

(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
30. Mai 2013 (30.05.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/075982 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 77/00 (2006.01) C08K 3/08 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) C08K 3/16 (2006.01)
C08L 25/08 (2006.01) C08K 3/32 (2006.01)
C08L 25/16 (2006.01) C08L 79/02 (2006.01)
C08L 35/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/072531

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. November 2012 (14.11.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11190751.5 25. November 2011 (25.11.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): GABRIEL, Claus [DE/DE];
Karlstraße 39, 64347 Griesheim (DE). PRUSTY,
Manoranjan [IN/DE]; Karl-Mathy-Straße 5, 68167
Mannheim (DE). BAUMERT, Martin [DE/SG]; 396
Laurel Wood Avenue, Singapore 275981 (SG).
GÜNTHERBERG, Norbert [DE/DE]; Nachtigallenweg
44, 67346 Speyer (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen
(DE).

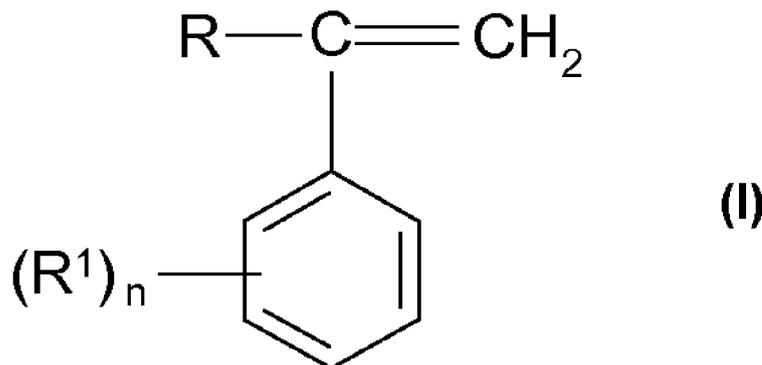
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: BLOW-MOULDABLE POLYAMIDE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung : BLASFORMBARE POLYAMIDFORMMASSEN



(57) Abstract: Thermoplastic moulding compounds containing A) 10 to 99.7 wt% of a polyamide, B) 1 to 30 wt% of an impact modifier, C) 0.1 to 10 wt% of a copolymer consisting of C1) 50 to 95 wt% styrene or substituted styrenes of general formula (I) or mixtures thereof, wherein R is an alkyl radical with 1 to 8 C atoms or a hydrogen atom and R¹ is an alkyl radical with 1 to 8 C atoms and n has the value 0, 1, 2 or 3 and C2) 5 to 50 wt% structural units derived from one or more dicarboxylic acid anhydrides, D) 0.001 to 20 wt% iron powder, E) 0.05 to 3 wt% of a copper-containing stabiliser, F) 100 ppm to 5 wt% of a phosphorus-containing, inorganic acid or the salts thereof or the ester derivatives thereof or mixtures thereof, G) 0 to 2 wt% of a polyethyleneimine homopolymer or copolymer, H) 0 to 60 wt% of other additives, wherein the sum total of weight percentages A) to H) amounts to 100%.

(57) Zusammenfassung: Thermoplastische Formmassen enthaltend A) 10 bis 99,7 Gew.-% eines Polyamids, B) 1 bis 30 Gew.-% eines Schlagzählmodifiziers, C) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Copolymerisates aus C1) 50 bis 95 Gew.-%

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2013/075982 A1



Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel (I) oder deren Mischungen, worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat und C2) 5 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren Dicarbonsäureanhydriden abgeleitete Struktureinheiten, D) 0,001 bis 20 Gew.-% Eisenpulver, E) 0,05 bis 3 Gew.-% eines kupferhaltigen Stabilisators, F) 100 ppm bis 5 Gew.-% einer phosphorhaltigen, anorganischen Säure oder deren Salze oder deren Esterderivate oder deren Mischungen, G) 0 bis 2 Gew.-% eines Polyethylenimin-Homopolymerisates oder -Copolymerisates, H) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozent A) bis H) 100 % ergibt.

Blasformbare Polyamidformmassen

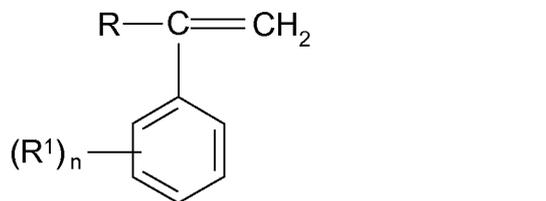
Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend

- A) 10 bis 99,7 Gew.-% eines Polyamids,
- B) 1 bis 30 Gew.-% eines Schlagzähmodifiers,
- C) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Copolymerisates aus

10

- C₁) 50 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen



15

worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat und

- 20 C₂) 5 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren Dicarbonsäureanhydriden abgeleitete Struktureinheiten,

- D) 0,001 bis 20 Gew.-% Eisenpulver,
- E) 0,05 bis 3 Gew.-% eines kupferhaltigen Stabilisators,
- 25 F) 100 ppm bis 5 Gew.-% einer phosphorhaltigen anorganischen Säure oder deren Salze oder deren Esterderivate oder deren Mischungen,
- G) 0 bis 2 Gew.-% eines Polyethylenimin-Homopolymerisates oder -Copolymerisates,
- H) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

30 wobei die Summe der Gewichtsprozente A) bis H) 100 % ergibt.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung derartiger Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art und die hierbei erhältlichen Formkörper, vorzugsweise Kfz-Innenteile jeglicher Art.

35

Thermoplastische Polyamide wie PA6 und PA66 werden häufig in Form von glasfaserverstärkten Formmassen als Konstruktionswerkstoffe für Bauteile, die während ihrer Lebensdauer erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind, eingesetzt, wobei es zu thermooxidativen Schädigungen kommt. Durch Zusatz von bekannten Wärmestabilisatoren kann das Auftreten der thermooxidativen Schädigung zwar hinausgezögert nicht aber dauerhaft verhindert werden, was sich z.B. in

40

5 einem Abfallen der mechanischen Kennwerte äußert. Die Verbesserung der Wärmealterungsbeständigkeit (WAB) von Polyamiden ist überaus wünschenswert, da dadurch längere Lebenszeiten für thermisch belastete Bauteile erreicht werden können, bzw. deren Ausfallrisiko gesenkt werden kann. Alternativ kann eine verbesserte WAB auch den Einsatz der Bauteile bei höheren Temperaturen ermöglichen.

10 Der Einsatz von elementarem Eisenpulver in Polyamiden ist aus den DE-A 26 02 449 , JP-A 09/221590 , JP-A 2000/86889 (jeweils als Füllstoff), JP-A 2000/256 123 (als Dekorzusatz) sowie WO 2006/074912 und WO 2005/007727 (Stabilisatoren) bekannt.

10 Weitere Kombinationen von speziellen Eisenpulvern mit anderen Stabilisatoren sind aus den WO 2011/051123, WO 2011/051121 und WO 2010/076145 bekannt.

15 Die Oberfläche der Formkörper ist verbesserungsbedürftig, da bei der Wärmealterung sich poröse Stellen bilden sowie Blasenbildung erfolgt.

Die oben genannten Additive führen zu einem Molekulargewichtsabbau, der die Verarbeitung mittels Spritzguß erleichtert.

20 Für die Herstellung von Blasformkörpern sind die bekannten Formmassen nicht geeignet, da insbesondere die Schmelzestabilität nicht ausreichend ist.

Blasformbare Polyamidformmassen sind aus den US 4,966,941, EP-A 295 906, CA 1,323,953 sowie DE-A 10042176 bekannt.

25 Die WAB und Schmelzestabilität sind jedoch nicht zufriedenstellend.

30 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische, blasformbare Polyamidformmassen zur Verfügung zu stellen, welche eine verbesserte WAB und eine gute Oberfläche nach Wärmealterung sowie Mechanik aufweisen. Insbesondere Schmelzestabilität beim Blasformen und die Oberfläche von Blasformkörpern sollte verbessert sein.

Unter Schmelzestabilität soll sowohl die Schmelzefestigkeit als auch die thermische Stabilität (Molmassenveränderung über definierte Zeiträume) verstanden werden.

35 Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

40 Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 bis 99,7, vorzugsweise 20 bis 99,5 und insbesondere 30 bis 94 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 88 Gew.-% mindestens eines Polyamides.

Die Polyamide der erfindungsgemäßen Formmassen weisen im allgemeinen eine Viskositätszahl von 90 bis 350, vorzugsweise 110 bis 240 ml/g auf, bestimmt in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C gemäß ISO 307. Insbesondere bevorzugt sind Polyamide mit einer VZ größer 150, vorzugsweise größer 165 ml/g.

5

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

10

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

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

Als Diamine eignen sich besonders Alkandiamine mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 20 8 Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin (z.B. Ultramid® X17 der BASF SE, ein 1 : 1 molares Verhältnis von MXDA mit Adipinsäure), Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-amino-cyclohexyl)methan, 2,2-Di-(4-aminophenyl)-propan, 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan oder 1,5-Diamino-2-methyl-pentan.

25 Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylen-sebacinsäureamid und Polycaprolactam sowie Copolyamide 6/66, insbesondere mit einem Anteil von 5 bis 95 Gew.-% an Caprolactam-Einheiten (z.B. Ultramid® C33 der BASF SE).

Weiterhin geeignete Polyamide sind erhältlich aus ω -Aminoalkylnitrilen wie beispielsweise Aminocapronitril (PA 6) und Adipodinitril mit Hexamethyldiamin (PA 66) durch sog. Direktpolymerisation in Anwesenheit von Wasser, wie beispielsweise in der DE-A 10313681, EP-A 1198491 und EP 922065 beschrieben.

35 Außerdem seien auch noch Polyamide erwähnt, die z.B. durch Kondensation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid 4,6). Herstellungsverfahren für Polyamide dieser Struktur sind z.B. in den EP-A 38 094, EP-A 38 582 und EP-A 39 524 beschrieben.

Weiterhin sind Polyamide, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten 40 Monomeren erhältlich sind, oder Mischungen mehrerer Polyamide geeignet, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist. Besonders bevorzugt sind Mischungen von Polyamid 66 mit anderen Polyamiden, insbesondere Copolyamide 6/66.

Weiterhin haben sich solche teilaromatischen Copolyamide wie PA 6/6T und PA 66/6T als besonders vorteilhaft erwiesen, deren Triamingehalt weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,3 Gew.-% beträgt (siehe EP-A 299 444). Weitere hochtemperaturbeständige Polyamide sind aus der EP-A 19 94 075 bekannt (PA 6T/6I/MXD6).

5

Die Herstellung der bevorzugten teilaromatischen Copolyamide mit niedrigem Triamingehalt kann nach den in den EP-A 129 195 und 129 196 beschriebenen Verfahren erfolgen.

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

10

AB-Polymere:

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

AA/BB-Polymere

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

AA/BB-Polymere

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

PA 6I/6T/PACM	Wie PA 6I/6T + Diaminodicyclohexylmethan
PA 12/MACMI	Laurinlactam, Dimethyl-diaminodicyclohexylmethan, Isophthalsäure
PA 12/MACMT	Laurinlactam, Dimethyl-diaminodicyclohexylmethan, Terephthalsäure
PA PDA-T	Phenylendiamin, Terephthalsäure

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 30, bevorzugt 5 bis 25 und insbesondere 10 bis 25 Gew.-% eines Schlagzähmodifiers (oft auch Kautschuk, oder kautschukelastisches Polymerisat genannt).

5

Bevorzugt ist beispielsweise ein Copolymerisat I aufgebaut aus

- B₁) 35 bis 89,9 Gew.-% Ethylen
- B₂) 10 bis 60 Gew.-% 1-Octen oder 1-Buten oder Propylen oder deren Mischungen und
- 10 B₃) 0,05 bis 5 Gew.-% funktioneller Monomere, wobei die funktionellen Monomeren ausgewählt sind aus der Gruppe der Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- oder Oxazolingruppen oder deren Mischungen,

15 oder ein Copolymerisat II aus

- B₁) 50 bis 98 Gew.-% Ethylen
- B₄) 2 bis 50 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder (Meth)Acrylates mit 1 bis 18 C-Atomen, oder
- 20 B₅) 0 bis 20 Gew.-% funktioneller Monomere ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäureanhydrid- oder Epoxidgruppen oder deren Mischungen,

oder deren Mischungen.

25 Der Anteil der funktionellen Gruppen B₃) beträgt 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 4 und insbesondere 0,3 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% B).

Besonders bevorzugte Komponenten B₃) sind aus einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder einem funktionellen Derivat einer solchen Säure aufgebaut.

30

Grundsätzlich eignen sich alle primären, sekundären und tertiären C₁-C₁₈-Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, doch werden Ester mit 1 - 12 C-Atomen, insbesondere mit 2 - 10 C-Atomen bevorzugt.

35 Beispiele hierfür sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-, i-Butyl- und t-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl- und Decylacrylate bzw. die entsprechenden Ester der Methacrylsäure. Von diesen werden n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat besonders bevorzugt.

Anstelle der Ester oder zusätzlich zu diesen können in den Olefinpolymerisaten auch säurefunktionelle und/oder latent säurefunktionelle Monomere ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren oder Epoxygruppen aufweisende Monomere enthalten sein.

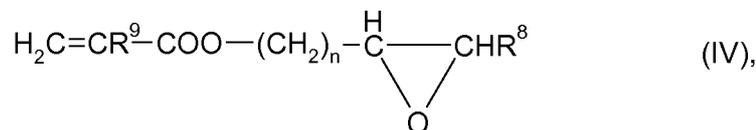
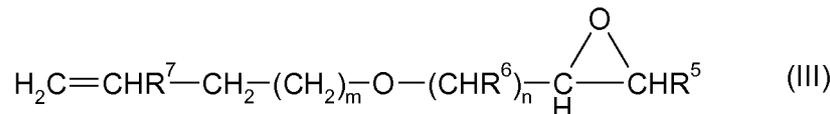
- 5 Als weitere Beispiele für Monomere B₃) seien Acrylsäure, Methacrylsäure, tertiäre Alkylester dieser Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren sowie deren Monoester genannt.

- 10 Als latent säurefunktionelle Monomere sollen solche Verbindungen verstanden werden, die unter den Polymerisationsbedingungen bzw. bei der Einarbeitung der Olefinpolymerisate in die Formmassen freie Säuregruppen bilden. Als Beispiele hierfür seien Anhydride von Dicarbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, insbesondere Maleinsäureanhydrid und tertiäre C₁-C₁₂-Alkylester der vorstehend genannten Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und tert.-Butylmethacrylat angeführt.

- 15 Die säurefunktionellen bzw. latent säurefunktionellen Monomeren und die Epoxygruppenenthaltenden Monomeren werden vorzugsweise durch Zugabe von Verbindungen der allgemeinen Formeln I - IV zum Monomerengemisch in die Olefinpolymerisate eingebaut.



20



wobei die Reste R¹ - R⁹ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20 und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist.

- 25 Bevorzugt für R¹ - R⁷ ist Wasserstoff, für m der Wert 0 oder 1 und für n der Wert 1. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, bzw. Alkenylglycidylether oder Vinylglycidylether.

- 30 Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II, III und IV sind Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid als Komponente B₃) und Epoxygruppenenthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methac-

rylsäure, wobei Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat (als Komponente B₃) besonders bevorzugt werden.

Besonders bevorzugt sind Olefinpolymerisate I aus

5

50 bis 89,8 Gew.-% Ethylen, vorzugsweise 55 bis 85,7,
10 bis 50 Gew.-% 1-Buten, vorzugsweise 14 bis 44,
0,2 bis 2 Gew.-% Acrylsäure oder Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, bevorzugt von
0,3 bis 1 Gew.-%,

10 oder

40 bis 69,9 Gew.-% Ethylen, vorzugsweise 50 bis 64,9,
30 bis 60 Gew.-% 1-Octen, vorzugsweise 35 bis 49,
0,05 bis 2 Gew.-% Acrylsäure oder Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, bevorzugt von
15 0,1 bis 1 Gew.-%.

Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur.

20

Der Schmelzindex der Ethylencopolymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 g/10 min (gemessen bei 190°C und 2,16 kg Belastung).

Das Molekulargewicht dieser Ethylen- α -Olefin-Copolymere liegt zwischen 10.000 und
25 500.000 g/mol, bevorzugt zwischen 15.000 und 400.000 g/mol (Mn, bestimmt mittels GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol mit PS-Eichung).

In einer besonderen Ausführungsform werden mittels sog. single site catalysts hergestellte
30 Ethylen- α -Olefin-Copolymere eingesetzt. Weitere Einzelheiten können der US 5,272,236 entnommen werden. In diesem Fall weisen die Ethylen- α -Olefin-Copolymere eine für Polyolefine enge Molekulargewichtsverteilung kleiner 4, vorzugsweise kleiner 3,5 auf.

Bevorzugt eingesetzte Handelsprodukte B sind Exxelor® VA 1801 oder 1803, Kraton® G 1901
FX oder Fusabond® N NM493 D der Firmen Exxon, Kraton und DuPont sowie Tafmer®MH 7010
35 der Firma Mitsui.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

40 Insbesondere bevorzugt sind Copolymerisate II aufgebaut aus

B₁) 50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen

B₅) 0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

B₄) 1 bis 45, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

5

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i-bzw. t-Butylester.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

10

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

15 Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. Blackley in der Monographie „Emulsion Polymerization“ beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalysatoren sind an sich bekannt.

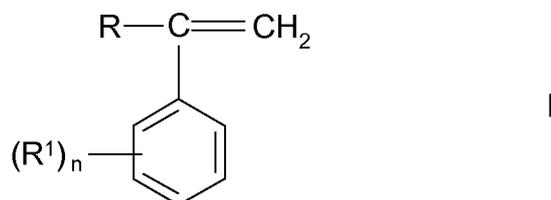
Insbesondere bevorzugt sind Copolymerisate II, welche keine Einheiten B₅) enthalten, wobei jedoch die Säurekomponente B₄) mit Zn neutralisiert wurde. Hierbei sind Ethylen-(Meth)acrylsäure-Copolymere bevorzugt, welche bis zu 72 % mit Zink neutralisiert wurden (im Handel als Surlyn® 9520 der Firma DuPont erhältlich).

20 Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,25 bis 5 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% eines Copolymerisates aus:

25

C₁) 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen

30



worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat und

35 C₂) 5 bis 50, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% von einem oder mehreren Dicarbonsäureanhydriden abgeleitete Struktureinheiten.

Bevorzugte Reste R sind Methyl, Ethyl oder Wasserstoff.

Bevorzugte Reste R¹ sind Methyl, Ethyl.

Bevorzugte Komponenten C₁) sind Styrol oder α -Methylstyrol oder deren Mischungen.

Als Komponente C₂) kommen alle dem Fachmann bekannten und im Stand der Technik beschriebenen Dicarbonsäureanhydride in Betracht; bevorzugt werden Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder deren Mischungen eingesetzt; besonders bevorzugt wird Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

Bevorzugt wird als Komponente C) ein Copolymerisat aus Styrol (C₁) und Maleinsäureanhydrid (C₂) eingesetzt.

Bevorzugt sind Copolymerisate C) mit einem Verhältnis der Einheiten C₁ : C₂ von 1 : 1 bis 8 : 1, bevorzugt von 2 : 1 bis 5 : 1.

Üblicherweise sind derartige Copolymerisate durch radikalische Polymerisation erhältlich.

Mögliche Lösungsmittel sind z.B. N,N-Dimethylformamid (DMF) bei 60°C mit 2,2'-Azobisisobutyronitril als Initiator (vgl. Baruah S.D., Laskar N.C. Styrene-maleic anhydride copolymers: Synthesis characterization, and thermal properties. J. Appl. Polymer Science 60 (1996), 649-656) oder auch Toluol (z.B. Vora R.A. et al., Synthesis and characterization of styrene-maleic anhydride copolymers, J. Polym. Mater. 12 (1995), 111-120).

Geeignet sind kommerzielle, hochmolekulare Copolymere C) mit Molmassen (M_w) zwischen ca. 65000 und 180000 g/mol und Maleinsäureanhydrid-Gehalten von 15 bis 28 % (Fa. Polyscope).

Bevorzugt sind Copolymere C) mit Molkulargewichten (M_w) von 5000 bis 25000, vorzugsweise 8000 bis 15000 g/mol. Derartige Produkte sind unter der Marke SMA® im Handel von der Firma Cray Valley oder Joncryl® ADR 3229 der BASF SE erhältlich.

Als Komponente D) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,001 bis 20, vorzugsweise 0,05 bis 10 und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% Eisenpulver, bevorzugt mit einer Teilchengröße (auch als Partikelgröße bezeichnet) von maximal 10 μ m (d₅₀-Wert). Bevorzugte Fe-Pulver sind durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl erhältlich.

Eisen kommt in mehreren allotropen Modifikationen vor:

1. α -Fe (Ferrit) bildet raumzentrierte Würfelgitter, ist magnetisierbar, löst wenig Kohlenstoff, kommt in reinem Eisen bis 928°C vor. Bei 770°C (Curie-Temperatur) verliert es seine ferromagnetischen Eigenschaften und wird paramagnetisch; Eisen im Temperaturbereich von 770 bis 928°C wird auch als β -Fe bezeichnet. Bei gewöhnlicher Temperatur und einem Druck von mindestens 13000 MPa geht α -Fe in sog. ϵ -Fe unter einer Vol.-Verminderung von ca. 0,20 cm³/mol über, wobei sich die Dichte von 7,85 auf 9,1 (bei 20000 MPa) erhöht.

2. γ -Fe (Austenit) bildet flächenzentrierte Würfelgitter, ist unmagnetisch, löst viel Kohlenstoff und ist nur im Temperaturbereich von 928 bis 1398°C zu beobachten.
3. δ -Fe, raumzentriert, existiert zwischen 1398°C und dem Schmelzpunkt 1539°C.

5

Metallisches Eisen ist allgemein silberweiß, mit einer Dichte 7,874 g/cm³ (Schwermetall), Schmelzpunkt 1539°C, Siedepunkt 2880°C; spezifische Wärme (zwischen 18 und 100°C) etwa 0,5 g⁻¹ K⁻¹, Zugfestigkeit 220 bis 280 N/mm². Die Werte gelten für das chemisch reine Eisen. Großtechnisch wird Eisen durch Verhüttung von Eisenerzen, Eisenschlacken, Kiesabbränden, Gichtstaub und durch Umschmelzen von Schrott und Legierung hergestellt.

10

Das erfindungsgemäße Eisenpulver wird bevorzugt durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl hergestellt, vorzugsweise bei Temperaturen von 150°C bis 350°C. Die hierbei erhältlichen Partikel (Teilchen) haben eine vorzugsweise sphärische Form, d.h. kugelförmig oder nahezu kugelförmige Form (auch als sphärolitisch bezeichnet).

15

Bevorzugtes Eisenpulver weist eine Teilchengrößenverteilung (Partikelgrößenverteilung) wie nachstehend beschrieben auf, wobei die Teilchengrößenverteilung mittels Laserbeugung in einer hoch verdünnten wässrigen Suspension (z.B. mit Beckmann LS13320 Gerät) bestimmt wird. Optional kann die nachfolgend beschriebene Teilchengröße (und Verteilung) durch Mahlen oder/und Sieben eingestellt werden.

20

Hierbei bedeutet d_{xx} = XX% des Gesamtvolumens der Partikel ist kleiner als der Wert.

25 d_{50} -Werte: max. 10 μm , vorzugsweise 1,6 bis 8, insbesondere 2,9 bis 7,5 μm , ganz besonders 3,4 bis 5,2 μm

d_{10} -Werte: vorzugsweise 1 bis 5 μm , insbesondere 1 bis 3 und ganz besonders 1,4 bis 2,7 μm

30 d_{90} -Werte: vorzugsweise 3 bis 35 μm , insbesondere 3 bis 12 und ganz besonders 6,4 bis 9,2 μm .

Bevorzugt weist die Komponente D) einen Eisengehalt von 97 bis 99,8 g/100 g, vorzugsweise von 97,5 bis 99,6 g/100 g auf. Der Gehalt an weiteren Metallen beträgt vorzugsweise unter 1000 ppm, insbesondere unter 100 ppm und ganz besonders unter 10 ppm.

35

Der Fe-Gehalt wird üblicherweise durch Infrarotspektroskopie bestimmt.

Der C-Gehalt beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1,2, vorzugsweise 0,05 bis 1,1 g/100 g und insbesondere 0,4 bis 1,1 g/100g. Dieser C-Gehalt entspricht bei den bevorzugten Eisenpulvern solchen, die im Anschluss an die thermische Zersetzung nicht mit Wasserstoff reduziert werden.

40

Der C-Gehalt wird üblicherweise durch Verbrennen der Probenmenge im Sauerstoffstrom und anschließender IR Detektion des entstandenen CO₂-Gases (mittels Leco CS230 oder CS-mat 6250 der Firma Juwe) in Anlehnung an ASTM E1019 bestimmt.

- 5 Der Stickstoffgehalt beträgt vorzugsweise max. 1,5 g/100 g, bevorzugt von 0,01 bis 1,2 g/100g. Der Sauerstoffgehalt beträgt vorzugsweise max. 1,3 g/100g, bevorzugt 0,3 bis 0,65 g/100g. Die Bestimmungen von N und O erfolgt durch Erhitzen der Probe im Graphitofen auf ca. 2100°C. Der hierbei in der Probe erhaltene Sauerstoff wird zu CO umgesetzt und über einen IR-Detektor gemessen. Der unter den Reaktionsbedingungen freigesetzte N aus den N-haltigen
- 10 Verbindungen wird mit dem Trägergas ausgetragen und mittels WLD (Thermal Conductivity Detector/TC) detektiert und erfasst (beide Methoden in Anlehnung an ASTM E1019).

- Die Klopfdichte (tap density) beträgt vorzugsweise 2,5 bis 5 g/cm³, insbesondere 2,7 bis 4,4 g/cm³. Darunter wird im Allgemeinen die Dichte verstanden, wenn das Pulver in den Contai-
- 15 ner z.B. gefüllt und geschüttelt wird, um eine Kompaktierung zu erzielen. Weiterhin bevorzugte Eisenpulver können mit Eisenphosphat, Eisenphosphit oder SiO₂ oberflächlich beschichtet sein.

- Die BET-Oberfläche gemäß DIN ISO 9277 beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 10 m²/g, insbeson-
- 20 dere 0,1 bis 5 m²/g, bevorzugt 0,2 bis 1 m²/g und insbesondere 0,4 bis 1 m²/g.

- Um eine besonders gute Verteilung der Eisenpartikel zu erzielen, kann man einen Batch mit einem Polymeren einsetzen. Polymere wie Polyolefine, Polyester oder Polyamide sind hierfür geeignet, wobei vorzugsweise das Batchpolymer gleich der Komponente A) ist. Der Masseanteil des Eisens im Polymeren beträgt in der Regel 15 bis 80, vorzugsweise 20 bis 40 Masse-%.
- 25

- Als Komponente E) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,05 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 und insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-% eines Cu-Stabilisators, vorzugsweise eines Cu-(I)-Halogenids, insbesondere in Mischung mit einem Alkalihalogenid, vorzugsweise KJ, insbe-
- 30 sondere im Verhältnis 1 : 4.

- Als Salze des einwertigen Kupfers kommen vorzugsweise Kupfer(I)-Acetat, Kupfer(I)-Chlorid, -Bromid und -Jodid in Frage. Diese sind in Mengen von 5 bis 500 ppm Kupfer, vorzugsweise 10 bis 250 ppm, bezogen auf Polyamid, enthalten.
- 35

- Die vorteilhaften Eigenschaften werden insbesondere erhalten, wenn das Kupfer in molekularer Verteilung im Polyamid vorliegt. Dies wird erreicht, wenn man der Formmasse ein Konzentrat zusetzt, das Polyamid, ein Salz des einwertigen Kupfers und ein Alkalihalogenid in Form einer festen, homogenen Lösung enthält. Ein typisches Konzentrat besteht z.B. aus 79 bis
- 40 95 Gew.-% Polyamid und 21 bis 5 Gew.-% eines Gemisches aus Kupferjodid oder -bromid und Kaliumjodid. Die Konzentration der festen homogenen Lösung an Kupfer liegt bevorzugt zwischen 0,3 und 3, insbesondere zwischen 0,5 und 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht

der Lösung und das molare Verhältnis von Kupfer(I)-Jodid zu Kaliumjodid liegt zwischen 1 und 11,5, vorzugsweise zwischen 1 und 5.

Geeignete Konzentrate sind insbesondere solche mit PA6 und/oder PA66.

5

Als Komponente F) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen von 100 ppm bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 500 ppm bis 1 Gew.-% und insbesondere von 0,01 bis 0,3 Gew.-% einer phosphorhaltigen anorganischen Säure oder deren Salze oder deren Esterderivate oder deren Mischungen.

10

Bevorzugte Säuren sind die Sauerstoffsäuren des Phosphors wie hypophosphorige Säure (Phosphinsäure), phosphorige Säure, Phosphorsäure oder deren Mischungen.

15

Als Metallkationen für derartige Salze sind Übergangsmetallkationen oder Alkali- oder Erdalkalimetallkationen geeignet, wobei Calcium, Barium, Magnesium, Natrium, Kalium, Mangan, Aluminium oder deren Mischungen besonders bevorzugt sind.

Besonders bevorzugte Salze sind Na-hypophosphit, Mangan (II)-hypophosphit $Mn(H_2PO_2)_2$, Aluminium-hypophosphit oder deren Mischungen.

20

Geeignete bevorzugte Esterderivate (Phosphonate oder deren Salze) der Sauerstoffsäuren des Phosphors sind solche, welche gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, Arylreste mit 6 bis 14 C-Atomen als Substituenten tragen.

25

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise das Ca-Salz eines Phosphonates (erhältlich als Irgamol® 195 der BASF SE) oder der Diethylester eines Phosphonates (erhältlich als Irgamol® 295 der BASF SE).

30

Die thermoplastischen Formmassen können als Komponente G) erfindungsgemäß 0 bis 2 Gew.-% mindestens eines Polyethylenimin-Homopolymerisats oder -Copolymerisates enthalten. Bevorzugt beträgt der Anteil von G) 0,01 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1 und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf A) bis H), wobei verzweigte Polyethylenimine bevorzugt sind.

35

Unter Polyethyleniminen im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen sowohl Homo- als auch Copolymerisate verstanden werden, welche beispielsweise nach den Verfahren in Ullmann Electronic Release unter dem Stichwort "Aziridine" oder gemäß WO-A 94/12560 erhältlich sind.

40

Die Homopolymerisate sind im Allgemeinen durch Polymerisation von Ethylenimin (Aziridin) in wässriger oder organischer Lösung in Gegenwart von säureabspaltenden Verbindungen, Säuren oder Lewis-Säuren erhältlich. Derartige Homopolymerisate sind verzweigte Polymere, die in der Regel primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen im Verhältnis von ca. 30 % zu 40 % zu

30 % enthalten. Die Verteilung der Aminogruppen kann im allgemeinen mittels ^{13}C -NMR Spektroskopie bestimmt werden. Diese beträgt vorzugsweise 1/0,7-1,4/0,3-1,1 bis 1/0,8-1,3/0,5-0,9.

Als Comonomere werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, welche mindestens zwei Aminofunktionen aufweisen. Als geeignete Comonomere seien beispielsweise Alkyldiamine mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest genannt, wobei Ethylendiamin und Propylendiamin bevorzugt sind. Weiterhin geeignete Comonomere sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und Bisaminopropylethylendiamin.

Polyethylenimine weisen üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 100 bis 3.000.000, vorzugsweise von 500 bis 2.000.000 auf (bestimmt mittels Lichtstreuung). Das bevorzugte M_w beträgt von 700 bis 1.500.000, insbesondere von 1.000 bis 500.000.

Darüber hinaus eignen sich vernetzte Polyethylenimine, die durch Reaktion von Polyethylenimininen mit bi- oder polyfunktionellen Vernetzern erhältlich sind, welche als funktionelle Gruppe mindestens eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin-, Isocyanateinheit oder ein Halogenatom aufweisen. Als Beispiele seien Epichlorhydrin oder Bischlorhydrinether von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten sowie die in der DE-A 19 93 17 20 und US 4 144 123 aufgeführten Verbindungen genannt. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyethylenimininen sind u.a. aus den o.g. Schriften sowie EP-A 895 521 und EP-A 25 515 bekannt.

Weiterhin sind gepfropfte Polyethylenimine geeignet, wobei als Pfropfmittel sämtliche Verbindungen eingesetzt werden können, die mit den Amino- bzw. Iminogruppen der Polyethylenimine reagieren können. Geeignete Pfropfmittel und Verfahren zur Herstellung von gepfropften Polyethylenimininen sind beispielsweise der EP-A 675 914 zu entnehmen.

Ebenso geeignete Polyethylenimine im Sinne der Erfindung sind amidierete Polymerisate, die üblicherweise durch Umsetzung von Polyethylenimininen mit Carbonsäuren, deren Ester oder Anhydride, Carbonsäureamide oder Carbonsäurehalogenide erhältlich sind. Je nach Anteil der amidierten Stickstoffatome in der Polyethyleniminkette können die amidiereten Polymerisate nachträglich mit den genannten Vernetzern vernetzt werden. Vorzugsweise werden hierbei bis zu 30 % der Aminofunktionen amidiert, damit für eine anschließende Vernetzungsreaktion noch genügend primäre und/oder sekundäre Stickstoffatome zur Verfügung stehen.

Außerdem eignen sich alkoxylierte Polyethylenimine, die beispielsweise durch Umsetzung von Polyethyleniminin mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhältlich sind. Auch derartige alkoxylierte Polymerisate sind anschließend vernetzbar.

Als weitere geeignete erfindungsgemäße Polyethylenimine seien hydroxylgruppenhaltige Polyethylenimine und amphotere Polyethylenimine (Einbau von anionischen Gruppen) genannt

sowie lipophile Polyethylenimine, die in der Regel durch Einbau langkettiger Kohlenwasserstoffreste in die Polymerkette erhalten werden. Verfahren zur Herstellung derartiger Polyethylenimine sind dem Fachmann bekannt, so dass sich weitere Einzelheiten hierzu erübrigen.

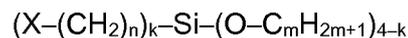
- 5 Als Komponente H) können die erfindungsgemäßen Formmassen bis zu 60, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe enthalten.

10 Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe H) seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% eingesetzt werden.

15 Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

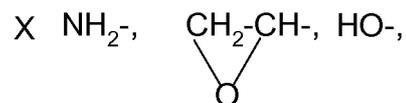
Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

- 20 Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

25



- n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4
 m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2
 30 k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

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

35

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

- 40 Geeignet sind auch Langglasfasern als Komponente H) welche als Roving eingesetzt werden können. Die erfindungsgemäß als Roving eingesetzten Glasfasern weisen einen Durchmesser von 6 bis 20 μm , bevorzugt von 10 bis 18 μm auf, wobei der Querschnitt der Glasfasern rund,

oval oder eckig ist. Insbesondere werden erfindungsgemäß E-Glasfasern verwendet. Es können aber auch alle anderen Glasfasersorten, wie z.B. A-, C-, D-, M-, S-, R-Glasfasern oder beliebige Mischungen davon oder Mischungen mit E-Glasfasern eingesetzt werden.

5 Bevorzugt beträgt das L/D (Länge/Durchmesser)-Verhältnis 100 bis 4000, insbesondere 350 bis 2000 und ganz besonders 350 bis 700.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

10 Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D-(Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vor-

15 Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt sowie zusätzlich plättchen- oder nadelförmige Nanofüllstoffe bevorzugt in Mengen zwischen 0,1 und 10 %. Bevorzugt werden hierfür Böhmit, Bentonit, Montmorillonit, Vermiculit, Hektorit und Laponit eingesetzt. Um eine gute Verträglichkeit der plättchenförmigen Nanofüllstoffe mit dem organischen Bindemittel zu erhalten, werden die plättchenförmigen Nanofüllstoffe nach dem

20 Stand der Technik organisch modifiziert. Der Zusatz der plättchen- oder nadelförmigen Nanofüllstoffe zu den erfindungsgemäßen Nanokompositen führt zu einer weiteren Steigerung der mechanischen Festigkeit.

25 Als Komponente H) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0,05 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 und insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-% eines Schmiermittels enthalten.

Bevorzugt sind Al-, Alkali-, Erdalkalisalze oder Ester oder Amide von Fettsäuren mit 10 bis 44 C-Atomen, vorzugsweise mit 12 bis 44 C-Atomen.

30 Die Metallionen sind vorzugsweise Erdalkali und Al, wobei Ca oder Mg besonders bevorzugt sind.

Bevorzugte Metallsalze sind Ca-Stearat und Ca-Montanat sowie Al-Stearat.

35 Es können auch Mischungen verschiedener Salze eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt

40 Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

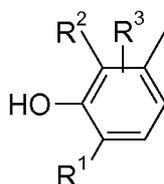
Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

- Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Di(6-Aminoethyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinlaurat, Glycerinmonobehenat und Penta-erythrittristearat.

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

Als sterisch gehinderte Phenole H) eignen sich prinzipiell alle Verbindungen mit phenolischer Struktur, die am phenolischen Ring mindestens eine sterisch anspruchsvolle Gruppe aufweisen.

- Vorzugsweise kommen z.B. Verbindungen der Formel



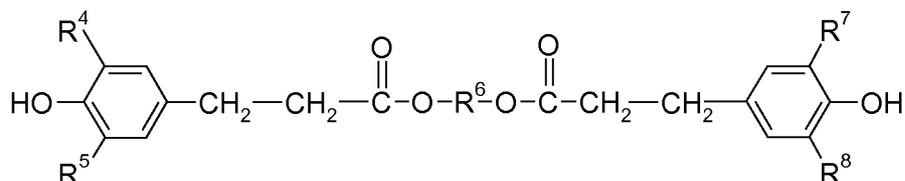
in Betracht, in der bedeuten:

- R^1 und R^2 eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe oder eine substituierte Triazolgruppe, wobei die Reste R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und R^3 eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine substituierte Aminogruppe.

- Antioxidantien der genannten Art werden beispielsweise in der DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617) beschrieben.

Eine weitere Gruppe bevorzugter sterisch gehinderter Phenole leiten sich von substituierten Benzolcarbonsäuren ab, insbesondere von substituierten Benzolpropionsäuren.

- Besonders bevorzugte Verbindungen aus dieser Klasse sind Verbindungen der Formel

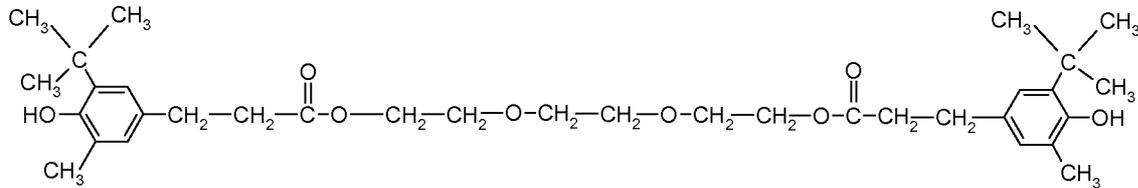


- wobei R^4 , R^5 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkylgruppen darstellen, die ihrerseits substituiert sein können (mindestens eine davon ist eine sterisch anspruchsvolle Gruppe) und

R⁶ einen zweiwertigen aliphatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, der in der Hauptkette auch C-O-Bindungen aufweisen kann.

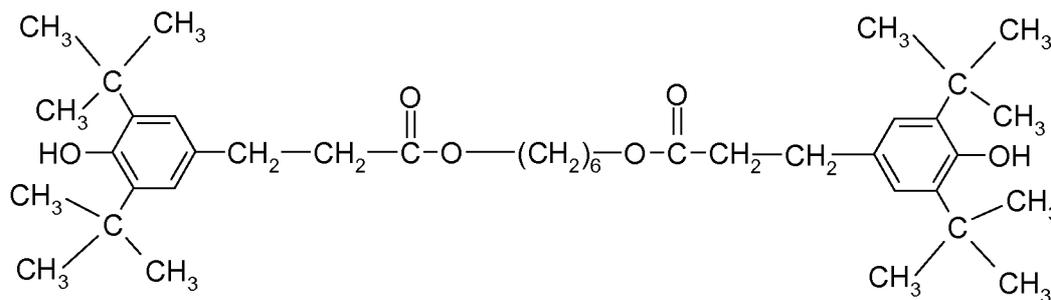
Bevorzugte Verbindungen, die diesen Formeln entsprechen, sind

5



(Irganox® 245 der Firma BASF SE)

10



(Irganox® 259 der Firma BASF SE)

Beispielhaft genannt seien insgesamt als sterisch gehinderte Phenole:

15

2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 1,6-Hexandiol-bis[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Distearyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, 2,6,7-Trioxa-1-phosphabicyclo-[2.2.2]oct-4-yl-methyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydro-cinnamat, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-3,5-distearyl-thiotriazylamin, 2-(2'-Hydroxy-3'-hydroxy-3',5'-di-tert.-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-hydroxymethylphenol, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-dimethylamin.

25

Als besonders wirksam erwiesen haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenyl), 1,6-Hexandiol-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox® 259), Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] sowie N,N'-Hexamethylen-bis-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid (Irganox® 1098) und das vorstehend beschriebene Irganox® 245 der

30

Firma Ciba Geigy, das besonders gut geeignet ist.

Die Antioxidantien H), die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, sind in einer Menge von 0,05 bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen A) bis G) enthalten.

- 5 In manchen Fällen haben sich sterisch gehinderte Phenole mit nicht mehr als einer sterisch gehinderten Gruppe in ortho-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe als besonders vorteilhaft erwiesen; insbesondere bei der Beurteilung der Farbstabilität bei Lagerung in diffusem Licht über längere Zeiträume.
- 10 Bevorzugte Komponenten H) weisen sowohl einen P-haltigen Substituenten als auch eine sterisch gehinderte Phenolgruppierung auf und sind z.B. als Irgafos®168, Irgafos® TPP, Irgafos® TNPP, Irgafos® P-EPQ (Phosphonit) der BASF SE im Handel erhältlich.

15 Als Komponente H) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 und insbesondere 0,25 bis 1,5 Gew.-% eines Nigrosins enthalten.

Unter Nigrosinen versteht man im allgemeinen eine Gruppe von schwarzen oder grauen, mit den Indulinen verwandten Phenazin-Farbstoffen (Azin-Farbstoffen) in verschiedenen Ausführungsformen (wasserlöslich, fettlöslich, spritlöslich), die bei Wollfärberei und -druck, beim
20 Schwarzfärben von Seiden, zum Färben von Leder, Schuhcremes, Firnissen, Kunststoffen, Einbrennlacken, Tinten und dergleichen, sowie als Mikroskopiefarbstoffe Verwendung finden.

Man gewinnt die Nigrosine technisch durch Erhitzen von Nitrobenzol, Anilin und salzsaurem Anilin mit metall. Eisen und FeCl_3 (Name von lateinischem niger = schwarz).

25 Die Komponente H) kann als freie Base oder auch als Salz (z.B. Hydrochlorid) eingesetzt werden.

30 Weitere Einzelheiten zu Nigrosinen sind beispielsweise dem elektronischen Lexikon Römpp Online, Version 2.8, Thieme-Verlag Stuttgart, 2006, Stichwort „Nigrosin“ zu entnehmen.

35 Als Komponente H) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher, usw. enthalten.

40 Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phosphate und Amine (z.B. TAD), 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.

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

Als Flammschutzmittel seien Phosphor, P- und N-haltige Verbindungen genannt.

10

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

15

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 320°C.

20

Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) bis G) sowie gegebenenfalls H) mit einem Präpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

25

Die erfindungsgemäßen langglasfaserverstärkten Polyamidformmassen können durch die bekannten Verfahren zur Herstellung von langfaserverstärktem Stäbchengranulat hergestellt werden, insbesondere durch Pultrusionsverfahren, bei denen der endlose Faserstrang (Roving) mit der Polymerschmelze vollständig durchtränkt und anschließend abgekühlt und geschnitten wird. Das auf diese Art und Weise erhaltene langfaserverstärkte Stäbchengranulat, das bevorzugt eine Granulatlänge von 3 bis 25 mm, insbesondere von 5 bis 14 mm aufweist, kann mit den üblichen Verarbeitungsverfahren (wie z. B. Spritzgießen, Pressen) zu Formteilen weiterverarbeitet werden.

35

Das bevorzugte L/D-Verhältnis des Granulates beträgt nach Pultrusion 2 bis 8, insbesondere 3 bis 4,5.

40

Besonders gute Eigenschaften können beim Formteil mit schonenden Verarbeitungsverfahren erreicht werden. In diesem Zusammenhang bedeutet schonend vor allem, dass ein übermäßiger Faserbruch und die damit einhergehende starke Reduktion der Faserlänge weitgehend

vermieden wird. Beim Spritzguss bedeutet dies, dass Schnecken mit großem Durchmesser und tiefem Kompressionsverhältnis, insbesondere kleiner 2, und großzügig dimensionierte Düsen- und Angusskanäle bevorzugt zum Einsatz kommen. Ergänzend muss dafür gesorgt werden, dass die Stäbchengranulate mit Hilfe von hohen Zylindertemperaturen rasch aufschmelzen (Kontakterwärmung) und die Fasern nicht durch übermäßige Scherbeanspruchung zu stark zerkleinert werden. Unter Berücksichtigung dieser Maßnahmen werden erfindungsgemäß Formteile erhalten, die im Mittel eine höhere Faserlänge aufweisen als vergleichbare Formteile hergestellt aus kurzfaserverstärkten Formmassen. Hierdurch wird eine zusätzliche Verbesserung der Eigenschaften, insbesondere beim Zug- und E-Modul, der Reißfestigkeit und der Kerbschlagzähigkeit erreicht.

Nach der Formteilverarbeitung z.B. durch Spritzguss beträgt die Faserlänge üblicherweise 0,5 bis 10 mm, insbesondere 1 bis 3 mm.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Schmelzefestigkeit und Verarbeitbarkeit, insbesondere beim Extrusionsblasformen (3-D-Saugblasverfahren, 3-D-Ablegeverfahren) oder Spritz-Streckblasformen, bei gleichzeitig guter Mechanik, sowie eine deutlich verbesserte Bindehaftfestigkeit und Oberfläche sowie thermische Stabilität (insbesondere WAB) aus.

Diese eignen sich zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art.

Nachfolgend sind einige Beispiele genannt:

- 25 -Rohre
- Reservoir/Tanks
- Turboladerohre (kalte und heiße Seite), (Ladeluftrohre)
- Luftkanäle
- Entlüftungsschläuche/Rohre (z.B. für Kurbelgehäuse)
- 30 -Solarthermie/Wärmetauscher
- Klimatechnik
- Kompressoren/Verdichtung/Pumpen
- Öfen
- Heißdampf
- 35 -Rohre und Schläuche für Öllüftung oder Kühlwasser
- Rohre und Schläuche für Klimatisierung
- Faltenbälge
- Resonatorgehäuse
- Hülsen, Manschetten, z.B. für Stoßdämpfer
- 40 -Gehäuse
- Druckspeicher

Beispiele

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

5 Komponente A/1

Polyamid 66 mit einer Viskositätszahl VZ von 205 ml/g, gemessen als 0,5 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C nach ISO 307. (Es wurde Ultramid® A34 der BASF SE verwendet).

10 Komponente A/2

PA 6 mit einer VZ von 250 ml/g (Ultramid® B40 der BASF SE).

Komponente B)

15 Ethylen-Methacrylsäurecopolymer (90/10), neutralisiert zu ca. 70 % mit Zink (Surlyn® 9520 der Firma DuPont)

Komponente C)

Styrol-Maleinsäureanhydridcopolymer (3 : 1) (SMA® 3000P von Cray Valley)

$M_w = 9500$ g/mol

20 $M_n = 3800$ g/mol

Komponente D)

Eisenpulver CAS-Nr. 7439-89-6. Bestimmung des Fe, C, N und O-Gehaltes siehe Beschreibung Seite 10 und 11, eingesetzt als 25 %iger Batch in PA 66.

25

Fe	g/100 g	min. 97.7	IR Detektion
C	g/100 g	max.1.0	IRS
N	g/100 g	max. 1.0	TCD
O	g/100 g	max. 0.6	IRS

Teilchengrößenverteilung: (Laserbeugung mit Beckmann LS13320)

d_{10} 1,4 bis 2,7 μm

d_{50} 2,9 bis 4,2 μm

30 d_{90} 6,4 bis 9,2 μm

BET-Oberfläche 0,44 m^2/g (DIN ISO 9277)

Komponente E)

CuJ/KJ im Verhältnis 1 : 4 (20 %-iger Batch in PA 6)

35

Komponente F)

$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times 1 \text{H}_2\text{O}$

Komponente G)

Lupasol®	WF
M _w	25000
Prim/sek./tert. Amine	1/1,2/0,76

Lupasol® = eingetragene Marke der BASF SE

- 5 Das Verhältnis primär/sekundär/tertiäre Amine wurde mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Komponente H/1

Glasfasern (Schnittglasfaser mit Dicke von ca. 10 µm).

- 10 Komponente H/2
Nigrosin (40 %ig in PA 6)

Die Formmassen (Vortrocknung auf <0,05 %) wurden auf einer (ZSK) MC26 bei einem Durchsatz von 10 kg/h und ca. 280 °C flachem Temperaturprofil hergestellt.

- 15 -Drehzahl 300 U/min
-Düse 4 mm Durchmesser

Es wurden folgende Messungen durchgeführt:

- 20 Rauheitsmessung Rz
Rz ist sogenannte maximale Rauheitsprofilhöhe nach DIN EN ISO 4287
Rz wird als arithmetisches Mittel aus den maximalen Profilhöhen von 5 Einzelmessungen ermittelt.
- 25 Die Messstrecken der Einzelmessungen l_r betragen 2.5 mm, die Grenzwellenlänge λ_c = 2.5 mm, die Taststrecke l_t beträgt 15 mm, die Messstrecke l_n = 12.5 mm. Abtastgeschwindigkeit ist v_t = 0.5 mm/s. Als Taster wird TK300 (Fa. Hommelwerke) verwendet, der Tastspitzenradius r_{SP max} ist 5 µm und der Digitalisierungsabstand Δx_{max} ist 1.5 µm.
- 30 Klasse 4: < 30 µm
Klasse 3: 30 – 50 µm
Klasse 2: 50 – 70 µm
Klasse 1: > 70 µm
- 35 Sagging test – Stabilität des Vorformlings.

Senkrechte Extrusion eines Rohres mittels eines Kapillarrheometers und Verfolgung der Längenveränderung und des Durchmessers des Rohres unter seinem Eigengewicht nach Stop der Extrusion

Hierzu wurde eine Ringschlitzdüse (Dimension: •Länge L im zylindrischen Spalt 10 mm •Innendurchmesser 8 mm •Außendurchmesser 9 mm) in Verbindung mit einem Kapillarrheometer der Firma Göttfert verwendet.

5 Versuchsparemeter:

Kapillarrheometer Rheograph 2003, Fa. Göttfert

Temperatur: 275 °C

Aufschmelzzeit im Rheometer: 5 min

10 Durchmesser des Reservoirs: 12 mm

Stempelvorschubgeschwindigkeit: 20 mm/s

Extrusionszeit: 5 s

Vorgehensweise:

15

Es wurden 30g Polymer bei 275°C in den Rheograph 2003 von Göttfert eingefüllt.

Mit Hilfe des Stempels wurde die Probe nach dem Aufschmelzen komprimiert.

Der Stempel wurde nach unten gefahren bis der Zeiger an der Skala auf 17,2 cm steht.

20 Anschließend wurde der Düsenaustritt gereinigt und der Stempel auf 17 cm nach unten gefahren.

Unter der Düse bildete sich dabei ein Extrudatstrang von etwa 1 cm Länge, der nicht entfernt wurde.

25 Nach der Aufschmelzzeit von 5 Minuten startete die Maschine den Stempelvorschub von 20mm/s für 5 Sekunden. Der aus der Düse austretende Strang wurde mit einer Videokamera gefilmt.

30 Um das Stoppen des Stempels im Film zu sehen, wurde ein Laserpointer für die Dauer der Extrusion in den Film projiziert (manuell). Eine Skala mit Probenbezeichnung hinter dem Strang ermöglichte es, später durch Begutachten des Films die Stranglänge in dem Moment auszuwerten, in dem der Stempel stoppte.

Sobald sich der Strang nicht mehr auslängt, wurde der Film gestoppt und die Messung beendet. Das so entstandene Rohr wurde nach dem Abkühlen entfernt.

35 Am Probenstrang wurden das Gewicht, die Länge und der Durchmesser bestimmt. Beim Durchmesser wird der maximale Durchmesser ca. 2cm unterhalb des Probenwulstes mit einem Messschieber gemessen.

Auswertung:

40

Eine Quantifizierung der Verformungsstabilität des Vorformlings erfolgte durch Berechnung des Sagging Ratio SR. SR setzt die Längen des extrudierten Rohres nach Beendigung des Stem-

pelvorschubs nach 5 s Extrusionszeit (L1) und die Länge des Rohres nach vollständiger Abkühlung (L2) ins Verhältnis:

$$SR = \left(\frac{L2}{L1} - 1 \right) \cdot 100 \%$$

5

Visuelle Beurteilung des Blasformverhaltens

Kriterien:

- 10 1. Auslängen (sagging) des Vorformlings (axiale Unterschiede in der Wanddicke über gesamte Bauteillänge).
2. Schwellverhalten bei Düsenaustritt (Schwellen bestimmt die mittlere Wanddicke -bei gegebenem Düsenpalt- im Bauteil).
- 15 3. Oberflächenqualität innen und außen.
4. Verschweißen der Bindenähte nach Stegdornhalter

20 Klasseneinteilung: 1(mangelhaft) bis 5 (sehr gut)

Mechanik:

Der Zugversuch erfolgte gemäß ISO 527-2 vor und nach Wärmelagerung bei 200°C für 500, 1000 Std., sowie bei 220°C für 500 bzw. 1000 Stunden.

25

Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind den Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 1

Beispiele	Komponenten [Gew.-%]									
	A/1	B	C	D	E	G	H/1	F	A/2	H/2
Vergleichsbeispiel 1	64	20	1				15			
Vergleichsbeispiel 2	69,25			4	1,5	0,25	15		10	
Vergleichsbeispiel 3	48,25	20	1	4	1,5	0,25	15		10	
Beispiel 1	48,4	20	1	4	1,5		15	0,1	10	
Beispiel 2	46,5	20	1	4	1,5		15	0,1	10	1,9
Beispiel 3	48,15	20	1	4	1,5	0,25	15	0,1	10	
Beispiel 4	46,25	20	1	4	1,5	0,25	15	0,1	10	1,9

30

Tabelle 2

						Zugversuch vor Wärmealterung			Zugversuch nach Wärmealterung bei 200°C für 500 h			
	Sagging Ratio SR [%]	Oberflächen- rauhigkeit RZ [Klasse]	Blasform- barkeit [Klasse]	Streck- Spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	E-Modul [MPa]	Streck- Spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	E-Modul [MPa]	Streck- Spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	E-Modul [MPa]
Vergleichs- beispiel 1	3,6	2	4	193,64	6,0	4814	100,33	3,42	5180	100,33	3,42	5180
Vergleichs- beispiel 2	> 100	4	1	128,17	3,01	5944	98,8	1,7	6405	98,8	1,7	6405
Vergleichs- Beispiel 3	> 100	3	1	107,79	7,5	4695	107,17	8,79	4854	107,17	8,79	4854
Beispiel 1	9,3	3	5	99,65	9,04	4895	107,67	8,88	4994	107,67	8,88	4994
Beispiel 2	10,6	3	5	96,61	6,91	4870	112,95	7,2	5092	112,95	7,2	5092
Beispiel 3	7,4	4	4	9915	9,37	4914	107,4	9,24	4953	107,4	9,24	4953
Beispiel 4	16,7	4	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabelle 3

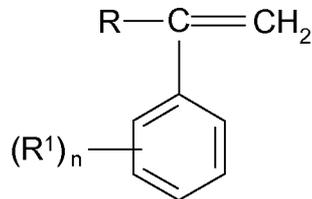
	Zugversuch nach Wärmealterung bei 200°C für 1000 h			Zugversuch nach Wärmealterung bei 220°C für 500 h			Zugversuch nach Wärmealterung bei 220°C für 1000 h		
	Streck- Spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	E-Modul [MPa]	Streck- Spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	E-Modul [MPa]	Streck- Spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	E-Modul [MPa]
Vergleichs- beispiel 1	67,19	1,6	5194	68,08	1,84	5036	45,37	1,33	4971
Vergleichs- beispiel 2	103,29	1,83	6362	99,66	1,68	6565	95,22	1,56	6684
Vergleichs- Beispiel 3	103,17	7,25	4740	98,73	4,72	4889	105,59	4,42	4806
Beispiel 1	103,66	8,76	4858	99,85	8,7	4980	92,92	8,16	4849
Beispiel 2	108,2	7,04	5027	102,29	7,87	5069	96,6	4,5	4992
Beispiel 3	104,62	8,03	4846	100,68	7,81	4957	102,09	6,57	5017
Beispiel 4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend

- 5 A) 10 bis 99,7 Gew.-% eines Polyamids,
 B) 1 bis 30 Gew.-% eines Schlagzähmodifiziers,
 C) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Copolymerisates aus

- 10 C₁) 50 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I
 oder deren Mischungen



- 15 worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹
 einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3
 hat und

- 20 C₂) 5 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren Dicarbonsäureanhydriden abgelei-
 tete Struktureinheiten,

- 25 D) 0,001 bis 20 Gew.-% Eisenpulver,
 E) 0,05 bis 3 Gew.-% eines kupferhaltigen Stabilisators,
 F) 100 ppm bis 5 Gew.-% einer phosphorhaltigen, anorganischen Säure oder deren
 Salze oder deren Esterderivate oder deren Mischungen,
 G) 0 bis 2 Gew.-% eines Polyethylenimin-Homopolymerisates oder -Copolymerisates,
 H) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,
 wobei die Summe der Gewichtsprozente A) bis H) 100 % ergibt.

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend

- 30 A) 20 bis 99,5 Gew.-%
 B) 1 bis 30 Gew.-%
 C) 0,1 bis 10 Gew.-%
 D) 0,001 bis 20 Gew.-%
 35 E) 0,05 bis 3 Gew.-%
 F) 100 ppm bis 5 Gew.-%
 G) 0,01 bis 2 Gew.-%
 H) 0 bis 50 Gew.-%
 wobei die Summe der Gewichtsprozente A) bis H) 100 % ergibt.

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend als Komponente C) ein Copolymerisat aus Styrol (C_1) und Maleinsäureanhydrid (C_2).
- 5 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als Komponente C) ein Copolymerisat mit einem Verhältnis der Einheiten $C_1 : C_2$ von 1:1 bis 8:1.
5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Komponente C) ein Molekulargewicht (M_w) von 5000 bis 25000 g/mol aufweist.
- 10 6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend als Komponente F) Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze von Sauerstoffsäuren des Phosphors.
7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend als Komponente B) ein Copolymerisat I aus
- 15 B₁) 35 bis 89,9 Gew.-% Ethylen
B₂) 10 bis 60 Gew.-% 1-Octen oder 1-Buten oder Propylen oder deren Mischungen und
B₃) 0,05 bis 5 Gew.-% funktioneller Monomere, wobei die funktionellen Monomeren ausgewählt sind aus der Gruppe der Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- oder Oxazolingruppen oder deren Mischungen,
- 20 oder ein Copolymerisat II aus
- 25 B₁) 50 bis 98 Gew.-% Ethylen
B₄) 2 bis 50 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder (Meth)Acrylates mit 1 bis 18 C-Atomen, oder
B₅) 0 bis 20 Gew.-% funktioneller Monomere ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäureanhydrid- oder Epoxidgruppen oder deren Mischungen,
- 30 oder deren Mischungen.
8. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, enthaltend ein Copolymerisat I mit B₃) 0,05 bis 5 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Anhydride.
- 35 9. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6 enthaltend als Copolymerisat II ein Ethylen-(Meth)acrylsäure Copolymer, welches bis zu 72 % mit Zink neutralisiert ist.
- 40 10. Verwendung von thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere Blasformkörper.

11. Formkörper, erhältlich aus den thermoplastische Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/072531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L77/00
 ADD. C08L23/08 C08L25/08 C08L25/16 C08L35/06 C08K3/08
 C08K3/16 C08K3/32 C08L79/02
 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)
 C08L C08K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95/20011 A1 (DU PONT [US]; WISSMANN ROLF BERNHARD [CH]) 27 July 1995 (1995-07-27) Ansprüche 1-9; Seite 1, Zeile 30 bis Seite 2, Zeile 5; Seite 3, Zeilen 21-33; Seite 4, Zeilen 21-27; Beispiele	1-11
Y	US 5 122 570 A (SUBRAMANIAN PALLATHERI M [US]) 16 June 1992 (1992-06-16) Ansprüche 1-2; Spalte 1, Zeilen 44-61; Spalte 1, Zeile 62 bis Spalte 2, Zeile 10; Spalte 2, Zeilen 16-21; Spalte 2, Zeilen 56-68; Spalte 3, Zeilen 7-18; Beispiele	1-11
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 28 January 2013	Date of mailing of the international search report 05/02/2013
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Okunowski, Françoise
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/072531

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/051123 A1 (BASF SE [DE]; PRUSTY MANORANJAN [DE]; BAUMERT MARTIN [DE]; WILMS AXEL) 5 May 2011 (2011-05-05) cited in the application Ansprüche 1-10; Seite 2, erster Absatz; Seite 8, Zeilen 23-41; Seite 11, Zeile 22 bis Seite 17, Zeile 25; Beispiele -----	1-11
Y	US 2008/146718 A1 (GIJSMAN PIETER [NL] ET AL) 19 June 2008 (2008-06-19) Ansprüche 1-11; Absätze 1 und 5-8; Absätze 72, 75-76 und 78-81; Absätze 144-155 (Beispiele) & WO 2006/074912 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; GIJSMAN PIETER [NL]; SOUR WILHELMUS JOSEPHUS MA) 20 July 2006 (2006-07-20) cited in the application -----	1-11
Y	DE 22 04 495 A1 (CIBA GEIGY AG) 17 August 1972 (1972-08-17) Ansprüche 1-11; Beispiele -----	1-11
Y	US 2 705 227 A (STOEFF STAMATOFF GELU) 29 March 1955 (1955-03-29) Ansprüche 1-6; Beispiele (Tabelle in Spalte 4) -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/072531

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9520011	A1	27-07-1995	CA 2178715 A1	27-07-1995
			DE 69431258 D1	02-10-2002
			DE 69431258 T2	17-04-2003
			EP 0740688 A1	06-11-1996
			JP 3411578 B2	03-06-2003
			JP H09508421 A	26-08-1997
			WO 9520011 A1	27-07-1995

US 5122570	A	16-06-1992	NONE	

WO 2011051123	A1	05-05-2011	AU 2010311729 A1	17-05-2012
			CA 2778645 A1	05-05-2011
			CN 102597080 A	18-07-2012
			EP 2493968 A1	05-09-2012
			KR 20120104212 A	20-09-2012
			US 2012214904 A1	23-08-2012
			WO 2011051123 A1	05-05-2011

US 2008146718	A1	19-06-2008	BR PI0606653 A2	07-07-2009
			CN 101103067 A	09-01-2008
			CN 102731993 A	17-10-2012
			EA 200701480 A1	28-02-2008
			EP 1683830 A1	26-07-2006
			EP 1861456 A1	05-12-2007
			JP 2008527127 A	24-07-2008
			JP 2012162734 A	30-08-2012
			KR 20070093994 A	19-09-2007
			TW 200632011 A	16-09-2006
			US 2008146718 A1	19-06-2008
			WO 2006074912 A1	20-07-2006

DE 2204495	A1	17-08-1972	CA 982729 A1	27-01-1976
			DE 2204495 A1	17-08-1972
			FR 2124338 A1	22-09-1972
			GB 1368776 A	02-10-1974
			IT 947163 B	21-05-1973
			NL 7201249 A	03-08-1972
			US 3691131 A	12-09-1972

US 2705227	A	29-03-1955	BE 576061 A7	15-06-1959
			US 2705227 A	29-03-1955

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/072531

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C08L77/00				
ADD.	C08L23/08	C08L25/08	C08L25/16	C08L35/06	C08K3/08
	C08K3/16	C08K3/32	C08L79/02		

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L C08K

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 95/20011 A1 (DU PONT [US]; WISSMANN ROLF BERNHARD [CH]) 27. Juli 1995 (1995-07-27) Ansprüche 1-9; Seite 1, Zeile 30 bis Seite 2, Zeile 5; Seite 3, Zeilen 21-33; Seite 4, Zeilen 21-27; Beispiele -----	1-11
Y	US 5 122 570 A (SUBRAMANIAN PALLATHERI M [US]) 16. Juni 1992 (1992-06-16) Ansprüche 1-2; Spalte 1, Zeilen 44-61; Spalte 1, Zeile 62 bis Spalte 2, Zeile 10; Spalte 2, Zeilen 16-21; Spalte 2, Zeilen 56-68; Spalte 3, Zeilen 7-18; Beispiele ----- -/--	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"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
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend 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)	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"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	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
28. Januar 2013	05/02/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Okunowski, Françoise
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2011/051123 A1 (BASF SE [DE]; PRUSTY MANORANJAN [DE]; BAUMERT MARTIN [DE]; WILMS AXEL) 5. Mai 2011 (2011-05-05) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-10; Seite 2, erster Absatz; Seite 8, Zeilen 23-41; Seite 11, Zeile 22 bis Seite 17, Zeile 25; Beispiele -----	1-11
Y	US 2008/146718 A1 (GIJSMAN PIETER [NL] ET AL) 19. Juni 2008 (2008-06-19) Ansprüche 1-11; Absätze 1 und 5-8; Absätze 72, 75-76 und 78-81; Absätze 144-155 (Beispiele) & WO 2006/074912 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; GIJSMAN PIETER [NL]; SOUR WILHELMUS JOSEPHUS MA) 20. Juli 2006 (2006-07-20) in der Anmeldung erwähnt -----	1-11
Y	DE 22 04 495 A1 (CIBA GEIGY AG) 17. August 1972 (1972-08-17) Ansprüche 1-11; Beispiele -----	1-11
Y	US 2 705 227 A (STOEFF STAMATOFF GELU) 29. März 1955 (1955-03-29) Ansprüche 1-6; Beispiele (Tabelle in Spalte 4) -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/072531

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9520011	A1	27-07-1995	CA 2178715 A1 27-07-1995
			DE 69431258 D1 02-10-2002
			DE 69431258 T2 17-04-2003
			EP 0740688 A1 06-11-1996
			JP 3411578 B2 03-06-2003
			JP H09508421 A 26-08-1997
			WO 9520011 A1 27-07-1995

US 5122570	A	16-06-1992	KEINE

WO 2011051123	A1	05-05-2011	AU 2010311729 A1 17-05-2012
			CA 2778645 A1 05-05-2011
			CN 102597080 A 18-07-2012
			EP 2493968 A1 05-09-2012
			KR 20120104212 A 20-09-2012
			US 2012214904 A1 23-08-2012
			WO 2011051123 A1 05-05-2011

US 2008146718	A1	19-06-2008	BR PI0606653 A2 07-07-2009
			CN 101103067 A 09-01-2008
			CN 102731993 A 17-10-2012
			EA 200701480 A1 28-02-2008
			EP 1683830 A1 26-07-2006
			EP 1861456 A1 05-12-2007
			JP 2008527127 A 24-07-2008
			JP 2012162734 A 30-08-2012
			KR 20070093994 A 19-09-2007
			TW 200632011 A 16-09-2006
			US 2008146718 A1 19-06-2008
			WO 2006074912 A1 20-07-2006

DE 2204495	A1	17-08-1972	CA 982729 A1 27-01-1976
			DE 2204495 A1 17-08-1972
			FR 2124338 A1 22-09-1972
			GB 1368776 A 02-10-1974
			IT 947163 B 21-05-1973
			NL 7201249 A 03-08-1972
			US 3691131 A 12-09-1972

US 2705227	A	29-03-1955	BE 576061 A7 15-06-1959
			US 2705227 A 29-03-1955
