyethylen in Gegenwart eines Peroxids durchgeführt werden. Diese Ppropftechniken sind an sich bekannt. Was die Copolymerisation von Ethylen und einem ungesättigten Carbonsäureanhydrid oder einer ungesättigten Carbonsäure betrifft, so kann man die als Radikalpolymerisation bezeichneten Verfahren anwenden, bei denen in der Regel bei Drücken zwischen 200 und 2500 bar gearbeitet wird.

**[0020]** Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind diejenigen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure sowie deren Anhydride.

**[0021]** Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind diejenigen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure.

**[0022]** Besonders bevorzugte Monomere sind ungesättigte Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und deren Anhydride.

**[0023]** Zu diesen Monomeren gehören beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Allylbernsteinsäure, Cyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäure, 4-Methylcyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäure, Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure und x-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure und Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Allylbernsteinsäureanhydrid, Cyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäure, 4-Methylencyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäureanhydrid, Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid und x-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarbonsäureanhydrid.

**[0024]** Bei dem Monomer handelt es sich vorteilhafterweise um (Meth)acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid. Was die Copolymere (B) betrifft, in die das ungesättigte Carbonsäureanhydrid oder die ungesättigte Carbonsäure einpolymerisiert ist, so kann das Copolymer (B) andere Monomere als Ethylen enthalten, die beispielsweise ausgewählt sind unter:

- alpha-Olefine, wie Propylen, 1-Buten und Hexen,
- Vinylestern von gesättigten Carbonsäuren, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat,
- Estern ungesättigter Carbonsäuren, wie Alkyl(meth)acrylate mit bis zu 24 Kohlenstoffen.

**[0025]** Was die Copolymere (B) betrifft, in denen das ungesättigte Carbonsäureanhydrid oder die ungesättigte Carbonsäure gepropft ist, so handelt es sich um Polyethylen-Homopolymere oder -Copolymere sowie Ethylen enthaltende Elastomere.

**[0026]** Beispielsweise kann auf die folgenden Polymere gepropft werden:

- Polyethylen, Copolymere von Ethylen und einem alpha-Olefin, Polyethylene wie VLDPE (PE sehr niedriger Dichte), ULDPE (PE ultraniedriger Dichte) oder Metallocen-PE;

- Copolymeren von Ethylen und mindestens einem Vinylester einer gesättigten Carbonsäure, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat;
- Copolymeren von Ethylen und mindestens einem Ester einer ungesättigten Carbonsäure, wie Alkyl(meth)acrylate mit bis zu 24 Kohlenstoffatomen;
- EPR-Elastomere (Ethylen/Propylen-Kautschuk-Elastomere) oder EPDM-Elastomere (Ethylen/Propylen/Dien-Elastomere);
- Mischungen von Polymeren, die aus den vorstehenden ausgewählt sind.

**[0027]** Die Menge an Anhydrid oder Säure des Copolymers (B) kann innerhalb weiter Grenzen variieren, vorausgesetzt, daß man die Schlagzähigkeit/Fließfähigkeit-Indexwerte beachtet. Diese Menge liegt vorteilhafterweise bei höchstens 0,5 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,5%. Diese Werte werden lediglich zur Erläuterung der Erfindung angegeben; vorzugsweise verwendet man den SF-Index, der dem Anhydridgehalt von (B) und dem Anteil von (B) in (A) Rechnung trägt.

**[0028]** Bei dem Copolymer (B) handelt es sich vorteilhafterweise um ein Copolymer von Ethylen, Alkyl(meth)acrylat und einem ungesättigten Carbonsäureanhydrid oder einer ungesättigten Carbonsäure.

**[0029]** Vorteilhafterweise kann es bis zu 40 Gew.-% Alkyl(meth)acrylat und bis zu 0,5 Gew.-% Anhydrid oder Säure, vorzugsweise 0,2 bis 0,4%, enthalten.

**[0030]** Das Alkyl(meth)acrylat ist vorteilhafterweise unter Methyl(meth)acrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat ausgewählt.

**[0031]** Die Menge an Alkyl(meth)acrylat beträgt vorteilhafterweise 20 bis 35%.

**[0032]** Die Menge an Alkyl(meth)acrylat beträgt vorteilhafterweise 20 bis 35%.

**[0033]** Dieses Copolymer ist durch radikalische Polymerisation der Monomere bei hohem Druck, wie 200 bis 3000 bar, erhältlich.

**[0034]** Sein MFI kann zwischen 0,5 und 50 (bei 190°C unter 2,16 kg) liegen.

**[0035]** Der Schlagzähigkeit/Fließfähigkeit-Index ist das Verhältnis:

$$\text{SF-Index} = \frac{[\text{IZOD-Kerbschlagzähigkeit bei } 23^\circ\text{C} \times \text{MFI}] \text{ der A und B}}{[\text{IZOD-Kerbschlagzähigkeit bei } 23^\circ\text{C} \times \text{MFI}] \text{ der gleichen}}$$

Zusammensetzung, aber ohne (B)

**[0036]** Bei der im Nenner stehenden Zusammensetzung handelt es sich um die Zusammensetzung ohne den Schlagzähigkeitsmodifikator (B), aber mit den gleichen fakultativen Additiven wie die verstärkte Zusammensetzung. Wenn es sich beispielsweise um die Verstärkung von Zusammensetzungen auf Basis von Polyamid (A) und Glasfasern handelt, enthält die im Zähler von SF stehende Zusammensetzung (A), (B) und Glasfasern und die im Nenner stehende Zusammensetzung (A) und Glasfasern.

**[0037]** Der MFI wird gemäß ISO-Norm 1133 unter einem Gewicht von 2,16 kg gemessen. Die Meßtemperatur variiert je nach den Polyamidtypen und liegt beispielsweise für PA-6 bei 235°C und für PA-6,6 bei 275°C. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können Antioxidantien, W-Stabilisatoren, Füllstoffe und Flammeschutzmittel enthalten. Insbesondere enthalten sie Glasfasern. Die Menge dieser Fasern kann bis zu 40 Teile pro 60 Teile (A) und vorteilhafterweise 30 Teile pro 70 Teile (A) betragen.

**[0038]** Bei eigenen Forschungsarbeiten wurde entdeckt, daß der SF-Index der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und ihrer Variationen sich stark von demjenigen des Standes der Technik unterscheidet.

**[0039]** Dieser Index ist höher als derjenige der (A) und (B) enthaltenen Zusammensetzungen, in denen der Anhydrid- oder Säuregehalt von (B) höher ist. Wenn der Gehalt zu niedrig ist, beispielsweise unter 0,1 Gew.-%, ist keine ausreichende Schlagzähigkeit erhältlich; wenn er über 0,7 oder 0,9% liegt, ergibt sich eine starke Verringerung des MFI ohne Verbesserung der Schlagzähigkeit.

**[0040]** Bei eigenen Forschungsarbeiten wurde auch entdeckt, daß es nicht notwendig ist, große Anteile von (B) zu verwenden. Eine bestimmte Menge davon ist notwendig, da sonst die Eigenschaften nicht verbessert werden. Dieser niedrige Wert beträgt ungefähr 10 Teile (B) pro 90 Teile der Gesamtmenge von (A) und der fakultativen Fasern, wobei dieser Wert nicht streng ist, sondern auch 9 oder 11 betragen kann. Diese Mindestmenge von (B) und die Anhydrid- oder Säuregehalte von (B), die oben angegeben worden sind, dienen lediglich zur Anleitung des Fachmanns hinsichtlich der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise der SF-Index verwendet, da er den Effekt von (B) sowohl hinsichtlich dessen Menge als auch hinsichtlich dessen Anhydridgehalt (oder Säuregehalt) besser ausdrückt.

**[0041]** Gemäß einer vorteilhaften Form betrifft die vorliegende Erfindung auch Zusammensetzungen, die derart beschaffen sind, daß der Schlagzähigkeit/Fließfähigkeit-Index der Zusammensetzungen mit 60 bis 50 Teilen (A) pro respektive 10 und 20 Teile (B) sowie Glasfasern über 0,9 bleibt.

**[0042]** All dies wird im Stand der Technik EP 186 790 absolut nicht beschrieben oder nahegelegt. Dieser Stand der Technik zeigt in den Beispielen 4 und 5 Anhydridgehalte von (B) von respektive 0,22 und 0,7 Gew.-% als Äquivalente, wohingegen bei eigenen Forschungsarbeiten gezeigt wurde (siehe Beispiel und Vergleichsbeispiel der vorliegenden Erfindung weiter unten), daß Werte von 0,35% (gemäß der vorliegenden Erfindung) und 0,8% (sehr nahe an den 0,7% der EP 186 790) nichts miteinander zu tun haben. Des weiteren hat die EP 186 790 nur Mischungen von PA-6 mit 25 Teilen (B) pro 100 Teile PA-6, wobei (B) Anhydridgehalte von 0,22 und 0,7 Gew.-% aufweist, oder Mischungen von 100 Teilen PA-6 mit 8,7 Teilen (B) mit einem Anhydridgehalt von 0,22 Gew.-% gezeigt.

**[0043]** Bei solch geringen Mengen an (B) gibt es keine signifikante Verbesserung der Schlagzähigkeit, weshalb das Beispiel keine Schlagzähigkeitswerte zeigt.

**[0044]** In diesem Stand der Technik finden sich absolut keine Angaben zum Schlagzähigkeit/Fließfähigkeit-Index oder zu glasfaserverstärkten Polyamiden. Bei eigenen Forschungsarbeiten wurde auch entdeckt, daß für glasfasergefülltes PA-6 und hohe Anhydridgehalte von (B) wie 1,5% der SF-Index abnimmt, wenn die Menge an (B) von 10 auf 15 Teile pro respektive 60 und 55 Teile (A) oder 90 und 85 Teile der Gesamtmenge von (A) und Fasern zunimmt, wohingegen der Index bei der vorliegenden Erfindung leicht verbessert wird und sehr schwach zunimmt, wenn die Menge an (B) von 10 auf 15 pro 60 und 55 Teile (A) oder 90 und 85 Teile der Gesamtmenge von (A) und Fasern übergeht.

**[0045]** Was glasfasergefülltes PA-6,6 betrifft, so wird der SF-Index nahezu verdoppelt, wenn man von einem Copolymer (B), das reich an Maleinsäureanhydrid ist, wie 1,5%, zu einem erfindungsgemäßen Copolymer übergeht. Somit ist es im Fall von glasfasergefüllten Polyamiden nicht nötig, große Mengen von (B) zu verwenden; man kann die gleichen Werte nehmen, die oben bereits im Fall von im wesentlichen nicht mit Glasfasern gefüllten Polyamiden angegeben worden sind, d. h. 10 bis 15 Teile (B) pro respektive 60 bis 55 Teile (A) oder 90 und 85 Teile der Gesamtmenge von (A) und Fasern.

**[0046]** Wie oben ist der Wert 15 nicht als strenger Wert zu verstehen.

**[0047]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden nach für Thermoplaste üblichen Verfahren hergestellt, wie beispielsweise durch Extrusion oder Doppelschneckenmischer.

**[0048]** Vorteilhafterweise trägt man das Polyamid (A) in den Speisetrichter, die fakultativen Glasfasern in die Schmelzezone und dann nach fakultativer Eintragung der Glasfasern das Copolymer (B) in die Schmelzezone ein. Bei eigenen Forschungsarbeiten wurde gefunden, daß das Verfahren einen besseren SF-Index ergibt, als wenn man das Polyamid (A) und das Copolymer (B) in den Trichter und dann die fakultativen Glasfasern in die Schmelzezone einträgt.

**[0049]** Die vorliegende Erfindung betrifft auch Spritzgußteile, insbesondere feine und große Teile, hergestellt mit den gerade beschriebenen Zusammensetzungen.

**[0050]** Die vorliegende Erfindung betrifft auch Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein Polyamid (A), mindestens ein Copolymer (B) von Ethylen und mindestens einem ungesättigten Carbonsäureanhydrid (oder mindestens einer ungesättigten Carbonsäure) und Glasfasern, so daß:

- die Menge an (B) zwischen 10 und 15 Teile pro respektive 90 und 85 Teile der Gesamtmenge von (A) und den fakultativen Glasfasern beträgt,

– die Menge an Anhydrid (oder Säure) von (B) 0,1 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 0,4%, beträgt.

**[0051]** (A) und (B) sind oben definiert worden.

**[0052]** Vorteilhafterweise handelt es sich bei (B) um ein Copolymer von Ethylen, Alkyl(meth)acrylat und ungesättigtem Carbonsäureanhydrid (oder ungesättigter Carbonsäure) gemäß obiger Definition. Die verschiedenen Elemente der Erfindung, die bevorzugten Qualitäten und die bevorzugten Mengen sind die gleichen wie oben bereits beschrieben.

#### Beispiele COMPOUNDIERUNG

**[0053]** Die Zusammensetzungen werden durch Compoundierung auf einem Werner-Doppelschneckenextruder, Ø 40, L/D 40 mit Entgasungssystem und Strangeschneider mit einem Durchsatz von 40 kg/h und einer Geschwindigkeit von 150 Umdrehungen/min erhalten. Dabei werden die folgenden Temperaturprofile verwendet:

|             | NICHT VERSTÄRKT   | VERSTÄRKT         |
|-------------|-------------------|-------------------|
| PA-6-Basis  | 240/240/250/250°C | 260/260/260/260°C |
| PA-66-Basis | 260/265/265/265°C | 270/275/275/275°C |

**[0054]** Für nicht verstärkte Formulierungen werden die granulierten Komponenten trocken vermischt und dann in den Einfülltrichter eingetragen. In Gegenwart von Glasfaser verfährt man folgendermaßen: Eintragen des PA in Trichter und danach des Verstärkungsmittels und des Modifikators in die Schmelzezone.

#### FORMEN VON PRÜFKÖRPERN

**[0055]** Die Granulate werden unter verringertem Druck bei einer Temperatur von 80°C getrocknet und dann in einer Spritzgußmaschine der Bauart Krauss Maffei B1 (60-t-Schluß) unter den folgenden Bedingungen mittels Spritzguß geformt:

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| Nicht verstärkte PA-6-Basis     | – Stofftemperatur 230–260°C, Form 50°C<br>– Einspritzdruck 45 bar  |
| Glasfaserverstärkte PA-6-Basis  | – Stofftemperatur 260–280°C, Form 60°C<br>– Einspritzdruck 200 bar |
| Nicht verstärkte PA-66-Basis    | – Stofftemperatur 250–280°C, Form 80°C<br>– Einspritzdruck 70 bar  |
| Glasfaserverstärkte PA-66-Basis | – Stofftemperatur 250–280°C, Form 80°C<br>– Einspritzdruck 200 bar |

**[0056]** Die so erhaltenen Normprüfkörper ( $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) werden 14 Tage bei 23°C und 50% relativer Feuchtigkeit konditioniert.

#### Beurteilung:

- Biegemodul gemäß ISO-Norm 178
- Schlagzähigkeit an zuvor eingekerbten CHARPY-Prüfkörpern gemäß ISO-Norm 179-93 und IZOD-Prüfkörpern gemäß ISO-Norm 180 bei verschiedenen Temperaturen (23°C, -20°C, -40°C). Wenn der Riß sich über weniger als 90% der Dicke am Grund der Prüfkörpereinkerbung erstreckt, wird die Referenz "kein Bruch" durch ein Sternchen (\*) angegeben.
- Schmelzflußindex MFI gemäß ISO-Norm 1133 unter einem Gewicht von 2,16 kg bei Temperaturen von 235°C und 275°C für die Zusammensetzungen auf Basis von respektive PA-6 und PA-66.

#### Ausgangsstoffe

**[0057]** Die geprüften Polyamide, bei denen es sich um Polyamid-6 bzw. Polyamid-66 handelt, sind im Handel von der Firma BASF unter den Bezeichnungen Ultramid B3 und A3 erhältlich. Bei der verwendeten Glasfaser handelt es sich um P327 von Vetrotex.

**[0058]** Die geprüften Terpolymere sind:

TERPO 1 Ethylen/Ethylacrylat/Maleinsäureanhydrid-Terpolymer 68,5/30/1,5 Gew.-%, MFI (190°C, 2,16 kg) = 7  
TERPO 2 Ethylen/Ethylacrylat/Maleinsäureanhydrid-Terpolymer 64,1/35/0,8 Gew.-%, MFI (190°C, 2,16 kg) = 7  
TERPO 3 Ethylen/Ethylacrylat/Maleinsäureanhydrid-Terpolymer 69,7/30/0,35 Gew.-%, MFI (190°C, 2,16 kg) = 7

Nicht verstärkte PA-6-Formulierungen

Vergleichsbeispiele 1 bis 6

- Modifikatorgehalt 10 bis 20%
- Terpo 1 und 2 erlauben eine Verbesserung der Schlagzähigkeit bei einem Modifikatorgehalt zwischen 10 und 20%, aber mit einer starken Abnahme des MFI.

Referenzbeispiele 1–2–3

- Im Gegensatz dazu ist mit Terpo 3 gleichzeitig eine überlegene Schlagzähigkeit und eine überlegene Fließfähigkeit erhältlich.

**[0059]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Nicht verstärkte PA-66-Formulierungen

Vergleichsbeispiele 7 bis 12

- Modifikatorgehalt 10 bis 20%
- Terpo 1 und 2 erlauben eine wesentliche Verbesserung der Schlagzähigkeit zu Lasten der Fließfähigkeit.

**[0060]** Referenzbeispiele 4–5–6

- Mit Terpo 3 sind mittlere Schlagzähigkeiten, die unter Terpo 1 und 2 liegen, erhältlich, aber mit einer hervorragenden Fließfähigkeit und daher einem besseren Schlagzähigkeit/Fließfähigkeit-Kompromiß.

**[0061]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Verstärkte PA-6- und PA-66-Formulierungen

- Das verwendete Compoundierungsverfahren ist:
- Eintragen von PA in Trichter
- Eintragen der Glasfaser in Schmelzezone
- Eintragen des Schlagzähigkeitsmodifikators in die Schmelzezone nach Eintragung der Glasfaser.

Vergleichsbeispiele 13 bis 16

- Durch Eintragung von 10–15% hochreaktivem Terpo 1 in PA + 30% GF ist eine wesentliche Verbesserung der Schlagzähigkeiten erhältlich, aber mit einer Verringerung des MFI.

Beispiele 7 bis 10

- Durch Verwendung von schwach reaktivem Terpo 3 können ähnliche Schlagzähigkeitsniveaus unter Verbesserung der Fließfähigkeit der verstärkten Compounds gegenüber Terpo 1 beibehalten werden.

**[0062]** Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt.

| Beispiele       | Zusammensetzung    | IZOD-Kerbschlagzähigkeit KJ/m <sup>2</sup> ISO 180 |        |        |       | CHARPY-Kerbsschlagzähigkeit kJ/m <sup>2</sup> ISO 179-93 |        |      |      | Biogemodul ISO 178-93 | MFI g/10 min | SF-Index |
|-----------------|--------------------|--|--------|--------|-------|--|--------|------|------|-----------------------|--------------|----------|
|                 |                    | 23 °C  | -20 °C | -40 °C | 23 °C | -20 °C   | -40 °C | 1970 | 1170 |                       |              |          |
|                 | PA 6               | 8  | 6      | 5      | 8     | 5  | 3      | 1970 | 1170 | 9,5                   | 21           | 1        |
| Vgl.-Bsp. 1     | PA 6 + 10% TERPO 1 | 17   | 7      | 6      | 20    | 8  | 6      | 1970 | 1170 | 9,5                   | 21           | 1        |
| Vgl.-Bsp. 2     | PA 6 + 15% TERPO 1 | 18   | 9      | 7      | 24    | 10   | 7      | 1010 | 1010 | 7,8                   | 0,93         |          |
| Vgl.-Bsp. 3     | PA 6 + 20% TERPO 1 | 30   | 14     | 7      | 34*   | 11   | 7      | 860  | 860  | 5,9                   | 1,05         |          |
| Referenz-Bsp. 1 | PA 6 + 10% TERPO 3 | 18   | 8      | 6      | 20    | 8  | 6      | 1230 | 1230 | 15                    | 1,61         |          |
| Referenz-Bsp. 2 | PA 6 + 15% TERPO 3 | 39*  | 10     | 8      | 45*   | 10   | 7      | 1060 | 1060 | 11,4                  | 2,64         |          |
| Referenz-Bsp. 3 | PA 6 + 20% TERPO 3 | 44*  | 13     | 9      | 60*   | 13   | 10     | 910  | 910  | 8,9                   | 2,32         |          |
| Vgl.-Bsp. 4     | PA 6 + 10% TERPO 2 | 17   | 7      | 5      | 20    | 8  | 6      | 1730 | 1730 | 9,5                   | 0,96         |          |
| Vgl.-Bsp. 5     | PA 6 + 15% TERPO 2 | 18   | 9      | 6      | 30    | 10   | 7      | 1500 | 1500 | 6,3                   | 0,67         |          |
| Vgl.-Bsp. 6     | PA 6 + 20% TERPO 2 | 35*  | 11     | 8      | 40    | 11   | 8      | 1190 | 1190 | 5,4                   | 1,12         |          |

\*Kein Bruch

Tabelle 2 (PA-6,6)

| Beispiele           | Zusammen-<br>setzung | IZOD-<br>Kerbschlagzähigkeit<br>KJ/m <sup>2</sup><br>ISO 180 |            |          |         | CHARPY-<br>Kerbschlagzähigkeit<br>kJ/m <sup>2</sup><br>ISO 179-93 |        |        |        | Biegemodul<br>MPa<br>ISO 178-93 | MFI<br>g/10<br>min | SF-Index |      |
|---------------------|----------------------|--|------------|----------|---------|---|--------|--------|--------|---------------------------------|--------------------|----------|------|
|                     |                      | 23 °C  | -20 °C     | -40 °C   | 23 °C   | -20 °C  | -40 °C | 23 °C  | -20 °C | -40 °C                          |                    |          |      |
| Vgl.-Bsp.<br>7      | PA 6<br>10%          | PA 66 +<br>TERPO 1   | 18<br>55*  | 10<br>14 | 8<br>10 | 6<br>5  | 5<br>8 | 7<br>3 | 7<br>3 | 6<br>3                          | 2590               | 50       | 1    |
| Vgl.-Bsp.<br>8      | PA 66 +<br>TERPO 1   | PA 66 +<br>71*   | 55*<br>15% | 15       | 10      | 10  | 28     | 8      | 7      | 7                               | 1650               | 36       | 1,44 |
| Vgl.-Bsp.<br>9      | PA 66 +<br>TERPO 1   | PA 66 +<br>20%   | 71*<br>15  | 12       | 12      | 75*   | 12     | 7      | 7      | 7                               | 1410               | 13       | 1,5  |
| Referenz-<br>Bsp. 4 | PA 66 +<br>10%       | PA 66 +<br>TERPO 3   | 17         | 10       | 7,5     | 18  | 9      | 8      | 8      | 8                               | 1680               | 41       | 1,74 |
| Referenz-<br>Bsp. 5 | PA 66 +<br>15%       | PA 66 +<br>TERPO 3   | 20         | 12       | 9       | 22  | 11     | 8      | 8      | 8                               | 1510               | 37       | 1,85 |
| Referenz-<br>Bsp. 6 | PA 66 +<br>20%       | PA 66 +<br>TERPO 3   | 33*        | 12       | 9       | 27  | 12     | 10     | 10     | 10                              | 1318               | 24       | 1,98 |
| Vgl.-Bsp.<br>10     | PA 66 +<br>10%       | PA 66 +<br>TERPO 2   | 17         | 7        | 5       | 20  | 8      | 6      | 6      | 6                               | 1980               | 20       | 0,85 |

Tabelle 3 (PA-6 + Glassfasern)

| Beispiele | Zusammen-<br>setzung           | IZOD-<br>Kerbsschlagzähigkeit |         | CHARPY-<br>Kerbsschlagzähigkeit |            | Biegemodul<br>MPa | MFI<br>g/10<br>min | SF-Index      |
|-----------|--------------------------------|-------------------------------|---------|---------------------------------|------------|-------------------|--------------------|---------------|
|           |                                | ISO 180                       | ISO 180 | ISO 179-93                      | ISO 179-93 |                   |                    |               |
|           |                                | 23 °C                         | -20 °C  | -40 °C                          | 23 °C      | -20 °C            | -40 °C             |               |
|           | PA 66 + 30% GF                 | 17                            | 13      | -                               | 12         | 9                 | -                  |               |
| Vgl.-Bsp. | PA 6 + 30% GF<br>+ 10% TERPO 1 | 26                            | 16      | -                               | 21         | 13                | -                  |               |
| Vgl.-Bsp. | PA 6 + 30% GF<br>+ 15% TERPO 1 | 28                            | 16      | -                               | 22         | 13                | -                  |               |
| Bsp. 7    | PA 6 + 30% GF + 10% TERPO 3    | 22                            | 15      | -                               | 18         | 11                | -                  | 3980 4,8 0,90 |
| Bsp. 8    | PA 6 + 30% GF + 15% TERPO 3    | 24                            | 17      | -                               | 20         | 12                | -                  | 3820 4,6 0,94 |

\*Kein Bruch

Tabelle 3 (PA-6 + Glasfasern)

| Beispiele    | Zusammen-<br>setzung           | IZOD-<br>Kerbschlagzähigkeit |        |        | CHARPY-<br>Kerbschlagzähigkeit |        |        | Biegemodul<br>MPa<br>ISO 178-93 | MPI<br>g/10<br>min | SF-Index |
|--------------|--------------------------------|------------------------------|--------|--------|--------------------------------|--------|--------|---------------------------------|--------------------|----------|
|              |                                | ISO 180                      |        |        | ISO 179-93                     |        |        |                                 |                    |          |
|              |                                | 23 °C                        | -20 °C | -40 °C | 23 °C                          | -20 °C | -40 °C |                                 |                    |          |
|              | PA 66 + 30% GF                 | 17                           | 13     | -      | 12                             | 9      | -      | 5420                            | 6,9                | 1        |
| Vgl.-Bsp. 13 | PA 6 + 30% GF<br>+ 10% TERPO 1 | 26                           | 16     | -      | 21                             | 13     | -      | 4140                            | 4,3                | 0,88     |
| Vgl.-Bsp. 14 | PA 6 + 30% GF<br>+ 15% TERPO 1 | 28                           | 16     | -      | 22                             | 13     | -      | 4470                            | 3,6                | 0,86     |
| Bsp. 7       | PA 6 + 30% GF + 10% TERPO 3    | 22                           | 15     | -      | 18                             | 11     | -      | 3980                            | 4,8                | 0,90     |
| Bsp. 8       | PA 6 + 30% GF + 15% TERPO 3    | 24                           | 17     | -      | 20                             | 12     | -      | 3820                            | 4,6                | 0,94     |

\*Kein Bruch

## Patentansprüche

- Schlagzähe Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein Polyamid (A), mindestens ein Copolymer

(B) von Ethylen und mindestens einem ungesättigten Carbonsäureanhydrid (oder mindestens einer ungesättigten Carbonsäure) und Glasfasern, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Menge an (B) zwischen 10 und 15 Teilen pro respektive 90 und 85 Teile der Gesamtmenge von (A) und den Glasfasern beträgt und die Menge an ungesättigtem Carbonsäureanhydrid (oder ungesättigter Carbonsäure) von (B) 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf (B), beträgt.

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an ungesättigtem Carbonsäureanhydrid (oder ungesättigter Carbonsäure) von (B) 0,2 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf (B), beträgt.
3. Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Glasfasern bis zu 40 Teile pro 60 Teile (A) betragen kann.
4. Zusammensetzungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Glasfasern 30 Teile pro 70 Teile (A) beträgt.
5. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das ungesättigte Carbonsäureanhydrid bzw. die ungesättigte Carbonsäure unter Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäureanhydrid ausgewählt sind.
6. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei (B) um ein Ethylen/Alkyl(meth)acrylat/Maleinsäureanhydrid-Copolymer handelt.
7. Spritzgußteile, hergestellt mit den Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen