



(10) **DE 698 31 177 T3 2012.09.20**

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) EP 1 042 394 B2

(51) Int Cl.: **C08K 3/04 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 31 177.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR98/02703**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 95 9965.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/033908**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.12.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **08.07.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.10.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **10.08.2005**

(97) Veröffentlichungstag

des geänderten Patents beim EPA: **06.04.2011**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.09.2012**

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:

9716406 23.12.1997 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

ARKEMA, Puteaux, FR

(72) Erfinder:

BUSSI, Philippe, F-27300 Bernay, FR; PERY, Frederique, F-27800 Saint Cyr de Salerne, FR; THOMASSET, Jacques, F-27300 Bernay, FR

(74) Vertreter:

Casalonga & Partners, 80335, München, DE

(54) Bezeichnung: **ANTISTATISCHE ZUSAMMENSETZUNGEN AUF BASIS VON POLYAMIDEN**

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen auf Polyamidbasis, die insbesondere für die Herstellung von ein- oder mehrschichtigen Rohren und/oder Rohrleitungen für den Bereich des Transports und/oder der Aufbewahrung von Kohlenwasserstoffen einsetzbar sind.

[0002] Bei Kraftfahrzeugen strömt unter der Wirkung der Einspritzpumpe der Kraftstoff mit hoher Geschwindigkeit in den Rohren, die den Motor mit dem Tank verbinden, wobei diese Rohre aus Zusammensetzungen hergestellt sind, die hauptsächlich auf Polyamid 11 oder 12 (RILSAN) basieren. In bestimmten Fällen kann die Reibung zwischen Kraftstoff und Innenwand des Rohrs elektrostatische Ladungen erzeugen, deren Ansammlung zu einer elektrischen Entladung (Funke) führen kann, die den Kraftstoff entzünden kann, wobei die Folgen katastrophal sind (Explosion). Außerdem ist es erforderlich, den spezifischen Oberflächenwiderstand der Innenfläche des Rohrs auf einen Wert zu begrenzen, der im Allgemeinen kleiner als 10^6 Ohm (Ω) ist.

[0003] Außerdem müssen diese Zusammensetzungen auf Polyamidbasis die sonstigen Kriterien des Pflichtenhefts der Kraftstoffleitung und insbesondere jenes der Kälteschlagfestigkeit erfüllen. Zudem muss die antistatisch gemachte Polyamidzusammensetzung extrudierbar sein. Man strebt folglich an, ihre Viskosität im geschmolzenen Zustand so weit wie möglich einzuschränken. Außerdem soll sie eine chemische Widerstandsfähigkeit gegen peroxidhaltige Kraftstoffe aufweisen.

[0004] Es ist bekannt, den spezifischen Oberflächenwiderstand von Harzen oder Polymerwerkstoffen herabzusetzen, indem man ihnen leitende und/oder halbleitende Stoffe, wie etwa Ruß, Fasern aus Stahl, Kohlenstofffasern, Partikel (Fasern, Plättchen, Kugeln usw.), die mit Gold, Silber oder Nickel metallisiert oder mit einer dünnen Polymerschicht bedeckt sind, die eigenleitend oder -halbleitend ist, beimengt.

[0005] Von diesen Stoffen wird insbesondere Ruß benutzt, da er im Handel ohne weiteres erhältlich ist und gute Leistungsparameter aufweist.

[0006] Wenn man den Rußanteil in einer polymeren Zusammensetzung erhöht, ändert sich der spezifische Widerstand zunächst wenig. Wenn dann ein kritischer Rußanteil, Perkolationsschwelle genannt, erreicht ist, nimmt der spezifische Widerstand sprunghaft ab, um ein verhältnismäßig stabiles Niveau zu erreichen (Plateauzone), auf dem eine abermalige Erhöhung des Rußanteils den spezifischen Widerstand nicht mehr verändert.

[0007] Das technische Merkblatt "Ketjenblack EC – BLACK 94/01" der Firma AKZO NOBEL gibt an, dass ein leitender und/oder halbleitender Ruß desto wirksamer ist, d. h. dass dem Polymer wenig davon zuzusetzen ist, um ihm antistatische Eigenschaften zu verleihen, je entwickelter seine Struktur ist. Die Struktur eines Rußes zeigt sich in der Art und Weise, in der die zu Grunde liegenden Kohlenstoffpartikel, die den Ruß ausmachen, in Aggregaten, ja sogar in Agglomeraten angeordnet sind. Die Struktur eines Rußes kann durch seine spezifische Oberfläche (mit der Stickstoffadsorptionsmethode (BET-Methode) gemäß der ASTM-Norm D 3037-89) sowie durch seine DBP(Dibutylphthalat)-Absorption (gemäß der ASTM-Norm D 2414-90 gemessen) ausgedrückt werden. Die von der Firma AKZO NOBEL vermarkteteten Ruße sind stark strukturiert und zeichnen sich durch eine große BET-Oberfläche und eine hohe DBP-Absorption aus. Sie werden häufig als extra-leitende Ruße bezeichnet. Auf Grund ihrer entwickelten Struktur wird die Perkolationsschwelle bei einem geringen Beimengungsanteil erreicht.

[0008] Der Ruß weist nicht nur Leiter- und/oder Halbleitereigenschaften auf, sondern verhält sich auch wie ein Füllstoff, wie beispielsweise Talk, Kreide, Kaolin, und wirkt folglich auf zahlreiche weitere physikalische und chemische Eigenschaften ein.

[0009] So ist dem Fachmann bekannt, dass dann, wenn der Anteil der Füllstoffe zunimmt, die Viskosität des Polymer/Füllstoff-Gemischs sowie der Elastizitätsmodul der Zusammensetzung höher werden. Die Viskositätsverhöhung lässt sich beispielsweise durch eine Messung des Schmelzindex (MFI: melt flow index (engl.)) feststellen. Ebenso nimmt, wenn der Füllstoffanteil zunimmt, die Zähigkeit oder Schlagfestigkeit des füllstoffbelasteten Polymers, ausgedrückt beispielsweise durch ein Maß für die Reißdehnung oder die Schlagzähigkeit, ab. Die Zunahme der Viskosität und die Abnahme der Schlagfestigkeit sind desto größer, je höher der Füllstoffanteil ist.

[0010] Außerdem bevorzugt der Fachmann selbstverständlich, den Füllstoffanteil, der dem Polymer/Füllstoff-Gemisch die gewünschte Eigenschaft verleiht, so niedrig wie möglich zu halten, um so wenig wie möglich

auf die anderen Eigenschaften wie die Viskosität oder die Schlagfestigkeit einzuwirken. wenn es sich darum handelt, einen niedrigen spezifischen Oberflächenwiderstand zu erzielen, wird der Fachmann folglich eher extra-leitende Ruße benutzen.

[0011] Die anmeldende Firma hat also festgestellt, dass für Polyamid 12 mit einer Eigenviskosität von 1,65 (gemessen bei 20°C an einer Probe von 0,5 g in 100 g Metacresol), durch 11,4 Masse-% n-Butylbenzolsulfonamid (BBSA) plastifiziert und mindestens 6 Masse-% Ruß Ketjenblack EC 600 JD der Firma AKZO NOBEL enthaltend (der sich durch eine DBP-Absorption von über 400 ml/g und durch eine BET-Oberfläche von mehr als 1000 m²/g auszeichnet), der spezifische Oberflächenwiderstand des Rohrs kleiner als 10⁶ Ohm ist. Außerdem hat sie festgestellt, dass bei eben diesem Polyamid die Plateauzone (10² bis 10³ Ohm) schon bei 10 Masse-% des Rußes Ketjenblack EC 600 JD erreicht wird.

[0012] Es zeigt sich jedoch, dass sich dieser Ruß, den man als "strukturiert" oder "stärker strukturiert" einstufen kann, in dem Polyamid im geschmolzenen Zustand schlecht verteilt, was zum Auftreten von Agglomeraten führt. Diese Agglomerate wirken sich negativ auf die Schlagzähigkeit aus.

[0013] Die anmeldende Firma hat nun überraschenderweise entdeckt, dass im Gegensatz zu den Lehren des Standes der Technik, die einerseits die Auswahl des Rußtyps und andererseits seine eingesetzte Menge betreffen, indem nämlich ein leitender und/oder halbleitender Ruß benutzt wird, der "weniger strukturiert" als der oben genannte extra-leitende Ruß ist, und indem außerdem ein solcher Ruß in einer größeren Menge als der vorhergehende extra-leitende Ruß verwendet wird, Polyamidzusammensetzungen erzielt werden müssten, die eine bessere Schlagzähigkeit sowie außerdem bessere rheologische Eigenschaften (bei äquivalentem spezifischem Widerstand) zeigen.

[0014] Die Tatsache, dass ein weniger strukturierter Ruß benutzt wird, zwingt dazu, seinen Gehalt zu erhöhen, um vergleichbare antistatische Eigenschaften zu erzielen, wobei im Allgemeinen ein spezifischer Oberflächenwiderstand angestrebt wird, der niedriger als 10⁶ Ohm ist. Und trotz dieses höheren Rußbeimengungsanteils erzielt man bessere rheologische Eigenschaften (eine niedrigere Viskosität im geschmolzenen Zustand, was sich durch einen höheren Schmelzindex (MFI) nachweisen lässt) und Schlagzähigkeitseigenschaften (Schlagfestigkeit). Dies ist umso überraschender, als im Allgemeinen und wie vordem hervorgehoben worden ist – gilt: Je höher man den Füllstoffanteil festsetzt, desto stärker verschlechtert man gerade diese Eigenschaften.

[0015] Die vorliegende Erfindung, die in der Wahl dieses "weniger strukturierten" Rußes besteht, verwirklicht folglich keinen besseren Kompromiss zwischen antistatischen und anderen Eigenschaften, sondern führt zu einer antistatischen Zusammensetzung auf Polyamidbasis, die an sich bessere rheologische und Schlagzähigkeits-Eigenschaften aufweist.

[0016] Die vorliegende Erfindung hat folglich als Erstes die Verwendung einer Zusammensetzung, die mindestens ein Polyamid und eine zur antistatischen Ausrüstung des Polyamids ausreichende Menge Ruß enthält, als antistatische Zusammensetzung zum Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ruß um mindestens einen unter Rußen mit einer gemäß der ASTM-Norm D 3037-89 gemessenen spezifischen BET-Oberfläche von 5 bis 200 m²/g, insbesondere von 20 bis 100 m²/g, und einer gemäß der ASTM-Norm D 2414-90 gemessenen DBP-Absorption von 125 bis 250 ml/100 g, ausgewählten Ruß handelt. (Das Maß der DBP-Absorption ist jenes eines Porenvolumens, ausgedrückt in ml Dibutylphthalat für 100 g Ruß).

[0017] Im Gegensatz zu den extra-leitenden Rußen, die gemäß dem Stand der Technik benutzt werden, wobei diese im Allgemeinen eine BET-Oberfläche, die größer als 500 m²/g ist, und eine DBP-Absorption, die höher als 300 ml/g ist, aufweisen, können die Ruße gemäß der Erfindung als leitend oder halbleitend eingestuft werden.

[0018] Außerdem enthalten die antistatischen, auf Polyamid basierenden Zusammensetzungen der Erfindung vorzugsweise 16 bis 30 Masse-% "weniger strukturierte(n)" leitende(n) oder halbleitende(n) Ruß bzw. Ruße und insbesondere 17,5 bis 23 Masse-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

[0019] Die antistatischen, auf Polyamid basierenden Zusammensetzungen des Standes der Technik, wozu "stärker strukturierte" extra-leitende Ruße benutzt werden, enthalten ihrerseits im Allgemeinen 4 bis 14 Masse-% und insbesondere 6 bis 10 Masse-% davon, um eine etwa gleiche Antistatikwirkung zu erzielen.

[0020] Trotz des höheren Rußanteils weisen die antistatischen Zusammensetzungen gemäß der Erfindung eine bessere Fließfähigkeit und eine bessere Schlagfestigkeit auf, wie durch die nachstehenden Beispiele veranschaulicht wird.

[0021] Unter Polyamid im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man die Polyamide oder PA, die aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Struktureinheiten enthalten.

[0022] Es lassen sich die Polyamide anführen, die durch Polykondensation eines oder mehrerer Laktame, von α,ω -Aminosäuren oder durch eine im Wesentlichen stöchiometrische Polykondensation eines oder mehrerer aliphatischer Diamine und einer oder mehrerer aliphatischer zweiseitiger Carbonsäuren erhalten werden. Man kann einen Diamin-Überschuss einsetzen, um im Vergleich zu den terminalen Carboxyl-Gruppen in dem Polyamid einen Überschuss an terminalen Aminogruppen zu erhalten.

[0023] Die Laktame enthalten mindestens 6 Kohlenstoffatome, vorzugsweise mindestens 10. Die bevorzugten Laktame sind Decalaktam, Undecalaktam, Dodecalaktam.

[0024] Die bevorzugten α,ω -Aminosäuren sind 10-Aminodecansäure, 11-Aminoundecansäure, 12-Aminodecansäure.

[0025] Die aliphatischen Diamine sind die α,ω -Diamine, die zwischen den terminalen Aminogruppen mindestens 6 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatome, enthalten. Die Kohlenstoffkette kann unverzweigt (Polymethylendiamin) oder verzweigt oder cycloaliphatisch sein. Bevorzugte Diamine sind Hexamethylendiamin (HMDA), Dodecamethylendiamin, Decamethylendiamin.

[0026] Die zweiseitigen Carbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch sein. Die aliphatischen zweiseitigen Carbonsäuren sind zweiseitige α,ω -Carbonsäuren, die mindestens vier, vorzugsweise mindestens sechs, Kohlenstoffatome (neben den Kohlenstoffatomen der Carboxylgruppen) in der unverzweigten oder verzweigten Kohlenstoffkette haben. Die zweiseitigen Säuren sind Azelainsäure, Sebacinsäure und 1,12-Dodecansäure.

[0027] Als Beispiele für solche Polyamide können genannt werden:

Polyhexamethylene sebacamid (PA-6,10),
Polyhexamethylendodecandiamid (PA-6,12),
Poly(undecanoamid) (PA-11),
Polylauryllactam (PA-12),
Polydodecamethylendodecandiamid (PA-12,12),
Polycapronamid (PA-6),
Polyhexamethylenadipamid (PA-6,6).

[0028] Die Polyamide haben eine mittlere Molekulmasse, deren Wert im Allgemeinen gleich 5000 oder größer ist. Ihre Eigenviskosität (gemessen bei 20°C an einer Probe von 0,5 g in 100 g Metacresol) ist im Allgemeinen höher als 0,7.

[0029] Unter PA im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man außerdem die Polymermischungen, die mindestens 50 Gew.-% der oben beschriebenen Polyamide enthalten, wobei Polyamid die Matrixphase darstellt.

[0030] Als Beispiele für Mischungen lassen sich die Mischungen aus aliphatischen Polyamiden und semiaromatischen und/oder amorphen Polyamiden anführen, wie etwa jene, die in EP 550 308 beschrieben sind, sowie die PA-Polyolefin-Mischungen und insbesondere jene, die in EP 342 066 beschrieben sind.

[0031] Unter PA gemäß der Erfindung versteht man außerdem die thermoplastischen Elastomere (TPE) auf Polyamidbasis, die Blockcopolymer, auch Polyetheramide oder Polyetherblockamide genannt, sind, deren starre Sequenzen aus Polyamid gebildet sind und deren kristallisierbare, elastische Sequenzen aus Polyether gebildet sind.

[0032] Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung können außerdem mindestens ein unter

- Weichmachern;
- Schlagzähigkeitsverbesserern;
- Phosphorsäure, phosphoriger Säure oder hydrophosphoriger Säure oder deren Estern oder Natrium- oder Kaliumsalzen oder Kombinationen dieser Produkte;
- Farbmitteln;
- anderen Pigmenten als Ruß;
- Aufhellern;

- Antioxidantien;
- UV-Stabilisatoren;
- Kettenabbruchmitteln und
- verstärkendem Füllstoffen

ausgewähltes Additiv enthalten.

[0033] Die Weichmacher, deren Menge bis zu 30 Masse-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, gehen kann, können beliebige für das Anwendungsgebiet der Polyamide bekannte Weichmacher sein, wobei sie insbesondere unter den Benzolsulfonamid-Derivaten wie etwa n-Butylbenzolsulfonamid (BBSA) ("Ucemid A"), Ethyl-Toluol-Sulfonamid ("Santicizer 8") oder N-Cyclohexyl-Toluol-Sulfonamid ("Santicizer 1H"); den Hydroxybenzoësäureestern wie etwa Ethyl-2-hexyl-parahydroxybenzoat (EHPB) und Decyl-2-hexyl-parahydroxybenzoat (DHPB); den Lactamen wie etwa Caprolactam und N-Methyl-Pyrrolidon, Estern oder Ethern von Tetrahydrofurfurylalkohol wie etwa Oligoethylenoxytetrahydrofurfurylalkohol; und den Estern von Citronensäure oder Hydroxymalonsäure, wie etwa Oligoethylenoxy-Malonat, ausgewählt sind. Ein besonders bevorzugter Weichmacher ist das n-Butylbenzolsulfonamid (BBSA).

[0034] Schlagzähigkeitsverbesserer, deren Menge bis zu 40 Masse-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, gehen dann, sind beispielsweise:

- 1) die Polyolefine, die man als Polymere definieren kann, die Olefin-Struktureinheiten aufweisen, wie beispielsweise Ethylen-, Propylen-, Buten-1-Struktureinheiten oder alle anderen alpha-Olefine; als Beispiele lassen sich anführen
 - die Polyethylenne wie etwa LDPE, HDPE, LLDPE oder VLDPE;
 - Polypropylen;
 - Ethylen/Propylen-Copolymere;
 - die Polyethylenne, insbesondere die VLDPE, die mit einem Metallocen als Katalysator erhalten worden sind;
 - die Copolymere von Ethylen mit wenigstens einem Produkt, das unter den Salzen oder Estern ungesättigter Carbonsäuren oder den Vinylestern ungesättigter Carbonsäuren gewählt ist. Insbesondere lassen sich anführen: LLDPE, VLDPE, Polypropylen, die Ethylen/Vinylacetat-Copolymere und die Ethylen/Alkyl(meth)acrylat-Copolymere, wobei die Dichte des Polyolefins vorteilhaft zwischen 0,86 und 0,965 sein kann und sein MFI zwischen 0,3 und 40 sein kann;
- 2) die Blockcopolymere aus mehreren Blöcken wie etwa die Ethylen-Propylen-Copolymer-Kautschuke (EPR), die Styrol-b-Butadien-b-Styrol-Copolymere (SBS), die Styrol-b-Isopren-b-Styrol-Copolymere (SIS), die Ethylen-b-Propylen-b-Dien-Copolymere (EPDM), die Ethylen-b-Propylen-b-Butadien- oder -Isopren-Copolymere, die Styrol-b-Ethylen-Buten-b-Styrol-Copolymere (SEBS), wie etwa das unter der Bezeichnung "KRATON" von der Firma Shell vermarktete Copolymer;
- 3) die funktionalisierten Polyolefine, die man als Polymere definieren kann, die alpha-Olefin-Struktureinheiten und Epoxid- oder Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-Struktureinheiten aufweisen.

[0035] Als Beispiele lassen sich die Polyolefine 1) und die Blockpolymere aus mehreren Blöcken 2), die mit ungesättigten Epoxiden gepropft sind, wie etwa Glycidyl(meth)acrylat, und/oder mit Carbonsäuren, wie etwa (Meth)acrylsäure, und/oder mit Anhydriden ungesättigter Carbonsäuren, wie etwa Maleinsäureanhydrid, anführen.

[0036] Außerdem können angeführt werden:

- Copolymere aus Ethylen, einem ungesättigten Epoxid und gegebenenfalls einem Ester oder einem Salz einer ungesättigten Carbonsäure oder einem Vinylester einer gesättigten Carbonsäure; dies sind beispielsweise die Ethylen/Vinylacetat/Glycidyl(meth)acrylat-Copolymere oder die Ethylen/Alkyl(meth)acrylat/Glycidyl(meth)acrylat-Copolymere; als Beispiele für diese Letzteren lassen sich jene anführen, die unter der Bezeichnung "LOTADER" von der Firma ELF ATOCHEM vermarktet werden;
- Copolymere aus Ethylen, einem Anhydrid einer ungesättigten Carbonsäure und/oder einer ungesättigten Carbonsäure, die teilweise durch ein Metall (Zn) oder ein Alkalimetall (Li) abgestumpft sein kann, und gegebenenfalls einem Ester einer ungesättigten Carbonsäure oder einem Vinylester einer gesättigten Carbonsäure; dies sind beispielsweise die Ethylen/Vinylacetat/Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder die Ethylen/Alkyl- oder Aryl(meth)acrylat/Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder auch die Ethylen/Zn- oder Li-(Meth)acrylat/Maleinsäureanhydrid-Copolymere;

– Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen-Copolymere, die mit einem Anhydrid einer ungesättigten Carbonsäure gepropft oder copolymerisiert und danach mit einem Monoamin-Polyamid (oder einem Monoamin-Polyamid-Oligomer) kondensiert worden sind. Diese Produkte sind in dem europäischen Patent EP 342 066 beschrieben.

[0037] Vorteilhaft ist das funktionalisierte Polyolefin unter den Ethylen/Vinylacetat/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, den Ethylen/Propylen-Copolymeren mit überwiegendem Propylenanteil, die mit Maleinsäureanhydrid gepropft und anschließend mit Monoamin-Polyamid 6 oder mit Monoamin-Oligomeren von Caprolactam kondensiert worden sind, gewählt.

[0038] Insbesondere können genannt werden: die Co- oder Terpolymere aus Ethylen, Alkyl- oder Aryl(meth)acrylat, Anhydrid einer ungesättigten, zweiwertigen Carbonsäure, die 77 bis 99,2 Molprozent mindestens einer von Ethylen abgeleiteten Struktureinheit, 0 bis 20 Molprozent mindestens einer von Alkyl- oder Aryl(meth)acrylat(en) abgeleiteten Struktureinheit und 0,8 bis 3 Molprozent mindestens einer von Anhydrid(en) einer ungesättigten, zweiwertigen Carbonsäure abgeleiteten Struktureinheit enthalten und einen Schmelzindex zwischen 0,1 und 400 g/10 min, gemäß der NFT-Norm 51-016 gemessen (190°C/Beschickungsmenge 2,16 kg), aufweisen, wobei die Alkylgruppen des Acrylates oder Alkylmethacrylatgruppen, die in diese Terpolymere Eingang finden, unverzweigt, verzweigt oder cyclisch sein können und bis zu 10 Kohlenstoffatome umfassen können; als Beispiele für Alkyl(meth)acrylat, das in die Zusammensetzung dieser Terpolymere Eingang findet, können Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Ethyl-2-hexylacrylat, Cyclohexylacrylat, Ethylmethacrylat und insbesondere Ethylacrylat, n-Butylacrylat und Methylacrylat angeführt werden; als Beispiele für Anhydride ungesättigter, zweiwertiger Carbonsäuren, die in die Definition dieser Co- oder Terpolymere Eingang finden, können angeführt werden: Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Methyl-2-Maleinsäureanhydrid, Dimethyl-2,3-Maleinsäureanhydrid, Bicyclo(2.2.2)-oct-5-en-2,3-Dicarbonsäureanhydrid, vorzugsweise Maleinsäureanhydrid; als bevorzugte Beispiele für diese Terpolymere aus Ethylen, (Meth)acrylat eines Alkylnhydrids einer ungesättigten, zweiwertigen Carbonsäure können jene angeführt werden, die von der Firma ELF ATOCHEM unter der Bezeichnung "LOTADER" vermarktet werden;

4) die Ethylen/(Meth)acrylsäure-Copolymer-Ionomere, wie etwa jene, die von der Firma DuPONT unter der Bezeichnung "SURLYN" vermarktet werden.

[0039] Als Beispiele für Pigmente lassen sich Titandioxid, Cobaltoxid, Eisenoxid, Nickeltitanat, organische Pigmente wie etwa die Phtalocyanin- und Anthrachinon-Derivate anführen.

[0040] Als Beispiele für Aufheller lassen sich die Thiophenderivate anführen.

[0041] Die Antioxidantien sind beispielsweise Kupferjodid kombiniert mit Kaliumjodid, gehinderte Phenole und gehinderte Amine.

[0042] Als UV-Stabilisatoren kann man die Resorcin-, Benzotriazol- oder Salicylat-Derivate nennen.

[0043] Als Kettenabbruchmittel kann man einwertige Carbonsäuren oder zweiwertige Carbonsäuren oder aliphatische Monoamine oder Diamine benutzen.

[0044] Beispiele für verstärkende Füllstoffe sind Wollastonit, Glasperlen, Kaolin, Talk, Glimmer, Mischungen aus Quarz, Glimmer und einem unter dem Namen "Plastorit" bekannten Chlorit, Calcium- und/oder Magnesiumcarbonat, Glasfasern, Bornitridfasern, Kohlenstofffasern.

[0045] Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung können auf bekannte Weise durch ein beliebiges Verfahren zum Durchmischen der Komponenten im geschmolzenen Zustand erhalten werden, wie beispielsweise durch Extrudieren oder Compoundieren mittels Einschnecken- oder Doppelschneckenextrudern, mittels einer Beimischrichtung oder durch irgendein kontinuierliches oder nicht kontinuierliches Verfahren, beispielsweise mit Hilfe eines Innenmischers.

[0046] Insbesondere bei einem Extruder vom Beimischertyp kann man den Ruß oder die Ruße in die geschmolzene Zone einbringen, wobei Polyamid-Granulat, das gegebenenfalls durch mindestens ein Additiv wie oben definiert modifiziert ist, teils in den Beschickungsstrichter teils mit dem Ruß oder den Rußen eingebracht wird.

[0047] Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem die Rohre und Rohrleitungen, die die antistatischen Polyamidzusammensetzungen aufweisen. Diese Artikel können ein oder mehrschichtig sein. Im Falle mehrschich-

tiger Artikel wird die Schicht, die am stärksten der Ansammlung von elektrostatischen Ladungen unterliegt, auf Basis einer Zusammensetzung gemäß der Erfindung sein. Die Erfindung ermöglicht insbesondere, über antistatische und schlagfeste ein- oder mehrschichtige Rohre für den Transport und/oder die Aufbewahrung von Kohlenwasserstoffen und insbesondere von Kraftstoff zu verfügen. Von allen herkömmlichen Verarbeitungsverfahren, die in der Thermoplastindustrie angewendet werden, können als für die Herstellung der Artikel geeignet insbesondere die Verfahren der Extrusion und der Coextrusion genannt werden.

[0048] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung, ohne jedoch ihren Gültigkeitsbereich einzuschränken.

BEISPIELE 1 BIS 3

[0049] Die nicht antistatische (Referenz), die antistatische (Vergleichszusammensetzung) bzw. die antistatische (Zusammensetzung gemäß der Erfindung) Polyamidzusammensetzungen der Erfindung mit den in der Tabelle 1 angegebenen Formulierungen werden wie folgt hergestellt.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3
Formulierung der Polyamidzusammensetzung	nicht antistatisch (Referenz)	antistatisch (Vergleichsbeispiel)	antistatisch (der Erfindung)
PA 12 mit einer Eigenviskosität von 1,65 n-Butylbenzolsulfonamid	84 4	76 4	62 4
Thermoplastisches Elastomer auf Basis eines Polyamids vom Typ Polyetherblockamid mit einer Shore-Härte D gleich 42 und einem Schmelzpunkt bei 147 °C	12	12	12
Extra-leitender Ruß, der von der Firma AKZO NOBEL unter der Bezeichnung "Kettenblack EC 600 JD" vermarktet wird und sich durch eine DBP-Absorption von mehr als 400 ml/g und durch eine BET-Oberfläche von mehr als 1000 m ² /g auszeichnet	-	8	-
Von der Firma M.M.M. unter der Bezeichnung "Ensaco 250 Granular" vermarkteter Ruß, der sich durch eine DBP-Absorption von ungefähr 190 ml/g und durch eine BET-Oberfläche von ungefähr 65 m ² /g auszeichnet	-	-	22

[0050] Um die Zusammensetzung des Beispiels 1 herzustellen wird mit Polyetherblockamid modifiziertes, plastifiziertes Polyamidgranulat in den Beschickungstrichter eines Extruders vom beimischenden Typ eingebracht. Die Temperaturen des Extrusionsmaterials sind typisch in der Größenordnung von 240 bis 270°C. Der Durchsatz ist zwischen 15 und 20 kg/h.

[0051] Um die Zusammensetzungen der Beispiele 2 und 3 herzustellen, wird der Ruß mit Hilfe eines Fülltrichters in die geschmolzene Zone eines BUSS-Extruders vom beimischenden Typ eingebracht, wobei das mit Polyetherblockamid modifizierte, plastifizierte Polyamidgranulat teils in den Speisetrichter, teils mit dem Ruß eingebracht wird. Die Temperaturen des Extrusionsmaterials sind typisch in der Größenordnung von 240 bis 270°C. Der Durchsatz ist zwischen 15 und 20 kg/h.

BEISPIEL 4

MESSUNG DES SCHMELZINDEX (NORM ISO 1133:91)

[0052] Der Schmelzindex (MFI) jeder der Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 3 wird bei 235°C unter 10 kg (Norm ISO 1133:91) (in g/10 min) gemessen. Die untersuchten Proben enthalten weniger als 0,1% Feuchtigkeit.

MESSUNG DES SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHENWIDERSTANDS (im Abschnitt 7.9 "Elektrischer Widerstand" der Norm SAE XJ 2260 angegebene Prüfung).

[0053] Die Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 3 werden in Form von einschichtigen Rohren mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einem Außendurchmesser von 8 mm auf einem für die Extrusion von Polyamiden bei Temperaturen im Bereich von 210 bis 250°C geeigneten Einschnecken-Extruder, der mit einer Schnecke mit einem Durchmesser von 45 mm ausgerüstet ist, extrudiert.

[0054] An den Enden eines Rohrs mit einer Länge von 100 mm werden zylindrische Kupferelektroden eingeführt. Man legt eine geeignete Spannung an diese Elektroden an und misst den Strom. Der auf diese Weise gemessene Widerstand (Rohmesswert) wird dann mit dem Innenumfang des Rohrs multipliziert, anschließend durch die Entfernung zwischen den Elektroden dividiert; man erhält den spezifischen Oberflächenwiderstand, der in Ohm (Ω) ausgedrückt ist.

MULTIAXIALE SCHLAGPRÜFUNG (NORM ISO 6603-2:89)

[0055] Die Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 3 werden bei Temperaturen von 250 bis 270°C in die Form von Platten gepresst. Diese Platten haben die folgenden Abmessungen: 100 mm \times 100 mm \times 2 mm und ermöglichen, die multiaxialen Schlagprüfungen bei einer Geschwindigkeit von 4,3 m/s durchzuführen. Bei dieser Prüfung misst man die gesamte von der Zusammensetzung während des Schlags absorbierte Energie (in Joule). Außerdem wird der Typ des Bruchmusters festgestellt: spröde oder formbar. Diese Prüfungen werden bei -30°C durchgeführt. Die Platten werden 15 Tage bei 50% relativer Feuchtigkeit klimatisiert, bevor sie geprüft werden.

SCHLAGPRÜFUNG AM ROHR (im Abschnitt 7-6 "Cold Temperature Impact" der Norm SAE XJ 2260 angegebene Prüfung).

[0056] Die Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 3 werden wie für die Messung des spezifischen Oberflächenwiderstands angegeben in Form von Rohren extrudiert.

[0057] Eine Masse von 0,912 kg schlägt aus einer Höhe von 305 mm senkrecht auf ein Rohr auf. Ein Rohr kommt durch die Prüfung, wenn es nach dem Aufschlag eine Berstdfestigkeit (Berstdruck) von über 70% des Berstdrucks eines nicht schlagbehandelten Rohrs bewahrt. Andernfalls wird eingeschätzt, dass das Rohr bricht. Die Rohre werden bei -40°C geprüft. Die Rohre werden 15 Tage bei 50% relativer Feuchtigkeit klimatisiert, bevor sie geprüft werden.

[0058] Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 protokolliert.

Tabelle 2

Polyamidzusammensetzung des Beispiels	Schmelzindex (g/10 min)	Spezifischer Oberflächenwiderstand (Ω)	Multiaxialer Schlag		Schlag auf das Rohr
			Gesamte absorbierete Energie (J)	Anzahl der Brüche /10	
1 (Referenz)	> 12	> 10^{13}	≥ 60 , formbar	$0/10$	
2 (Vergleichsbeispiel)	2 – 4	10^2 – 10^4	≤ 10 , spröde	$\geq 5/10$	
3 (der Erfindung)	6 – 8	10^2 – 10^4	≥ 50 , formbar	$\leq 1/10$	

Patentansprüche

1. Ein- oder mehrschichtige Rohre und/oder Rohrleitungen, wobei die gegenüber der Ansammlung elektrostatischer Ladungen am stärksten ausgesetzte Schicht auf einer antistatischen Polyamidzusammensetzung basiert, welche mindestens ein Polyamid und eine zur antistatischen Ausrüstung des Polyamids ausreichende Menge Ruß enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Ruß um mindestens einen unter Rußen mit einer gemäß der ASTM-Norm D3037-89 gemessenen spezifischen BET-Oberfläche von 5 bis 200 m²/g und einer gemäß der ASTM-Norm D 2414-90 gemessenen DBP-Absorption von 50 bis 300 ml/100 g ausgewählten Ruß handelt.
2. Ein- oder mehrschichtige Röhre und/oder Rohrleitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die BET-Oberfläche des Rußes bzw. der Ruße 20 bis 100 m²/g beträgt.
3. Ein- oder mehrschichtige Rohre und/oder Rohrleitungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die DBP-Absorption des Rußes bzw. der Ruße 125 bis 250 ml/100 g beträgt.
4. Ein- oder mehrschichtige Rohre und/oder Rohrleitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Ruß oder die Ruße in einer Menge von 16 bis 30 Masse-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, vorliegen.
5. Ein- oder mehrschichtige Rohre und/oder Rohrleitungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Ruß oder die Ruße in einer Menge von 17,5 bis 23 Masse-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, vorliegen.
6. Ein- oder mehrschichtige Rohre und/oder Rohrleitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamidzusammensetzung außerdem mindestens ein unter
 - Weichmachern;
 - Schlagzähigkeitsverbesserern;
 - Phosphorsäure, phosphoriger Säure oder hydrophosphoriger Säure oder deren Estern oder Natrium- oder Kaliumsalzen oder Kombinationen dieser Produkte;
 - Farbmitteln;
 - anderen Pigmenten als Ruß;
 - Aufhellern;
 - Antioxidantien;
 - UV-Stabilisatoren;
 - Kettenabbruchmitteln und
 - verstärkenden Füllstoffenausgewähltes Additiv enthält.
7. Ein- oder mehrschichtige Rohre und/oder Rohrleitungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Weichmacher unter Benzolsulfonamid-Derivaten, Hydroxybenzoësäureestern, Lactamen, Estern oder Ethern von Tetrahydrofurfurylalkohol und Estern von Citronensäure oder Hydroxymalonsäure ausgewählt sind.
8. Ein- oder mehrschichtige Rohre und/oder Rohrleitungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Weichmacher um n-Butylbenzolsulfonamid (BBSA) handelt.
9. Ein- oder mehrschichtige Rohre und/oder Rohrleitungen nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Weichmachermenge bis zu 30 Masse-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, beträgt.
10. Ein- oder mehrschichtige Rohre und/oder Rohrleitungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, hergestellt durch Coextrusion.
11. Verwendung eines Polyamids, das eine zur antistatischen Ausrüstung des Polyamids ausreichende Menge Ruß enthält, als antistatische Zusammensetzung, bei der es sich bei dem Ruß um mindestens einen unter Rußen mit einer gemäß der ASTM-Norm D3037-89 gemessenen spezifischen BET-Oberfläche von 5 bis 200 m²/g und einer gemäß der ASTM-Norm D 2414-90 gemessenen DBP-Absorption von 125 bis 250 ml/100 g ausgewählten Ruß handelt.

12. Verwendung nach Anspruch 11, bei der die BET-Oberfläche des Rußes bzw. der Ruße 20 bis 100 m²/g beträgt.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 bis 12, bei der der Ruß oder die Ruße in einer Menge von 16 bis 30 Masse-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, vorliegen.
14. Verwendung nach Anspruch 13, bei der der Ruß oder die Ruße in einer Menge von 17,5 bis 23 Masse-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, vorliegen.
15. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, bei der die Zusammensetzung außerdem mindestens ein unter
 - Weichmachern;
 - Schlagzähigkeitsverbesserern;
 - Phosphorsäure, phosphoriger Säure oder hydrophosphoriger Säure oder deren Estern oder Natrium- oder Kaliumsalzen oder Kombinationen dieser Produkte;
 - Farbmitteln;
 - anderen Pigmenten als Ruß;
 - Aufhellern;
 - Antioxidantien;
 - UV-Stabilisatoren;
 - Kettenabbruchmitteln und
 - verstärkenden Füllstoffen ausgewähltes Additiv enthält.
16. Verwendung nach Anspruch 15, bei der die Weichmacher unter Benzolsulfonamid-Derivaten, Hydroxybenzoësäureestern, Lactamen, Estern oder Ethern von Tetrahydrofurfurylalkohol und Estern von Citronensäure oder Hydroxymalonsäure ausgewählt sind.
17. Verwendung nach Anspruch 16, bei der es sich bei dem Weichmacher um n-Butylbenzolsulfonamid (BBSA) handelt.
18. Verwendung nach Anspruch 15 oder 16, bei der die Weichmachermenge bis zu 30 Masse-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen