(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
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27202 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C08L 77/02, 77/00, 77/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09372

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. September 2000 (26.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 48 850.9 8. Oktober 1999 (08.10.1999) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **POPHUSEN, Dirk** [DE/DE]; Carl-Rumpff-Str. 5, 51373 Leverkusen (DE). **JOACHIMI, Detlev** [DE/DE]; Scheiblerstr. 103, 47800 Krefeld (DE). **RÖHNER, Jürgen** [DE/DE]; Brambachstr. 86, 51069 Köln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *Mit internationalem Recherchenbericht.*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/27202 A1

(54) Title: THERMOFORMABLE POLYAMIDES

(54) Bezeichnung: THERMOFORMBARE POLYAMIDE

(57) Abstract: The invention relates to glass-fiber reinforced polyamides and to the use thereof for thermoforming.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft glasfaserverstärkte Polyamide und die Verwendung dieser zum Thermoformen.

Thermoformbare Polyamide

Die Erfindung betrifft glasfaserverstärkte Polyamide und die Verwendung dieser zum Thermoformen.

Das Thermoformen von thermoplastischen Halbzeugen hat in den zurückliegenden Jahren einen immer größeren Stellenwert gewonnen. Nicht zuletzt die Möglichkeit, schnell Prototypen zu entwickeln, bietet Vorteile gegenüber aufwendigeren Konkurrenzverfahren, wie dem Spritzgießverfahren. Ständig verbesserte Thermoplaste erlauben mit modernen Maschinen und Werkzeugen eine Steigerung der Mengenleistung bei gleichzeitig erhöhter Präzision der Formteile (Kunststoff-Handbuch 3 / 4 "Polyamide", Hanser Verlag München, Wien).

Bisher weitgehend ausgeschlossen von Thermoformanwendungen (Thermoformen in der Praxis, S. 45 ff, Hanser Verlag, München, Wien) waren aus der Gruppe der teilkristallinen Thermoplaste die Polyamide und hier insbesondere die verstärkten Polyamide. Das sehr enge Verarbeitungsfenster dieser Materialklasse, das eine Umformung nur kurz unterhalb des Kristallitschmelzpunktes erlaubte und die durch die niedrigen Schmelzeviskositäten bedingten unzureichenden Schmelzestandfestigkeiten dieser polymeren Werkstoffe, erlaubte die Umformung daraus hergestellter Halbzeuge (Platten) nur zu sehr flachen Thermoformteilen mit niedrigen Verstreckgraden und geringer Ausformschärfe.

Das Thermoformen von Folien, auch oft als Tiefziehen bezeichnet, ist für Polyamidfolien (einschichtig, mehrschichtig, coextrudiert oder kaschiert) bekannt (Verpacken mit Kunststoffen, Hanser Verlag, München, Wien). Von Folien für Tiefziehanwendungen spricht der Fachmann bei einer Foliendicke kleiner als 1500 µm (Thermoformen, Hanser Verlag, München, Wien, 1999).

Es bestand daher die Aufgabe, ein verstärktes Polyamid zur Verfügung zu stellen, aus dem thermoplastische Halbzeuge mit einer Materialdicke von größer 1,5 mm

hergestellt werden können, aus denen dann im Thermoformverfahren Formteile mit hohem Umformgrad und guter Ausformschärfe hergestellt werden können.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass polymere Werkstoffe aus der Materialklasse der strukturviskosen verstärkten Polyamide, wie sie z.B. in EP-A 0 685 528 beschrieben sind, mit erfindungsgemäßen Viskositätsverhalten sich sehr gut zum Thermoformen verwenden lassen. Es konnten Umformgrade erreicht werden, die mit bisher bekannten Materialien bei weitem nicht erreicht wurden. Die Materialien zeigen einen großen Umformtemperaturbereich.

Diese Formmassen zeichnen sich durch ihr deutliches strukturviskoses Verhalten im Vergleich zu Standardpolyamiden aus. Das heißt, diese Formmassen weisen eine deutlich höhere Viskosität bei niedrigen Schergeschwindigkeiten im Vergleich zu Standardpolyamiden und vergleichbar hohen Viskositäten bei hohen Schergeschwindigkeiten auf. Erzielt wird diese Strukturviskosität über einen erhöhten Verzweigungsgrad dieser Polyamide. Dieser kann zum einem bei der Primärkondensation im sogenannten VK-Rohr erfolgen oder auch in einer sich anschließenden Compoundierung.

Die Verstärkung von Polyamiden erfolgt bekannterweise durch die Einarbeitung von z.B. Glasfasern oder mineralischen Füllstoffen in die Polyamidschmelze z.B. in einem Extruder.

Gegenstand der Erfindung sind daher verstärkte Polyamid-Formmassen, deren Viskosität bei einer Schergeschwindigkeit von 10 s^{-1} größer als 1 000 Pas und bei einer Schergeschwindigkeit von 1000 s^{-1} kleiner als 300 Pas liegt, bei einer Verarbeitungstemperatur von 40 bis 80°C über dem Schmelzpunkt, der betreffenden Formmasse.

Bevorzugt sind verstärkte Polyamid-Formmassen, deren Viskosität bei einer Schergeschwindigkeit von 10 s^{-1} größer als 1500 Pas und bei einer Scherge-

schwindigkeit von 1000 s^{-1} kleiner als 280 Pas, bei einer Verarbeitungstemperatur von 40 bis 80°C über dem Schmelzpunkt, der betreffenden Formmasse ist.

Weiterer Gegenstand ist die Verwendung dieser erfindungsgemäßen Formmassen zum Thermoformen.

Bevorzugt ist die Verwendung von Formmassen enthaltend

A)	98 bis 41 Gew.-Teile	thermoplastisches teilkristallines Polyamid und
B)	2 bis 50 Gew.- Teile	Verstärkungsstoffe
C)	0,1 bis 4 Gew.- Teile	verzweigende und/oder molekulargewichtserhöhende Additive, z. B. Diepoxid
D)	0 bis 5 Gew.- Teile	weitere Additive, z. B. Verarbeitungsadditive zum Thermoformen, Farbmittel, Ruße,

wobei die Summe der Gew.-Teile A, B, C und D zusammen 100 ergibt,

zum Thermoformen.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Formmassen enthaltend

A)	67 bis 85 Gew.-Teile	thermoplastisches teilkristallines Polyamid und
B)	15 bis 30 Gew.- Teile	Verstärkungsstoffe
C)	0,2 bis 1 Gew.- Teile	verzweigende und/oder molekulargewichtserhöhende Additive, z. B. Diepoxid
D)	0,1 bis 2 Gew.- Teile	weitere Additive, z.B. Verarbeitungsadditive zum Thermoformen, Farbmittel, Ruße,

wobei die Summe der Gew.-Teile A, B, C und D zusammen 100 ergibt,

zum Thermoformen.

Weiterer Gegenstand der Anmeldung sind thermogeformte Formkörper, erhältlich aus den beschriebenen verwendeten Formmassen.

Als thermoplastisches Polyamid A) eignen sich teilkristalline Polyamide (PA), bevorzugt sind PA 6, PA 66, PA 46, PA 610 PA 6/6T oder teilkristalline Copolyamide bzw. Mischungen auf Basis dieser Komponenten.

Die Stoffklasse der Polyamide wird im Kunststoff-Handbuch 3 / 4 „Polyamide" Hanser Verlag, München, Wien beschrieben. Dies betrifft insbesondere die Herstellung der Basisharze (Kap. 2.1), als auch deren Modifizierung (Kap. 2.3) sowie die Verstärkung (Kap. 2.4).

Zur Herstellung von Polyamiden sind eine Vielzahl von Verfahrensweisen bekannt geworden, wobei je nach gewünschtem Endprodukt unterschiedliche Monomerbausteine, verschiedene Kettenregler zur Einstellung eines angestrebten Molekulargewichtes oder auch Monomere mit reaktiven Gruppen für später beabsichtigte Nachbehandlungen eingesetzt werden.

Die technisch relevanten Verfahren zur Herstellung von Polyamiden laufen ausnahmslos über die Polykondensation in der Schmelze. In diesem Rahmen wird auch die hydrolytische Polymerisation von Lactamen als Polykondensation verstanden.

Bevorzugte Polyamide für die erfindungsgemäßen Formmassen sind teilkristalline Polyamide, die ausgehend von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder Lactamen mit wenigstens 5 Ringgliedern oder entsprechenden Aminosäuren hergestellt werden können.

Als Ausgangsprodukte kommen vorzugsweise aliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, aliphatische Diamine wie Hexamethylendiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, die isomeren Diamino-dicyclohexylmethane, Diamino-dicyclohexylpropane,

Bis-aminomethyl-cyclohexan, Aminocarbonsäuren wie Aminocapronsäure, bzw. die entsprechenden Lactame in Betracht. Copolyamide aus mehreren der genannten Monomeren sind eingeschlossen.

Besonders bevorzugt werden Caprolactame, ganz besonders bevorzugt ε-Caprolactam eingesetzt.

Besonders bevorzugt verwendet werden Polyamid 6 und/oder Polyamid 6,6. Ganz besonders bevorzugt ist Polyamid 6.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyamide können auch im Gemisch mit anderen Polyamiden und/oder weiteren Polymeren eingesetzt werden.

Als Verstärkungsstoffe B) werden handelsübliche Glasfasern, Kohlenstofffasern, Mineralfasern, Füllstoffe mit oder ohne Oberflächenbehandlung usw. für Polyamide, einzeln oder in Mischungen verwendet. Bevorzugte faser- oder teilchenförmige Füllstoffe und Verstärkungsstoffe sind Glasfasern, Glaskugeln, Glasgewebe, Glasmatten, Aramidfasern, Kohlenstofffasern, Kaliumtitanat-Fasern, Naturfasern, amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat, Bariumsulfat, Feldspat, Glimmer, Silikate, Quarz, Kaolin, Talk, Titandioxid, Wollastonit, u.a., die auch oberflächenbehandelt sein können. Besonders bevorzugte Verstärkungsstoffe sind handelsübliche Glasfasern. Die Glasfasern, die im allgemeinen einen Faserdurchmesser zwischen 8 und 18 µm haben, können als Endlosfasern oder als geschnittene oder gemahlene Glasfasern zugesetzt werden, wobei die Fasern mit einem geeigneten Schlichtesystem und einem Haftvermittler bzw. Haftvermittlersystem z.B. auf Silanbasis ausgerüstet sein können.

Als verzweigende Additive C) für die erfindungsgemäßen Formmassen werden z.B. handelsübliche Diepoxide, auf Basis Diglycidylether, (Bisphenol A und Epichlorhydrin), auf Basis Aminepoxidharze (Anilin und Epichlorhydrin), auf Basis Diglycidylester (cycloaliphatische Dicarbonsäuren und Epichlorhydrin) einzeln oder in

Mischungen verwendet, sowie vorzugsweise Diexpoxide auf Basis 2,2-Bis[p-hydroxy-phenyl]-propan-diglycidylether, Bis-[N-methyl-N-2,3-epoxypropylamino-phenyl]-methan.

Als Komponente D können übliche Additive, wie Mittel gegen Wärmezersetzung, Mittel gegen Wärmevernetzung, Mittel gegen Beschädigung durch ultraviolettes Licht, Weichmacher, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente eingesetzt werden.

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

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

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Anthrachinone als Farbmittel sowie andere Farbmittel zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können z.B. Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, welche üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt werden, sind bevorzugt Esterwachse, Penterithrytstearat (PETS), langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder

Zn-Stearat) sowie Amidderivate (z.B. Ethylen-bis-stearylamid) sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

Unter Thermoformen (Warmformen) wird in dieser Anmeldung ein Produktionsverfahren verstanden, bei dem eine thermoplastische Folie oder Platte bis zum Erweichungspunkt aufgeheizt, bei geringem Druck in einem Werkzeug verformt, abgekühlt und nachbearbeitet wird. Alle Thermoplaste, die als Folie oder Platte herstellbar sind, sind im Prinzip auch thermoformbar mit der Einschränkung, dass die Temperatur die Wärmestandfestigkeit des Materials nicht überschreitet. Die Eigenfestigkeit sollte ausreichend sein, um ein zu starkes Durchhängen bis hin zum Reißen der Folie oder Platte zu verhindern. Der Dickenbereich frei warmformbarer Halbzeuge geht von 0,1 mm dicken Folien bis zu 10 mm dicken Platten (Kunststoff Handbuch 3 / 4 „Polyamide", Hanser Verlag München, Wien S. 459, 460.

Beim Thermoformen kommt das erwärmte Halbzeug nur auf einer Seite in Kontakt mit dem Formwerkzeug. Auf der Anlageseite des Halbzeuges werden die Oberflächenkonturen des Formwerkzeuges genau abgebildet. Die Kontur und auch die Maße auf der anderen Seite des umgeformten Teiles ergeben sich über die resultierende Wanddicke des thermogeformten Teiles. Prinzipiell wird zwischen Positiv- und Negativverformung unterschieden, je nachdem, ob die Innen- oder Außenseite des geformten Teiles zur Anlage mit dem Formwerkzeug kommt. Entsprechend ergibt sich die Formgenauigkeit an der Innenkontur (Positivverformung) oder der Außerkontur (Negativverformung) des Formteils.

Die wesentlichen Vorteile des Thermoformens sind kostengünstige Thermoformwerkzeuge, preiswertere Thermoformmaschinen, die Möglichkeit, auch Mehrschichtwerkstoffe, Schaumstoffe und vorbedruckte Halbzeuge zu verarbeiten („Thermoformen in der Praxis", Schwarzmann, P., Hanser Verlag, München, Wien, 1997).

Beispiele und Vergleichsbeispiele

Die Beurteilung der Qualität der thermogeformten Gegenstände wurde an folgenden Merkmalen vorgenommen:

- **Umform- und Verstreckungsgrad**

  Der Umformgrad ist das Verhältnis zwischen der maximalen Ziehtiefe H und der Breite B oder dem Durchmesser D der Formfläche (lichte Weite der Spannrahmenfläche).

  Der Verstreckungsgrad ist das Verhältnis zwischen der Oberfläche des Formteils vor dem Beschnitt (ohne Spannrand) zur Formfläche.

- **Thermoformbarkeit**

  Das Ausformverhalten wird beurteilt. Das plattenförmige Halbzeug soll eine ausreichende Festigkeit bei geringem Durchhang im Spannrahmen während der Aufheizphase aufweisen und sich leicht durch das Werkzeug verformen lassen, ohne dabei Schmelzeüberhänge und Falten zu bilden. Die Bewertung erfolgt mit Schulnoten (1 = sehr gut, 6 = ungenügend).

- **Wanddickenverteilung**

  Die Wanddicke der einzelnen Stufen der mit dem Stufenwerkzeug hergestellten Thermoformteile wird vermessen und die Gleichmäßigkeit beurteilt. Bestimmt wird dazu der arithmetische Mittelwert der Einzelwerte der Stufen, sowie die maximale Abweichung vom Mittelwert bezogen auf den Mittelwert. Die Bewertung erfolgt mit Schulnoten (1 = sehr gut, 6 = ungenügend).

- **Ausformschärfe**

  Unter der Ausformschärfe versteht man die Abbildungsgenauigkeit der Konturen des Thermoformwerkzeuges am Formteil. Als Kriterien werden haupt-

sächlich kleine Radien und Oberflächenstrukturen an der Anlageseite zum Werkzeug beobachtet.

Es wurde die Ausformung im Eckenbereich beurteilt. Die Bewertung wurde anhand von Schulnoten (1 = sehr gute Ausformung bis 6 = ungenügende Ausformung) vorgenommen.

Es werden Thermoformteile aus dem erfindungsgemäß verwendeten Material und Vergleichsmaterial hergestellt und gegenüberstellend beurteilt.

Die nachfolgenden Produkte werden verwendet:

PA 6:	Durethan® B 31 der Bayer AG (relative Lösungsviskosität: 3, gemessen in 1%iger Metakresollösung bei 25°C)
Diepoxid:	Rütapox 0162 der Bakelite AG (Diepoxid auf Basis Bisphenol A und Epichlorhydrin)
Glasfaser:	CS 7923 der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland
Additive:	Nukleierungsmittel (Mikrotalk)
	Hitzestabilisator (CuJ/Alkalihalogenide)
Ruß	

Beispiel B1

Auf einem Zweischneckenextruder (ZSK) der Fa. Werner & Pfleiderer (100 min^{-1}; 10 kg/h) wurden bei 265°C nachfolgend aufgeführte Komponenten compoundiert, in ein Wasserbad extrudiert und granuliert. Das Diepoxid wurde mit einer Flüssigdosierpumpe in den Einzugsbereich des Extruders dosiert.

Bezeichnung	Gew.-%
PA 6	84 %
Glasfaser	15 %
Diepoxid	0,5 %
Additive	0,5 %

Vergleichsbeispiel VB1

Auf einem Zweischneckenextruder der Fa. Werner & Pfleiderer (100 min^{-1}; 10 kg/h) wurden bei 265°C nachfolgend aufgeführte Komponenten compoundiert, in ein Wasserbad extrudiert und granuliert.

Bezeichnung	Gew.-%
PA 6	84,5 %
Glasfaser	15 %
Additive	0,5 %

Beispiel B2

Auf einem Zweischneckenextruder der Fa. Werner & Pfleiderer (100 min^{-1}; 10 kg/h) wurden bei 265°C nachfolgend aufgeführte Komponenten compoundiert, in ein Wasserbad extrudiert und granuliert. Das Diepoxid wurde mit einer Flüssigdosierpumpe in den Einzugsbereich des Extruders dosiert.

Bezeichnung	Gew.-%
PA 6	68,8 %
Glasfaser	30 %
Diepoxid	0,5 %
Ruß	0,2 %
Additive	0,5 %

Vergleichsbeispiel VB2

Auf einem Zweischneckenextruder der Fa. Werner & Pfleiderer (100 min^{-1}; 10 kg/h) wurden bei 265°C nachfolgend aufgeführte Komponenten compoundiert, in ein Wasserbad extrudiert und granuliert.

Bezeichnung	**Gew.-%**
PA 6	69,3 %
Glasfaser	30 %
Ruß	0,2 %
Additive	0,5 %

Das erhaltene Granulat wurde jeweils bei ca. 70°C im Vakuumtrockenschrank 4 Stunden getrocknet.

Die Schmelzeviskositäten der so hergestellten Polymere wurden anschließend auf einem Kapillarrheometer (DIN 54811-B) für verschiedene Schergeschwindigkeiten und Temperaturen bestimmt. Die gemessenen Werte wurden dabei jeweils in die wahren Schergeschwindigkeiten und wahren Viskositäten umgerechnet. Die nachfolgende Tabelle gibt den Vergleich für drei Schergeschwindigkeiten bei einer Schmelzetemperatur von θ_m = 280°C (Schmelzpunkt PA ca. 220°C) wieder.

Tabelle 1

Viskosität bei θ_m = 280°C in Pas	B1	VB1	B2	VB2
Viskosität bei Schergeschwindigkeit 10 s^{-1}	2100	340	2000	600
Viskosität bei Schergeschwindigkeit 1000 s^{-1}	250	130	220	290

Die Herstellung der erforderlichen Plattenhalbzeuge erfolgte mit den beispielgemäß hergestellten Granulaten auf einer Extrusionanlage. Das Polymergranulat wurde dabei über einen Extruder durch eine Breitschlitzdüse extrudiert und über ein

Glättwerk abgezogen und kalibriert. Es wurden so Platten mit 3 mm Dicke und 800 mm Breite hergestellt, die auf ca. 1100 mm Länge geschnitten wurden.

Die Plattenhalbzeuge wurden dann auf einer Thermoformanlage der Fa. Illig (Typ Illig UA 100 Thermoform-Anlage) thermogeformt. Als Thermoformwerkzeug (TW) wurde ein Rechteck-Stufenwerkzeug verwendet, das es erlaubt, unterschiedliches Materialverhalten einfach zu beurteilen. Das verwendete Stufenwerkzeug ermöglicht die Einstellung verschiedener Ziehtiefen, durch Variation der Anzahl der Stufen (3 Stufen/5 Stufen/7 Stufen). Die einzelne Stufenhöhe beträgt jeweils 30 mm.

Verglichen wurden jeweils die Thermoformbarkeit, die Wanddicken und die Ausformschärfe für in nachfolgender Tabelle aufgeführte eingestellte Verstreckgrade.

Tabelle 2

Werkzeugbezeichnung	Anzahl Stufen	Ziehtiefe	Umformgrad	Verstreckgrad
TW7	7	210 mm	82 %	241 %
TW 5	5	150 mm	59 %	192 %
TW 3	3	90 mm	35 %	153 %

Das Ergebnis mit den aus den beispielgemäß extrudierten Platten hergestellten Thermoformteilen ist in nachfolgender Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 3

	B1	VB1	B2	VB2
Thermoformbarkeit mit TW 3	1	3	1	3
Wandickenverteilung mit TW3	1	4	1	3
Ausformschärfe mit TW 3	2	4	1	3
Bemerkungen		Einrisse		Einrisse
Thermoformbarkeit mit TW 5	1	5	1	5
Wandickenverteilung mit TW 5	2	4	1	5
Ausformschärfe mit TW5		4	1	4
Bemerkungen		Große Löcher		Große Löcher
Thermoformbarkeit mit TW 7	2	6	1	6
Wandickenverteilung mit TW 7	2	6	1	5
Ausformschärfe mit TW 7	2	5	1	6
Bemerkungen		Thermoformen nicht möglich		Thermoformen nicht möglich

Die Qualität wurde hier mit Schulnoten (1 = sehr gut, 6 = ungenügend), siehe Beschreibung, beurteilt.

Aus Tabelle 3 erkennt man, dass die erfindungsgemäßen Beispiele deutlich bessere Thermoformbarkeit, Wanddickenverteilung und Ausformschärfe aufweisen.

Das Thermoformen erfolgte bei eingestellten Oberflächentemperaturen von T = 235°C bis 254°C für B1 und B2, sowie T = 225°C bis 230°C für VB1 und VB2.

Patentansprüche

1. Verstärkte Polyamidformmassen, deren Viskosität bei einer Schergeschwindigkeit von 10 s^{-1} größer als 1 000 Pas und bei einer Schergeschwindigkeit von 1000 s^{-1} kleiner als 300 Pas ist, bei einer Verarbeitungstemperatur von 40 bis 80°C über dem Schmelzpunkt der betreffenden Formmasse.

2. Verstärkte Polyamidformmassen, deren Viskosität bei einer Schergeschwindigkeit von 10 s^{-1} größer als 1 500 Pas und bei einer Schergeschwindigkeit von 1000 s^{-1} kleiner als 280 Pas ist, bei einer Verarbeitungstemperatur von 40 bis 80°C über dem Schmelzpunkt der betreffenden Formmasse.

3. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 und/oder 2 zum Thermoformen.

4. Verwendung von verstärkten Formmassen enthaltend

A)	98 bis 41 Gew.-Teile	thermoplastisches teilkristallines Polyamid und
B)	2 bis 50 Gew.- Teile	Verstärkungsstoffe
C)	0,1 bis 4 Gew- Teile	verzweigende und/oder molekulargewichtserhöhende Additive, z. B. Diepoxid
D)	0 bis 5 Gew.- Teile	weitere Additive, z. B. Verarbeitungsadditive zum Thermoformen.

wobei die Summe der Gew.-Teile A, B, C, D zusammen 100 ergibt,

zum Thermoformen.

5. Verwendung von verstärkten Formmassen enthaltend

A)	67 bis 85 Gew.-Teile	thermoplastisches teilkristallines Polyamid und

B)	15 bis 30 Gew.- Teile	Verstärkungsstoffe
C)	0,2 bis 1 Gew- Teile	verzweigende und/oder molekulargewichtserhöhende Additive, z. B. Diepoxid
D)	0,1 bis 2 Gew.- Teile	weitere Additive, z. B. Verarbeitungsadditive zum Thermoformen.

wobei die Summe der Gew.-Teile A, B, C, D zusammen 100 ergibt,

zum Thermoformen.

6. Formkörper, erhältlich gemäß einem oder mehrerer der vorangegangenen Ansprüche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna al Application No
PCT/EP 00/09372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L77/02 C08L77/00 C08L77/06

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)
IPC 7 C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 0 685 528 A (BAYER AG) 6 December 1995 (1995-12-06) cited in the application page 2, line 1 -page 3, line 41; claims; examples; tables	1,2 1-6
Y	EP 0 295 906 A (DU PONT CANADA) 21 December 1988 (1988-12-21) abstract example VII, example IX (sample IV, sample V), example X (sample III) page 2, line 4 -page 4, line 25; claims	1-6
Y	GB 1 032 983 A (BAYER AG.) 15 June 1966 (1966-06-15) page 1, line 10 -page 2, line 102; claims; examples	1-6

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 December 2000	12/12/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hutton, D

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna al Application No
PCT/EP 00/09372

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 674 952 A (IWAMOTO MASATOSHI ET AL) 7 October 1997 (1997-10-07) examples 2,8	1,2
X,P	EP 0 997 496 A (TORAY INDUSTRIES) 3 May 2000 (2000-05-03) paragraphs '0001!-'0063!; claims; examples	1,2
X	WO 94 13740 A (DU PONT CANADA) 23 June 1994 (1994-06-23) page 1, line 12 -page 3, line 35; example II	1,2
P,A	WO 00 39192 A (BRUDER FRIEDRICH KARL ;DIETRICH HANS JUERGEN (DE); GITTINGER ANDRE) 6 July 2000 (2000-07-06) the whole document	1-6

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interna al Application No
PCT/EP 00/09372

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0685528 A	06-12-1995	DE 4419592 A	07-12-1995
		DE 59507119 D	02-12-1999
		ES 2139114 T	01-02-2000
		JP 7331062 A	19-12-1995
		US 5605945 A	25-02-1997
EP 0295906 A	21-12-1988	CA 1323953 A	02-11-1993
		DE 3876863 A	04-02-1993
		DE 3876863 T	09-06-1993
		JP 1006057 A	10-01-1989
		US 4845168 A	04-07-1989
GB 1032983 A		BE 643962 A	15-06-1964
		CH 465208 A	
		DE 1495714 A	03-07-1969
		FR 1381169 A	17-03-1965
		NL 6402891 A	05-10-1964
		SE 309850 B	08-04-1969
US 5674952 A	07-10-1997	JP 2045168 C	09-04-1996
		JP 4288338 A	13-10-1992
		JP 7081016 B	30-08-1995
		US 5846478 A	08-12-1998
		CA 2063194 A	19-09-1992
		EP 0505162 A	23-09-1992
EP 0997496 A	03-05-2000	CN 1253971 A	24-05-2000
WO 9413740 A	23-06-1994	AU 5556794 A	04-07-1994
		CA 2130476 A	23-06-1994
WO 0039192 A	06-07-2000	DE 19859929 A	29-06-2000
		AU 1976300 A	31-07-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna[illegible]ales Aktenzeichen
PCT/EP 00/09372

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L77/02 C08L77/00 C08L77/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 685 528 A (BAYER AG) 6. Dezember 1995 (1995-12-06) in der Anmeldung erwähnt	1,2
Y	Seite 2, Zeile 1 -Seite 3, Zeile 41; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-6

Y	EP 0 295 906 A (DU PONT CANADA) 21. Dezember 1988 (1988-12-21) Zusammenfassung Beispiel VII, Beispiel IX (Sample IV,Sample V), Beispiel X (Sample III) Seite 2, Zeile 4 -Seite 4, Zeile 25; Ansprüche	1-6

Y	GB 1 032 983 A (BAYER AG.) 15. Juni 1966 (1966-06-15) Seite 1, Zeile 10 -Seite 2, Zeile 102; Ansprüche; Beispiele	1-6

	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. Dezember 2000	12/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hutton, D

3

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 00/09372

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 674 952 A (IWAMOTO MASATOSHI ET AL) 7. Oktober 1997 (1997-10-07) Beispiele 2,8	1,2
X,P	EP 0 997 496 A (TORAY INDUSTRIES) 3. Mai 2000 (2000-05-03) Absätze '0001!-'0063!; Ansprüche; Beispiele	1,2
X	WO 94 13740 A (DU PONT CANADA) 23. Juni 1994 (1994-06-23) Seite 1, Zeile 12 -Seite 3, Zeile 35; Beispiel II	1,2
P,A	WO 00 39192 A (BRUDER FRIEDRICH KARL ;DIETRICH HANS JUERGEN (DE); GITTINGER ANDRE) 6. Juli 2000 (2000-07-06) das ganze Dokument	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichunge.., die zur selben Patentfamilie gehören

Interna ıles Aktenzeichen
PCT/EP 00/09372

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0685528 A	06-12-1995	DE 4419592 A	07-12-1995
		DE 59507119 D	02-12-1999
		ES 2139114 T	01-02-2000
		JP 7331062 A	19-12-1995
		US 5605945 A	25-02-1997
EP 0295906 A	21-12-1988	CA 1323953 A	02-11-1993
		DE 3876863 A	04-02-1993
		DE 3876863 T	09-06-1993
		JP 1006057 A	10-01-1989
		US 4845168 A	04-07-1989
GB 1032983 A		BE 643962 A	15-06-1964
		CH 465208 A	
		DE 1495714 A	03-07-1969
		FR 1381169 A	17-03-1965
		NL 6402891 A	05-10-1964
		SE 309850 B	08-04-1969
US 5674952 A	07-10-1997	JP 2045168 C	09-04-1996
		JP 4288338 A	13-10-1992
		JP 7081016 B	30-08-1995
		US 5846478 A	08-12-1998
		CA 2063194 A	19-09-1992
		EP 0505162 A	23-09-1992
EP 0997496 A	03-05-2000	CN 1253971 A	24-05-2000
WO 9413740 A	23-06-1994	AU 5556794 A	04-07-1994
		CA 2130476 A	23-06-1994
WO 0039192 A	06-07-2000	DE 19859929 A	29-06-2000
		AU 1976300 A	31-07-2000