



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 77/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/46681 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Oktober 1998 (22.10.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02022 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. April 1998 (07.04.98) (30) Prioritätsdaten: 197 15 120.5 11. April 1997 (11.04.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GLÜCK, Alexander [DE/DE]; Marcigny-Strasse 21, D-67251 Freinsheim (DE). GÖTZ, Walter [DE/DE]; Dhauner Strasse 79, D-67067 Ludwigshafen (DE). LOHRBÄCHER, Volker [DE/DE]; Kißlichstrasse 1, D-69469 Weinheim (DE). MC KEE, Graham, Edmund [GB/DE]; Heinrich-Strieffler-Strasse 68, D-67433 Neustadt (DE). VÖLKEL, Mark [DE/DE]; Allmendweg 11a, D-68526 Ladenburg (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle et al., Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: THERMOPLASTIC SHAPED BODIES WITH SEGMENTS OF VARYING RIGIDITY (54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMKÖRPER MIT SEGMENTEN UNTERSCHIEDLICHER STEIFIGKEIT (57) Abstract The shaped body consists of a) 5 to 95 wt. % molding material A comprising at least one thermoplastic polyamide, copolyamide or a blend thereof as constituent A1, optionally filling and/or reinforcing substances as constituent A2, impact resistance modifiers as constituents A3 and other auxiliary and processing agents as constituent A4 and b) 5 to 95 wt. % of a molding material B comprising a thermoplastic polyamide, copolyamide or the blends thereof as constituent B1, at least one chained rubber-elastic polymer as constituent B2 and optionally other auxiliary and processing agents as constituent B3. The segment surfaces of molding materials A and B are joined to each in the shaped body. The inventive shaped bodies can be used in the automobile industry, e.g. as air or coolant ducts. (57) Zusammenfassung Der Formkörper besteht aus a) 5 bis 95 Gew.-% einer Formmasse A aus mindestens einem thermoplastischen Polyamid, Copolyamid oder deren Blends als Komponente A1, gegebenenfalls Füll- und/oder Verstärkungstoffen als Komponente A2, Schlagzähmodifikatoren als Komponente A3 und weiteren Zusatzstoffen und Verarbeitungshilfsmitteln als Komponente A4, und b) 5 bis 95 Gew.-% einer Formmasse B aus mindestens einem thermoplastischen Polyamid, Copolyamid oder deren Blends als Komponente B1, mindestens einem vernetzten kautschukelastischen Polymerisat als Komponente B2 und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen und Verarbeitungshilfsmitteln als Komponente B3, wobei im Formkörper Segmente aus den Formmassen A und B flächig miteinander verbunden sind. Diese Formkörper können im Kraftfahrzeugbereich, beispielsweise als Luft- oder Kühlflüssigkeitsführungsrohre, verwendet werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

**Thermoplastische Formkörper mit Segmenten
unterschiedlicher Steifigkeit**

10

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formkörper, insbesondere Hohlformkörper, aus Hart- und Weichsegmenten, Verfahren zu ihrer Herstellung durch Spritzguß, Extrusion und Extrusionsblasformen sowie die Verwendung von Formmassen A und B zur Herstellung der Formkörper.

Die Herstellung von Hohlformkörpern geschieht heute in großem Maß durch Blasformen. Dabei wird der Schlauch in das geöffnete Werkzeug extrudiert und aufgeblasen und danach das Werkzeug geschlossen. Über die gewünschte Form hinausstehende Kunststoffteile werden abgequetscht und nach der Entformung als sogenannte Butzen entfernt, die rezykliert werden müssen. Die erhaltenen Formteile weisen eine umlaufende Quetschnaht auf, die eine Schwachstelle darstellt.

Zur quetschnahtfreien Herstellung von Formteilen mit komplizierter Geometrie steht heute mit dem 3D-Blasformen ein fortschrittliches Verfahren zur Verfügung. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Verfahren fallen überstehende Kunststoffteile, die abgequetscht und als Butzen entfernt werden müssen, nur an den beiden Enden des Schlauches bzw. Vorformlings an. Auch vermeidet dieses Verfahren die Bildung von längslaufenden Quetschnähten. Dieses Verfahren ist zum Beispiel in DE-A 37 18 605 beschrieben.

35

Zur Herstellung von Formteilen mit in Längsrichtung alternierender Materialkombination wird dieses Verfahren in vorteilhafter Weise mit der sequentiellen Coextrusion kombiniert. Dabei wird bei der Extrusion des Vorformlings die formgebende Düse abwechselnd von mehreren Extrudern mit verschiedenen Materialien beschickt, so daß ein Schlauch mit Segmenten unterschiedlicher Zusammensetzung und Materialeigenschaften gebildet wird. Dadurch ist es beispielsweise möglich, Blasformteile mit flexiblen Endzonen und starrem Mittelteil in einem Arbeitsgang herzustellen. Bisher mußten solche Teile durch aufwendige Montage vieler Teile hergestellt werden.

10

Für die Coextrusion ist eine gute Haftung der Komponenten zueinander notwendig. Vorteilhafterweise erfolgt daher kein völliges Umschalten von einer Komponente auf die andere, sondern nur eine Variierung des Wandstärkeverhältnisses, so daß in jedem Abschnitt des Formteils Schichten beider Komponenten vorliegen. Dadurch wird eine flächige Verbindung der beiden Komponenten erreicht, wodurch die Haftung verbessert wird.

Für eine gute Haftung ist auch eine gute Verträglichkeit der Komponenten untereinander Voraussetzung.

20

Anwendungsgebiete für Formteile mit alternierenden Eigenschaftskombinationen sind der Automobil- und Maschinenbau. So können in einem Rohr - beispielsweise in einem Ladeluftrohr für einen Kraftfahrzeug-Turbodieselmotor - Dämpfungs- und Wärmeausdehnungssegmente untergebracht werden. Ferner sind für viele Anwendungen eine gute Wärmeformbeständigkeit und eine hohe Chemikalienresistenz der Teile - beispielsweise gegen Verschmutzung durch Öl - erforderlich, wobei beide Komponenten diese Eigenschaften aufweisen müssen, da die Qualität eines aus mehreren Komponenten bestehenden Teils durch seine schwächste Komponente begrenzt wird.

30

In EP-B 0 393 409 sind Formkörper aus mehreren, über begrenzte Berührungsflächen in Verbindung stehenden Teilen beschrieben, wobei die Teilstücke aus einem polyolefinmodifizierten Polyamid - einem Polyamid in Mischung mit einem mit Carboxyl- oder Säureanhydridgruppen funktionalisierten Polyolefin - bzw. aus einem Polyolefin bestehen. Die Verbindung der Teile erfolgt durch Anspritzen oder Anextrudieren einer Komponente an ein erstarrtes Teilstück aus der anderen Komponente. Die Haftung der an sich inkompatiblen Polymeren der Formkörper-Teilstücke ist auf die verträglichmachende Wirkung des funktionalisierten Polyolefins zurückzuführen.

10

In EP-A 0 659 534 sind sequentiell extrudierte Kühlflüssigkeitsleitungen mit einer berstdruckfesten Außenschicht und einer für Kühlmittel inerten, nicht quellbaren Innenschicht offenbart, wobei die äußere Schicht aus einem Polyamid und die mit der äußeren Schicht verträgliche Innen- oder Zwischenschicht aus mit Carboxyl- oder Säureanhydridgruppen modifizierten Polyolefinen besteht.

15

Gemäß EP-A 0 659 535 können diese Kühlflüssigkeitsleitungen durch Extrusionsblasformen, kombiniert mit 3D-Schlauchmanipulation, hergestellt werden.

20

Nachteilig an diesen Formteilen ist die Verwendung von Schichten aus Polyolefinkomponenten mit vergleichsweise geringer Wärmeformbeständigkeit. Aufgabe der Erfindung ist es daher, thermoplastische Formteile mit alternierenden Hart/Weich-Segmenten bereitzustellen, wobei die Weichsegmente neben einer hohen Flexibilität insbesondere auch eine hohe Chemikalienresistenz und Wärmeformbeständigkeit aufweisen und zudem eine gute Haftung zu einem im wesentlichen aus Polyamid bestehenden Hartsegment gegeben ist. Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, Formteile mit Segmenten unterschiedlicher Steifigkeit aus flächig miteinander verbundenen Komponenten

25

30

bereitzustellen, wobei jede der Komponenten eine hohe Wärmeform- und Wärmealterungsbeständigkeit, hohe Dauergebrauchstemperatur, hohe Chemikalienresistenz, insbesondere eine hohe Resistenz gegen Öl, Kraftstoff und Kühlfüssigkeiten, sowie eine hohe Zug- bzw. Berstdruckfestigkeit aufweist.

5

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Formkörper aus

a) 5 bis 95 Gew.-% einer Formmasse A aus

- 10 a1) 40 bis 100 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids, Copolyamids oder deren Blends als Komponente A1,
a2) 0 bis 60 Gew.-% Füll- und/oder Verstärkungsstoffen als Komponente A2,
a3) 0 bis 20 Gew.-% Schlagzähmodifikatoren als Komponente A3 und
15 a4) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel als Komponente A4,

wobei die Summe der Mengen der Komponenten A1 und gegebenenfalls A2 bis A4 100 Gew.-% ergibt,

20

b) 5 bis 95 Gew.-% einer Formmasse B aus

- b1) 20 bis 79,9 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids, Copolyamids oder deren Blends als Komponente B1,
25 b2) 20,1 bis 80 Gew.-% mindestens eines vernetzten kautschukelastischen Polymerisats als Komponente B2 und
b3) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel als Komponente B3,

wobei die Summe der Mengen der Komponenten B1, B2 und gegebenenfalls B3 100 Gew.-% ergibt,

wobei im Formkörper Segmente aus den Formmassen A und B flächig
5 miteinander verbunden sind.

Es wurde gefunden, daß bei Verwendung eines hochvernetzten, kautschuk-
elastischen Polymerisats in Mischung mit einem Polyamid auch bei einem
hohen Anteil des kautschukelastischen Polymerisats in der Mischung die
10 kohärente Phase von dem Polyamid gebildet wird. Durch den Polymerisat-
anteil wird eine Weichkomponente (Formmasse B) erhalten, die auch die
Eigenschaften des Polyamids, insbesondere eine hohe Wärmeformbeständig-
keit, Chemikalienresistenz, Zug- und Berstdruckfestigkeit aufweist und außer-
dem mit der Hartkomponente (Formmasse A) aus Polyamid verträglich ist.

15

FORMMASSE A

Formmasse A ist aufgebaut aus

- 20 a1) 40 bis 100 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids,
Copolyamids oder deren Blends als Komponente A1,
a2) 0 bis 60 Gew.-% Füll- und/oder Verstärkungsstoffen als Komponente
A2,
a3) 0 bis 20 Gew.-% Schlagzähmodifikatoren als Komponente A3,
25 a4) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel als
Komponente A4,

wobei die Summe der Mengen der Komponenten A1 und gegebenenfalls A2
bis A4 100 Gew.-% ergibt,

30

Als Komponente A1 enthalten die Formmassen A 40 bis 100, bevorzugt 70 bis 100, besonders bevorzugt 85 bis 100 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids, Copolyamids oder deren Blends.

- 5 Die verwendbaren Polyamide sind an sich bekannt. Beispiele hierfür sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylenpimelinsäureamid, Polyhexamethylenkorksäureamid, Polyhexamethylenazelaensäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid, Polyhexamethylen-dodekandisäurediamid, Polyoctamethylenkorksäureamid, Polydodekamethylen-dodekandisäureamid, Poly-11-aminounde-
- 10 kansäureamid und Bis-(4-aminocyclohexyl)-methandodecansäureamid oder die durch Ringöffnung von Lactamen, z. B. Polycaprolactam oder Poly-laurinlactam, erhaltenen Produkte. Auch Polyamide auf der Basis von Terephthal- oder Isophthalsäure als Säurekomponente und/oder Trimethylhexamethylen-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan
- 15 als Diaminkomponente sowie Polyamidgrundharze, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Polymeren oder deren Komponenten hergestellt worden sind, sind geeignet. Als Beispiel hierfür seien Copolykondensate aus Terephthalsäure, Hexamethyldiamin und Caprolactam (PA 6T/6) genannt, sowie aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure
- 20 und Hexamethyldiamin (PA 6T/6I), welche auch als ternäre Copolykondensate mit anderen polyamidbildenden Monomeren aufgebaut sein können: z. B. mit Adipinsäure (PA 6I/6T/66) oder mit alicyclischen Diaminen wie Bis(4-aminocyclohexyl)methan oder Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan.
- 25 Vorzugsweise setzt man teilkristalline Polyamide ein, bevorzugt PA 6, PA 66, PA 6T/6, PA 6/6T, PA 6T/6I, PA 6T/66, PA 6T/6I/66, PA 66/6T (Copolykondensate aus Hexamethyldiamin, Adipinsäure, Caprolactam und Iso- bzw. Terephthalsäure) sowie PA 46. Es können auch Mischungen verschiedener Polyamide eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Poly-
- 30 amid 66 und Polyamid 6, insbesondere Polyamid 6 eingesetzt.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung liegt die Viskositätszahl der Komponente A1 zwischen 130 bis 500, bevorzugt liegt sie zwischen 140 bis 400. Die Viskositätszahlen werden üblicherweise nach ISO 307 an 0,5 gew.-%-igen Lösungen in 96 gew.-%-iger Schwefelsäure bei 25°C bestimmt.

5

Als Komponente A2 kann die Formmasse A bis zu 60, bevorzugt 10 bis 30, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% eines Füll- oder Verstärkungstoffes enthalten. Bevorzugt sind faserförmige Verstärkungstoffe wie Glasfasern, Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern. Besonders
10 bevorzugt werden Glasfasern, insbesondere Glasfasern aus E-Glas, eingestetzt.

Weiterhin können als Komponente A2, allein oder in Mischung mit den genannten faserförmigen Verstärkungstoffen, mineralische Füllstoffe wie Wollastonit, Kaolin, Quarz, Glimmer oder Calciumcarbonat vorliegen.

15

Bevorzugt sind die Füll- bzw. Verstärkungstoffe mit einem Haftvermittler wie Alkylaminoalkoxysilan behandelt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die Komponente A2 ausschließlich aus Glasfasern.

20

Als Komponente A3 kann die Formmasse A bis zu 20 Gew.-% Schlagzähmodifikatoren enthalten. Schlagzähmodifikatoren sind mit reaktiven Gruppen gepfropfte Polyolefine und sind an sich bekannt. Geeignete Schlagzähmodifikatoren sind beispielsweise in US 4,174,358 , Spalte 6, Zeile 21 bis Spalte
25 7, Zeile 26 beschrieben.

Als Komponente A4 kann die Formmasse A bis zu 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Deren Anteil beträgt vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A.
30

Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch UV-Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe, Pigmente und Flammschutzmittel.

5 Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Formmassen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z. B. Halogenide, ausgewählt aus der Gruppe von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z. B. Lithium-, Natrium-, Kaliumhalogenide, und Kupfer-(I)-halogenide, z. B. Chloride, Bromide oder Iodide, oder Mischungen
10 davon. Ferner kann man sterisch gehinderte Phenole, sekundäre aromatische Amine, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzen.

15 Beispiele für UV-Stabilisatoren sind substituierte Resorcine, sterisch gehinderte Phenole, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die man im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% einsetzen kann.

Gleit- und Entformungsmittel, die man in der Regel in Mengen bis zu 1
20 Gew.-% den thermoplastischen Formmassen zusetzen kann, sind beispielsweise langkettige Fettsäuren oder deren Derivate wie Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren.

25 Als Flammschutzmittel kann man beispielsweise roten oder schwarzen Phosphor oder eine phosphorhaltige Verbindung in Mengen von 3 bis 10 Gew.-% einsetzen. Bevorzugtes Flammschutzmittel ist elementarer Phosphor, insbesondere in Kombination mit glasfaserverstärkten Formmassen.

Weitere bevorzugte Flammschutzmittel sind organische Phosphorverbindungen wie die Ester der Phosphorsäure, Phosphorigen Säure und von Phosphon- und Phosphinsäure sowie tertiäre Phosphine und Phosphinoxide. Als Beispiel sei Triphenylphosphinoxid genannt. Dieses kann allein oder vermischt mit
5 Hexabrombenzol oder einem chlorierten Biphenyl und wahlweise Antimontrioxid verwendet werden.

Als Flammschutzmittel sind auch solche Verbindungen geeignet, die Phosphor-Stickstoff-Bindungen enthalten, wie Phosphonnitrilchlorid, Phosphorsäureesteramide, Phosphinsäureamide, Tris-(aziridinyl)-phosphinoxid oder
10 Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid.

Weiterhin können organische Farbstoffe wie Nigrosin, Pigmente wie Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumselenid, Phthalocyanine, Ultramarinblau und
15 Ruß als Farbstoffe zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Nylon 22 sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-%.

20

Die Komponente A hat vorzugsweise einen Zug-Elastizitätsmodul > 2000 , besonders bevorzugt > 2800 , insbesondere > 3500 MPa. Die Bestimmung des Zug-Elastizitätsmoduls erfolgt dabei nach ISO 527 an einkomponentigen Zugstäben.

25

FORMMASSE B

Die Formmasse B ist aufgebaut aus

- 5 b1) 20 bis 79,9 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids, Copolyamids oder deren Blends als Komponente B1,
b2) 20,1 bis 80 Gew.-% mindestens eines vernetzten kautschukelastischen Polymerisats als Komponente B2 und
b3) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel als
10 Komponente B3,

wobei die Summe der Mengen der Komponenten B1, B2 und gegebenenfalls B3 100 Gew.-% ergibt.

- 15 Als Komponente B1 enthält die Formmasse B 20 bis 79,9, bevorzugt 20 bis 70, besonders bevorzugt 25 bis 55, insbesondere 30 bis 45 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids, Copolyamids oder deren Blends. Es können die Polyamide eingesetzt werden, die auch als Komponente A1 in der Formmasse A enthalten sein können. Besonders bevorzugt sind hier
20 ebenfalls Polyamid 66 und Polyamid 6, insbesondere Polyamid 6.

- Als Komponente B2 enthält die Formmasse B 20,1 bis 80, bevorzugt 30 bis 80, besonders bevorzugt 45 bis 75, insbesondere 55 bis 70 Gew.-% mindestens eines vernetzten kautschukelastischen Polymerisats. Die Komponente B2
25 bildet die disperse Phase.

- Als Komponente B3 kann die Formmasse B bis zu 30, bevorzugt bis zu 10 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Es können die Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel eingesetzt werden, die
30 auch in der Formmasse A als Komponente A4 enthalten sein können.

Die Vicat-Erweichungstemperatur - bestimmt nach ISO 306, Methode B - der Formmasse B ist vorzugsweise $> 180^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $> 200^{\circ}\text{C}$.

5

Der Zug-Elastizitätsmodul der Formmasse B beträgt im allgemeinen 50 bis 1500, bevorzugt 200 bis 1000, besonders bevorzugt 350 bis 800 MPa.

Bevorzugte vernetzte kautschukelastische Polymerisate B2 sind Propfcopolymerisate aus

10 b21) 50 bis 97,9, bevorzugt 75 bis 95,5, besonders bevorzugt 85 bis 95 Gew.-% mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomers als Komponente B21,

15 b22) 2 bis 50, bevorzugt 4 bis 25, besonders bevorzugt 8 bis 15 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren als Komponente B22 und

20 b23) 0,1 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomeren mit einer gegenüber Polyamid reaktiven Gruppe als Komponente B23.

Als für die Komponente B21 geeignete olefinisch ungesättigte Monomere können gelten die C_{1-10} , bevorzugt C_{1-8} -Alkylester der (Meth)acrylsäure, 25 besonders bevorzugt n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat.

Als vernetzende Monomere B21 werden polyfunktionelle Monomere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen eingesetzt. Von diesen werden polyfunktionelle, insbesondere difunktionelle Verbindungen mit nicht 30 konjugierten Doppelbindungen bevorzugt. Beispielsweise seien hier Divinyl-

benzol, Diallylfumarat, Diallylmaleinat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodeceny lacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat genannt, von denen die letzten beiden besonders bevorzugt werden.

- 5 Als olefinisch ungesättigte Monomere B23 mit einer gegenüber Polyamid reaktiven Gruppe eignen sich besonders Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Glycidymethacrylat, insbesondere Acrylsäure oder Methacrylsäure.
- 10 Vorzugsweise ist das kautschukelastische Polymerisat ein Kern-Schale-Polymerisat, d. h. ein aus einem Kern (Pfropfgrundlage) und einem oder mehreren Hüllen (Pfropfauflage) aufgebautes Polymerisat. Bevorzugt weist die Pfropfgrundlage nur die Komponenten B21 und B22 auf, während die gegenüber Polyamid reaktive Gruppen enthaltende Komponente B23 nur in der Schale
- 15 vorliegt. Durch diesen Aufbau wird gewährleistet, daß die Gruppen, die eine Haftung an die Komponente B1 bewirken, auch an der Oberfläche der Polymerisatteilchen vorliegen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung dienen als Pfropf-

20 grundlage vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C , bevorzugt unter -20°C , insbesondere unter -30°C .

Geeignete Herstellverfahren zur Herstellung der Pfropfgrundlage A1 sind an sich bekannt und z.B. in der DE-B 1 260 135 beschrieben. Entsprechende

25 Produkte sind auch kommerziell erhältlich. Als besonders vorteilhaft hat sich die Herstellung durch Emulsionspolymerisation erwiesen.

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators werden vorzugsweise so gewählt, daß der Latex des

30 Acrylsäureesters, der zumindest teilweise vernetzt ist, eine mittlere Teilchen-

größe im Bereich von 10 bis 10 000, bevorzugt von 100 bis 1000 nm aufweist. Vorzugsweise hat der Latex eine enge Teilchengrößenverteilung.

Vorzugsweise wird die Pfropfhülle in Emulsion hergestellt, wie dies z.B. in
5 der DE-B 12 60 135, DE-A 32 27 555, DE-A 31 49 357 und DE-A 34
14 118 beschrieben ist.

FORMKÖRPER

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die Formkörper aus Formmassen A und B, deren Zug-Elastizitätsmodule sich mindestens um einen Faktor 2 unterscheiden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Formmassen
15 A und B als Komponenten A1 und B1 das gleiche Polyamid.

Das Vermischen der Komponenten A1 bis A4 zur Formmasse A bzw. der
Komponenten B1 bis B3 zur Formmasse B kann nach den bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise erfolgt das Mischen der Komponenten durch
20 gemeinsames Extrudieren oder Kneten der Komponenten.

Zweckmäßigerweise verwendet man hierzu Extruder, z.B. Einschnecken- oder
Zweischneckenextruder oder andere herkömmliche Plastifizierungsvorrichtungen wie Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen.
25

Das in wäßriger Dispersion erhaltene Produkt der Propfcopolymerisation (Komponente B2) kann, beispielsweise durch Sprühtrocknung, vor dem Vermischen vollständig getrocknet werden und als pulverförmiges Polymerisat mit den übrigen Komponenten vermischt werden. Es kann aber auch, wie
30 in DE-A 33 13 919 beschrieben, die wäßrige Polymerisatdispersion einge-

setzt werden. Dabei wird vorzugsweise zuerst das Polyamid in der Mischvorrichtung plastifiziert. Beim Vermischen der Polyamid-Schmelze mit der Polymerisatdispersion verdampft dann das Wasser, und die Kautschukteilchen verteilen sich gleichmäßig in der Schmelze.

5

Die Herstellung der Formkörper aus den Formmassen A und B kann nach bekannten Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Spritzguß, Extrusion oder Extrusionsblasformen.

- 10 Die Herstellung der Formkörper kann beispielsweise durch Spritzguß erfolgen. Dabei können die Formmassen A oder B an ein erstarrtes Teilstück aus der jeweils anderen Formmasse angespritzt oder anextrudiert werden. Die Herstellung der Formkörper kann auch im Zweikomponenten-Spritzguß durch simultanes Anspritzen mit beiden Formmassen A und B, vorzugsweise
15 von entgegengesetzten Enden der Spritzgußform aus, erfolgen.

Die Herstellung von Formkörpern im Spritzguß erfolgt vorzugsweise aus Formmassen A und B, die als Polyamid-Komponenten A1 bzw. B1 Polyamide mit einer Viskositätszahl von 140 bis 185 enthalten.

20

- Die Formmassen A und B werden besonders vorteilhaft zur Herstellung von Hohlformkörpern eingesetzt. Die Herstellung von Hohlformkörpern aus unterschiedlichen Formmassen A und B erfolgt im allgemeinen durch Coextrusion der Formmassen A und B, wobei die formgebende Düse von mindestens
25 zwei verschiedenen Extrudern beschickt wird. Es wird ein Schlauch extrudiert, der beide Formmassen A und B aufweist. Der extrudierte Schlauch kann der gewünschte Formkörper selbst - beispielsweise ein gerades Rohr - oder aber ein Vorformling sein, aus dem durch weitere Verfahrensschritte der Formkörper hergestellt wird.

30

Bei der Coextrusion des Hohlformkörpers oder Vorformlings kann mit zeitlich konstanten Stoffströmen von jedem der Extruder gearbeitet werden. Dabei wird ein Schlauch extrudiert, der über die Wanddicke verteilt eine Abfolge von Schichten gleicher oder unterschiedlicher Dicke aus jeweils
5 einer der Formmassen A oder B aufweist, wobei die Schichtdicke und Zusammensetzung über die gesamte Länge des Schlauches konstant bleibt.

Vorteilhafter ist jedoch die Herstellung der Hohlformkörper oder Vorformlinge durch sequentielle Coextrusion, d. h. mit alternierenden Stoffströmen.
10 Dies kann in der Weise geschehen, daß die formgebende Düse abwechselnd von je einem der Extruder, d. h. abwechselnd nur mit der Formmasse A oder der Formmasse B beschickt wird. Dabei wird ein Schlauch extrudiert, der über seine gesamte Länge eine alternierende Zusammensetzung mit Segmenten aus jeweils nur einer der Formmassen A oder B aufweist. Das
15 Umschalten von einem Extruder auf den anderen kann schlagartig oder innerhalb eines begrenzten Zeitintervalls kontinuierlich erfolgen. Im letzteren Fall wird ein Schlauch erhalten, bei dem in einem (im Vergleich zur Gesamtlänge des extrudierten Schlauches) begrenzten Abschnitt Schichten aus beiden Formmassen vorliegen, wobei sich das Schichtdickenverhältnis kontinuierlich von 100% der Formmasse A (B) auf 100 % der Formmasse B
20 (A) ändert. Dadurch wird eine flächige Verbindung zwischen den einzelnen Segmenten des Hohlformkörpers oder Vorformlings erreicht, mit dem Ergebnis einer deutlich verbesserten Haftung zwischen den Segmenten.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt kein vollständiges Umschalten von der einen Formmasse auf die andere. Dadurch werden Formkörper erhalten, die über ihre gesamte Länge beide Schichten aus jeweils der Formmasse A und B aufweisen, wobei die Abfolge der Schichten von außen nach innen beliebig sein kann. Dadurch können Hohlformkörper
30 per aus Hart- und Weichsegmenten mit unterschiedlichem Schichtdicken-

verhältnis erhalten werden. Das Verhältnis der Schichtdicken kann für jedes Segment grundsätzlich beliebig gewählt werden. Im allgemeinen besteht der Anteil der Schicht aus Formmasse A an der Wandstärke in den Hartsegmenten der Formkörper 70 bis 99,9, bevorzugt 70 bis 99, besonders bevorzugt 80 bis 95, insbesondere 85 bis 90 % und in den Weichsegmenten der Formkörper 0,1 bis 30, bevorzugt 1 bis 30, besonders bevorzugt 5 bis 20, insbesondere 10 bis 15 %, wobei der Anteil der Schicht aus der Formmasse B jeweils zu 100% komplementär ist. Vorzugsweise erfolgt die Änderung der Schichtdicken zwischen den Hart- und Weichsegmenten nicht schlagartig, sondern kontinuierlich über einen Länge, die beispielsweise der 5-fachen Wandstärke entspricht.

Es können auch Vorformlinge oder Formkörper extrudiert werden, die mehr als nur zwei Schichten aufweisen, wobei die Abfolge der Schichten von außen nach innen beliebig sein kann, und die Dicke der einzelnen Schichten variieren kann. Beispielsweise kann ein Aufbau der Formkörper aus drei Schichten mit der Abfolge A-B-A oder B-A-B vorliegen. Die Formkörper können auch Segmente mit unterschiedlicher Anzahl von Schichten aufweisen.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Formkörper zwei Schichten auf.

Die Coextrusion kann mit weiteren, an sich bekannten Verfahrensschritten zur Herstellung von Hohlformkörpern mit von der einfachen Schlauchform (gerade Geometrie mit über die Länge konstantem Durchmesser) abweichender Geometrie kombiniert werden. Die Herstellung von Hohlformkörpern kann beispielsweise durch Extrusionsblasformen geschehen. Dabei wird der Schlauch in eine geöffnete Form extrudiert, die Form geschlossen und der Schlauch aufgeblasen. Im formgebenden Schritt werden die Wände des Vorformlings durch den Gas-Innendruck gegen die Innenwand der Form gepreßt und erstarren.

Die Formgebung kann auch in der Weise erfolgen, daß der Vorformling zuerst aufgeblasen und die Form anschließend geschlossen wird. Dadurch werden im allgemeinen Hohlformkörper mit umlaufender Quetschnaht erhalten.

5

Vorzugsweise erfolgt bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper die Formgebung durch Aufblasen des Vorformlings nach Schließen der Form.

10 Die Herstellung von Hohlformkörpern mit komplizierter Geometrie kann auch durch Kombination von Blasformen und sogenannter 3D-Extrusion erfolgen. Dabei wird ein Schlauch extrudiert und unter Verformung entsprechend der Formkörperkonturen in die geöffnete Werkzeughälfte eingelegt. Das Einlegen des Schlauches kann beispielsweise durch Bewegen der geöffneten Blasform
15 unter dem Extruder, durch Bewegen des Extruders über der geöffneten Blasform oder durch Manipulation des extrudierten Schlauches mittels eines Greifarms erfolgen. Dann wird die Blasform geschlossen und der Schlauch aufgeblasen. Der extrudierte Schlauch kann auch in die Blasform eingesaugt und aufgeblasen werden. Verfahren zur 3-D-Extrusion bzw. Schlauchmanipulation sind dem Fachmann bekannt. Es werden Hohlformkörper komplizierter
20 Geometrie ohne umlaufende Quetschnaht erhalten.

Die Formmassen A und B, die zur Herstellung von Hohlformkörpern durch einfache (Co)extrusion ohne anschließendes Blasformen verwendet werden,
25 weisen vorzugsweise als Komponenten A1 bzw. B1 Polyamide mit einer Viskositätszahl zwischen 190 und 285 auf.

Die Formmassen A und B, die zur Herstellung von Hohlformkörpern durch Extrusion mit anschließendem Blasformen verwendet werden, weisen vorzugs-

weise als Komponenten A1 bzw. B1 Polyamide mit einer Viskositätszahl zwischen 250 und 400 auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Hohlformkörper durch 3D-Extrusion und anschließendes Blasformen hergestellt. Dabei können Blasformteile mit flexiblen Endzonen und hartem Mittelteil hergestellt werden. Typische Anwendungsfälle sind vor allem Teile für den Automobil- und Maschinenbau. Beispiele sind Luftansaugrohre oder Luftführungsrohre, die für eine gute Montage und Abdichtung der Enden einerseits und eine ausreichende Stabilität gegen Unter- bzw. Überdruck im Mittelteil andererseits eine Weich-Hart-Weich-Kombination erfordern.

Die erfindungsgemäßen Formkörper weisen den Vorteil auf, daß trotz der unterschiedlichen Steifigkeit der Formkörper-Segmente andere für die Anwendung wesentliche Eigenschaften über die gesamte Länge des Formkörpers erhalten bleiben, also sowohl in den Hart- als auch in den Weichsegmenten vorliegen.

So weist die Formmasse B trotz ihres unter Umständen hohen Olefinpolymerisat-Anteils die für Polyamide typischen Eigenschaften wie eine hohe Wärmeformbeständigkeit und gute Lösungsmittelbeständigkeit auf. Diese Eigenschaften sind folglich auch in den Weichsegmenten (mit einem hohen Anteil der Formmasse B) gegeben. Auch ist die Zugfestigkeit der Komponente B vergleichsweise hoch. Die erfindungsgemäßen Formkörper zeichnen sich daher über ihre gesamte Länge durch eine hohe Berstdruckfestigkeit aus.

Die erfindungsgemäßen Formkörper zeichnen sich insbesondere auch dadurch aus, daß sie Segmente unterschiedlicher Zusammensetzung mit unterschiedlichen Eigenschaftskombinationen vereinen, ohne daß Zwischenschichten aus

Haftvermittlern vorliegen müssen. Solche Zwischenschichten sind in der Regel nicht erwünscht, da sie die Zahl der Materialübergänge erhöhen. Ferner stellen Zwischenschichten aus üblichen Haftvermittlern Schwachstellen bezüglich Wärmeformbeständigkeit und Chemikalienresistenz (Lösungsmittel-
5 beständigkeit) dar.

Die erfindungsgemäßen Formkörper zeichnen sich insbesondere auch durch eine hohe Dauergebrauchstemperatur und gute Wärmealterungsbeständigkeit aus. Daher eignen sie sich besonders für Anwendungen im Kraftfahrzeug-
10 bereich, insbesondere für den Einsatz im Innern von Kraftfahrzeugen, beispielsweise im Motorraum als Gas- oder Flüssigkeitsleitungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Hohlformkörper in Form von Luft- und Kühlflüssigkeitsführungsrohren für
15 Kraftfahrzeuge hergestellt.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

BEISPIELE

20

In den Beispielen kamen zweikomponentige Zugstäbe aus den Formmassen A und B sowie einkomponentige Zugstäbe aus jeweils einer Formmasse zum Einsatz.

25 Zur Herstellung der zweikomponentigen Zugstäbe wurden die Formmassen A und B bei 270°C mit einer Arburg-Zweikomponenten-Spritzgußmaschine zu Normzugstäben gemäß den Dimensionen von ISO 527 verspritzt (Dicke: 4 mm, Länge: 160 mm, Breite Mittelbereich: 10 mm), wobei die Zugstäbe von beiden Seiten mit je einer Komponente so angespritzt wurden, daß die
30 Trennlinie zwischen A und B etwa in der Mitte des Zugstabes zu liegen

kam. Die Trennlinie war durch die unterschiedliche Einfärbung der Komponenten problemlos sichtbar.

Ferner wurden von den jeweiligen Komponenten nach Standard-Methode
5 einkomponentige Zugstäbe gespritzt.

An den Zweikomponenten-Zugstäben wurde die Zugfestigkeit (Bruch erfolgte immer an der Grenzfläche) bestimmt.

10 An den Einkomponenten-Zugstäben wurde der Zug-Elastizitätsmodul und die Reißfestigkeit nach ISO 527 sowie die Vicat-Erweichungstemperatur (Methode B) nach ISO 306 bestimmt. Ferner wurden Teile aus den jeweiligen Formmassen für 6h in Toluol unter Rückfluß gekocht und die Lösungsmittelaufnahme bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle wieder-
15 dergegeben.

Die eingesetzten Formmassen wiesen die folgende Zusammensetzung auf:

BEISPIEL 1

20

Formmasse A aus Polyamid 6 mit 30 Gew.-% Glasfaser verstärkt, Viskositätszahl (VZ) = 142 ml/g (Ultramid B3WG6 der BASF AG, Ludwigshafen, DE)

25

Formmasse B aus 42 Gew.-% Polyamid 6, VZ = 150 (Ultramid B3 der BASF AG) und 58 Gew.-% eines Dispersionskautschuks aus n-Butylacrylat mit 8% Dicyclopentadienylacrylat (DCPA) als Vernetzer, Propfhülle aus Methylmethacrylat mit 1 Gew.-% Methacrylsäure, mit einer Teilchengröße von 0,1 μm , konfektioniert bei 280°C mit einem Zweiwellenextruder (ZSK

30 von Werner + Pfeiderer) bei 200 Umdrehungen und einem Durchsatz von 12 kg/h.

BEISPIEL 2

5

wie Beispiel 1, jedoch Formmasse A aus Polyamid 6 mit 15 Gew.-% Glasfasern verstärkt, VZ = 175 ml/g (Ultramid B35WG3 der BASF AG)

BEISPIEL 3

10

wie Beispiel 1, jedoch Formmasse A aus unverstärktem Polyamid 6, VZ = 180 ml/g (Ultramid B35W der BASF AG)

BEISPIEL 4

15

Formmasse A aus unverstärktem Polyamid 6, VZ = 330 ml/g (Ultramid B6W der BASF AG)

Formmasse B aus 42 Gew.-% Polyamid 6, VZ = 250 (Ultramid B4 der
20 BASF AG) und 58% des Dispersionskautschuks aus Beispiel 1

BEISPIEL 5

wie Beispiel 4, aber Formmasse B aus 35 Gew.-% des Polyamids und 65
25 Gew.-% des Dispersionskautschuks

BEISPIEL 6

wie Beispiel 4, aber Formmasse B aus 55 Gew.-% des Polyamids und 45
30 Gew.-% des Dispersionskautschuks

BEISPIEL 7

wie Beispiel 4, aber Formmasse B aus 70 Gew.-% des Polyamids und 30 Gew.-% des Dispersionskautschuks

5

BEISPIEL 8

wie Beispiel 4, aber Formmasse A aus Polyamid 6 mit 20 Gew.-% Glasfasern verstärkt, VZ = 300 (Ultramid KR 4465 G4 der BASF AG)

10

VERGLEICHSBEISPIEL V 1

wie Beispiel 4, aber Formmasse B aus 90 Gew.-% des Polyamids und 10 Gew.-% des Dispersionskautschuks

15

VERGLEICHSBEISPIEL V 2

wie Beispiel 4, aber Formmasse B mit 42 Gew.-% des Polyamids und 58 Gew.-% eines unvernetzten Dispersionskautschuks aus 100 Gew.-% n-Butylacrylat im Kern und 99 Gew.-% n-Butylacrylat und 1 Gew.-% Methacrylsäure in der Schale.

20

VERGLEICHSBEISPIEL V 3

wie Beispiel 4, aber Formmasse B aus 42 Gew.-% des Polyamids und 58 Gew.-% eines Ethylen-Propylen-Copolymeren mit 30 Gew.-% Ethylen, gepfropf mit mit 0,8 Gew.-% Maleinsäureanhydrid (Exxelor VA 1803 von EXXON Chemicals) als Weichpolymer

25

VERGLEICHBSBEISPIEL V 4

wie Vergleichsbeispiel V 2, aber Formmasse B aus 70 Gew.-% des Polyamids und 30 Gew.-% des Weichpolymeren

5

VERGLEICHBSBEISPIEL V 5

wie Beispiel 4, aber Formmasse B aus 42 Gew.-% des Polyamids und 58 Gew.-% eines Copolymeren aus 63 Gew.-% Ethylen, 35 Gew.-% Butylacrylat und 2 Gew.-% Acrylsäure (Lotader 4700 von Atochem) als Weichpolymer

10

VERGLEICHBSBEISPIEL V 6

15 wie Vergleichsbeispiel V 4, aber Formmasse B aus 70 Gew.-% des Polyamids und 30 Gew.-% des Weichpolymeren

BEISPIEL 10

20 Eine modifizierte Zweikomponenten-Blasform-Anlage mit zwei 90 mm-Extrudern und einem 45 mm-Extruder wurde mit einer Formmasse A aus Polyamid 6, VZ = 310 ml/g (Ultramid B6W der BASF AG) auf einem der 90 mm-Extruder und einer Formmasse B aus einer konfektionierten Mischung aus 42 Gew.-% Polyamid 6, VZ = 285 (Ultramid B4 der BASF
25 AG) und 58 Gew.-% eines Dispersionskautschuks aus n-Butylacrylat mit 4% Vernetzer, Pfpföhülle aus Methylmethacrylat mit 1 Gew.-% Methacrylsäure (Paraloid 3387 von Rohm + Haas) auf dem zweiten 90 mm-Extruder betrieben, der 45 mm-Extruder war außer Betrieb. Durch modifizierte Steuerung konnte der Durchsatz der beiden Extruder zwischen den Betriebszuständen:

30

Betriebszustand 1: Extruder 1 = 54 kg/h, Extruder 2 = 6 kg/h

Betriebszustand 2: Extruder 1 = 6 kg/h, Extruder 2 = 54 kg/h

5 umgeschaltet werden. Der Gesamtdurchsatz betrug 60 kg/h, die Verarbeitungstemperatur betrug in beiden Extrudern 250°C. Es wurde ein Schlauch von 1500 mm mit einer äußeren Schicht aus der Formmasse A und einer inneren Schicht aus der Formmasse B ausgestoßen und zu einem geraden, rechteckigen Hohlformkörper von 120 mm x 120 mm Querschnitt und 720
10 mm Länge aufgeblasen. Die Wanddicke lag zwischen 3 und 5 mm. Es wurden am Anfang und am Ende des Schlauches Hartsegmente aus 90 Gew.-% der Formmasse A (außen) und 10 Gew.-% der Formmasse B (innen), in der Mitte ein 150 mm langes Weichsegment aus 10 Gew.-% der Formmasse A (außen) und 90 Gew.-% der Formmasse B (innen) extrudiert.
15 Der Übergang zwischen den beiden Schichtdicke-Verteilungen erfolgte auf einer Strecke von jeweils 20 mm.

BEISPIEL 11

20 wie Beispiel 10, aber mit einer Formmasse A aus Polyamid 6 mit 20 Gew.-% Glasfasern verstärkt, VZ = 300 (Ultramid KR 4465 G4 der BASF AG)

Es wurden Hohlformkörper mit einheitlicher Oberfläche und guter Haftung
25 zwischen den Segmenten erhalten.

Tabelle 1

Bei- spiel	Zug-E-Mo- dul Formmasse A	Zugfestigkeit Formmasse A	Zug-E-Mo- dul Formmasse B	Zugfestigkeit Formmasse B	2-Kompo- nenten-Zug- festigkeit	VST (Methode B) Formmasse A	VST (Methode B) Formmasse B	Lösungsmit- telaufnahme Formmasse A	Lösungsmit- telaufnahme Formmasse B
1	8000	185	800	35	32	225	195	< 1%	11,5
2	4800	155	800	35	32	225	195	< 1%	11,5
3	3050	90	800	35	33	219	195	< 1%	11,5
4	2950	85	800	35	33	219	195	< 1%	11,5
5	2950	85	620	30	29	219	185	< 1%	14,0
6	2950	85	1145	41	36	219	201	< 1%	10,0
7	2950	85	1450	50	48	219	205	< 1%	7,9
8	5000	160	800	35	30	225	195	< 1%	11,5
V 1	2950	85	2480	57	55	219	212	< 1%	2,9
V 2	2950	85	245	12	10	219	78	< 1%	zerfällt
V 3	2950	85	200	10	8	219	65	< 1%	zerfällt
V 4	2950	85	1370	55	50	219	179	< 1%	12,0
V 5	2950	85	250	10	10	219	59	< 1%	zerfällt
V 6	2950	85	1410	58	52	219	182	< 1%	11,0

VST = Vicat-Erweichungstemperatur

5

10

15

20

5

Patentansprüche

10 1. Formkörper aus

a) 5 bis 95 Gew.-% einer Formmasse A aus

- 15 a1) 40 bis 100 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids, Copolyamids oder deren Blends als Komponente A1,
a2) 0 bis 60 Gew.-% Füll- und/oder Verstärkungsstoffen als Komponente A2,
a3) 0 bis 20 Gew.-% Schlagzähmodifikatoren als Komponente A3,
a4) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel als Komponente A4,
- 20

wobei die Summe der Mengen der Komponenten A1 und gegebenenfalls A2 bis A4 100 Gew.-% ergibt,

25 b) 5 bis 95 Gew.-% einer Formmasse B aus

- b1) 20 bis 79,9 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids, Copolyamids oder deren Blends als Komponente B1,
b2) 20,1 bis 80 Gew.-% mindestens eines vernetzten kautschukelastischen Polymerisats als Komponente B2 und
30 b3) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel als Komponente B3,

wobei die Summe der Mengen der Komponenten B1, B2 und gegebenenfalls B3 100 Gew.-% ergibt,

35

wobei im Formkörper Segmente aus den Formmassen A und B flächig miteinander verbunden sind.

- 5 2. Formkörper nach Anspruch 1, wobei die Formmasse A eines oder mehrere der nachstehenden Merkmale aufweist:
- Komponente A1 enthält Polyamid 6 und/oder 66,
 - Komponente A2 besteht aus Glasfasern,
 - 10 - Komponente A4 enthält Wärmestabilisatoren
 - Viskositätszahl von Komponente A1 beträgt 130 bis 500
 - Zug-Elastizitätsmodul von Formmasse A ist > 2000 MPa.
- 15 3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Formmasse B eines oder mehrere der nachstehenden Merkmale aufweist:
- Komponente B1 enthält Polyamid 6 und/oder 66
 - Komponente B3 enthält Wärmestabilisatoren
 - Zug-Elastizitätsmodul von Formmasse B beträgt 50 bis 1500 MPa
 - 20 - Vicat-Erweichungstemperatur (Methode B) der Formmasse B ist $> 180^{\circ}\text{C}$
- 25 4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente B2 um durch Emulsionspolymerisation hergestellte Copolymere aus
- b21) 50 bis 97,9 Gew.-% mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomers, vorzugsweise eines C_{1-8} -Alkylester der Acrylsäure, insbesondere n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat als Komponente B21,
- 30

b22) 2 bis 50 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen vernetzen-
den Monomeren als Komponente B22 und

b23) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines olefinisch ungesättigten
Monomeren mit einer gegenüber Polyamid reaktiven Gruppe,
5 bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäu-
reanhydrid, Fumarsäure und/oder Glycidylmethacrylat, insbeson-
dere Acrylsäure oder Methacrylsäure, als Komponente B23,

wobei die Summe der Mengen der Komponenten B21, B22 und B23
10 100 Gew.-% ergibt, mit einem oder mehreren der Merkmale:

- B2 ist ein Kern/Schale-Polymer,
- die reaktiven Gruppen liegen nur in der Schale vor,
- Glasübergangstemperatur des Kerns $< 0^{\circ}\text{C}$
- 15 - die Teilchengröße beträgt 0,01 bis 10 μm

handelt.

5. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit mindestens einem
20 der Merkmale

- die Zug-Elastizitätsmodule der Formmassen A und B unterscheiden
sich mindestens um einen Faktor 2,
- die Formmassen A und B enthalten das gleiche Polyamid

25

6. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeich-
net, daß der Formkörper ein Hohlformkörper ist.

7. Formkörper nach Anspruch 6 in Form eines Luft- oder Kühlflüssigkeits-
30 führungsrohres für Kraftfahrzeuge.

8. Formkörper nach Anspruch 6 oder 7, wobei die Wandung des Hohlformkörpers zumindest teilweise von außen nach innen eine Abfolge von Schichten aus den Formmassen A und B darstellt, wobei von außen nach innen die Abfolge A - B und/oder B - A vorliegt.
- 5
9. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, hergestellt durch Spritzgießen, Extrusion oder Extrusionsblasformen.
10. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus den Formmassen A und B, wie sie in den Ansprüchen 1 bis 5 definiert sind, durch
- 10
- Spritzgießen, wobei die Komponenten A1 und B1 eine Viskositätszahl von 140 bis 185 aufweisen, oder
 - Extrusion, wobei die Komponenten A1 und B1 eine Viskositätszahl von 190 bis 285 aufweisen, oder
 - Extrusionsblasformen, wobei die Komponenten A1 und B1 eine Viskositätszahl von 250 bis 400 aufweisen.
- 15
11. Verwendung der Formmassen A und/oder B, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert sind, zur Herstellung von Formkörpern, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert sind.
- 20
12. Verwendung von Formkörpern nach einem der Ansprüche 1 bis 9 im Kraftfahrzeugbereich.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/02022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L77/00

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 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 400 428 A (BASF AG) 5 December 1990 see page 1, line 5 - page 1, line 13 see page 1, line 26 - page 7, line 35 ---	
A	EP 0 261 748 A (SHELL INT RESEARCH) 30 March 1988 see page 3, line 52 - page 9, line 23 ---	
A	EP 0 738 763 A (UBE INDUSTRIES) 23 October 1996 see claims ---	
A	US 4 174 358 A (EPSTEIN BENNETT N) 13 November 1979 cited in the application -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

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

14 August 1998

Date of mailing of the international search report

27/08/1998

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02022

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0400428	A	05-12-1990	DE 3917600 A	06-12-1990
			CA 2015999 A	30-11-1990
			JP 3012452 A	21-01-1991
EP 0261748	A	30-03-1988	US 4795782 A	03-01-1989
			AU 602725 B	25-10-1990
			AU 7890487 A	31-03-1988
			CA 1322798 A	05-10-1993
			DE 3781353 A	01-10-1992
			DK 500187 A	26-03-1988
			JP 2602664 B	23-04-1997
			JP 63089550 A	20-04-1988
			JP 2712016 B	10-02-1998
			JP 8208771 A	13-08-1996
			KR 9613123 B	30-09-1996
			NO 173283 C	24-11-1993
			NO 176182 B	07-11-1994
			US 5006601 A	09-04-1991
			CA 1339040 A	01-04-1997
			KR 9613075 B	30-09-1996
CA 1322797 A	05-10-1993			
EP 0738763	A	23-10-1996	JP 8291251 A	05-11-1996
			EP 0685505 A	06-12-1995
			US 5786423 A	28-07-1998
US 4174358	A	13-11-1979	CA 1133164 A	05-10-1982
			CH 649566 A	31-05-1985
			DE 2622973 A	09-12-1976
			FR 2311814 A	17-12-1976
			GB 1552352 A	12-09-1979
			JP 1344392 C	29-10-1986
			JP 51143061 A	09-12-1976
			JP 55044108 B	10-11-1980
			JP 1554624 C	23-04-1990
			JP 59131649 A	28-07-1984
			JP 63054308 B	27-10-1988
			NL 7605495 A, B	25-11-1976

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02022

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08L77/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 400 428 A (BASF AG) 5. Dezember 1990 siehe Seite 1, Zeile 5 - Seite 1, Zeile 13 siehe Seite 1, Zeile 26 - Seite 7, Zeile 35	
A	EP 0 261 748 A (SHELL INT RESEARCH) 30. März 1988 siehe Seite 3, Zeile 52 - Seite 9, Zeile 23	
A	EP 0 738 763 A (UBE INDUSTRIES) 23. Oktober 1996 siehe Ansprüche	
A	US 4 174 358 A (EPSTEIN BENNETT N) 13. November 1979 in der Anmeldung erwähnt	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

14. August 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/08/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
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

Bevollmächtigter Bediensteter

Leroy, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02022

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0400428 A	05-12-1990	DE 3917600 A	06-12-1990
		CA 2015999 A	30-11-1990
		JP 3012452 A	21-01-1991
EP 0261748 A	30-03-1988	US 4795782 A	03-01-1989
		AU 602725 B	25-10-1990
		AU 7890487 A	31-03-1988
		CA 1322798 A	05-10-1993
		DE 3781353 A	01-10-1992
		DK 500187 A	26-03-1988
		JP 2602664 B	23-04-1997
		JP 63089550 A	20-04-1988
		JP 2712016 B	10-02-1998
		JP 8208771 A	13-08-1996
		KR 9613123 B	30-09-1996
		NO 173283 C	24-11-1993
		NO 176182 B	07-11-1994
		US 5006601 A	09-04-1991
		CA 1339040 A	01-04-1997
		KR 9613075 B	30-09-1996
		CA 1322797 A	05-10-1993
EP 0738763 A	23-10-1996	JP 8291251 A	05-11-1996
		EP 0685505 A	06-12-1995
		US 5786423 A	28-07-1998
US 4174358 A	13-11-1979	CA 1133164 A	05-10-1982
		CH 649566 A	31-05-1985
		DE 2622973 A	09-12-1976
		FR 2311814 A	17-12-1976
		GB 1552352 A	12-09-1979
		JP 1344392 C	29-10-1986
		JP 51143061 A	09-12-1976
		JP 55044108 B	10-11-1980
		JP 1554624 C	23-04-1990
		JP 59131649 A	28-07-1984
		JP 63054308 B	27-10-1988
		NL 7605495 A, B	25-11-1976