

EP 2 933 295 A1 (11)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG (12)

(43) Veröffentlichungstag:

21.10.2015 Patentblatt 2015/43

(21) Anmeldenummer: 14164801.4

(22) Anmeldetag: 15.04.2014

(51) Int Cl.:

C08L 77/06 (2006.01) C08L 77/02 (2006.01) C08L 77/08 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME

(71) Anmelder: EMS-PATENT AG 7013 Domat / Ems (CH)

(72) Erfinder: Aepli, Etienne 7013 Domat/Ems (CH)

(74) Vertreter: Pfenning, Meinig & Partner GbR Patent- und Rechtsanwälte Theresienhöhe 11a 80339 München (DE)

(54)Polyamidformmasse und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft eine Polyamidformmasse, die ein amorphes Polyamid, ein teilkristallines aliphatisches Polyamid sowie Glasfasern zur Verstärkung enthält. Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Polyamidformmasse ein Polyamid aus einem cycloaliphati-

schen Diamin und einer dimerisierten Fettsäure. Die erfindungsgemäßen Polyamidformmassen finden Verwendung bei der Herstellung von elektrischen oder elektronischen Bauteilen, Gehäusen oder Gehäusebestand-

EP 2 933 295 A1

Beschreibung

10

25

30

35

40

45

[0001] Die Erfindung betrifft eine Polyamidformmasse, die ein amorphes Polyamid, ein teilkristallines aliphatisches Polyamid sowie Glasfasern zur Verstärkung enthält. Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Polyamidformmasse ein Polyamid aus einem cycloaliphatischen Diamin und einer dimerisierten Fettsäure. Die erfindungsgemäßen Polyamidformmassen finden Verwendung bei der Herstellung von elektrischen oder elektronischen Bauteilen, Gehäusen oder Gehäusebestandteilen.

[0002] Für die Herstellung von elektrischen oder elektronischen Bauteilen sowie Gehäuse oder Gehäusebestandteile, insbesondere für tragbare elektronische Geräte, sind eine Vielzahl von modifizierten Polyamidformmassen aus dem Stand der Technik bekannt. Ein wichtiger Ansatz für die Modifizierung ist es hierbei, die mechanischen Eigenschaften, u.a. die Zähigkeit, dieser Kunststoffe zu optimieren.

[0003] So sind aus der EP 2 123 694 A1 teilkristalline, thermoplastisch verarbeitbare, teilaromatische Copolyamide bekannt, die auf einer Kombination von Terephthalsäure, einer dimerisierten Fettsäure sowie einem aliphatischen Diamin basieren.

[0004] Ebenso ist der Einsatz von dimerisierten Fettsäuren für Polyamide, die als Klebstoffe eingesetzt werden, bekannt. Hierzu zählen die DE 1 720 832 und die US 4,218,351.

[0005] Ausgehend von diesem Stand der Technik war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, faserverstärkte Polyamidformmassen hinsichtlich der Zähigkeit (gemessen als Schlagzähigkeit, Kerbschlagzähigkeit oder Reißdehnung) zu optimieren, ohne dabei die Steifigkeit und Festigkeit stark zu beeinträchtigen.

[0006] Diese Aufgabe wird durch die Polyamidformmasse mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. In Anspruch 14 werden erfindungsgemäße Verwendungen angegeben. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

[0007] Erfindungsgemäß wird eine Polyamidformmasse mit folgender Zusammensetzung bereitgestellt:

- A) von 10 bis 86 Gew.-% mindestens eines amorphen Polyamids,
- B) von 2 bis 30 Gew.-% mindestens eines teilkristallinen aliphatischen Polyamids,
- C) von 2 bis 40 Gew.-% mindestens eines Polyamids gebildet aus mindestens einem cycloaliphatischen Diamin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan (MACM), Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan (PACM), Bis-(4-Amino-3-ethyl-cyclohexyl)-methan (EACM), Bis-(4-Amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)-methan (TMDC), 2,2-(4,4'-Diaminodicyclohexyl)-propan (PACP) oder Mischungen davon und mindestens einer dimerisierten Fettsäure,
- D) von 10 bis 70 Gew.-% Glasfasern,
 - E) von 0 bis 40 Gew.-% partikuläre Füllstoffe sowie
 - F) von 0 bis 10 Gew.-% weitere Additive,

[0008] Dabei ergänzen sich die Mengenanteile der Komponenten D) und E) zu maximal 70 Gew.-% und die Mengenanteile der Komponenten A) bis F) zu 100 Gew.-%.

[0009] Bei weniger als 2 Gew.-% des Polyamids C) ist keine Verbesserung der Zähigkeit mehr zu beobachten. Werden hingegen mehr als 40 Gew.-% des Polyamids C) eingesetzt, werden sowohl die Steifigkeit (gemessen als Zug-E-Modul) als auch die Festigkeit (gemessen als Reißfestigkeit) zu stark verringert.

[0010] Die Polyamidformmasse enthält bevorzugt 12 bis 61,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 14 bis 44,6 Gew.-% des mindestens einen amorphen Polyamids A.

[0011] Das mindestens eine teilkristalline aliphatische Polyamid B) kann bevorzugt in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-% enthalten sein.

[0012] Hinsichtlich des mindestens einen Polyamids C) sind bevorzugt 3 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% in der Formmasse enthalten.

[0013] Der Anteil der Glasfasern in der Formmasse liegt vorzugsweise im Bereich von 30 bis 69,9 Gew.-%, besonders bevorzugt von 40 bis 69,8 Gew.-%.

[0014] Die weiteren Füllstoffe können bevorzugt in einem Anteil von 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 25 Gew.-% in der Formmasse enthalten sein. Der Gewichtsanteil der weiteren Additive in der Formmasse beträgt bevorzugt von 0,1 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 5 Gew.-%.

[0015] Bei all diesen bevorzugten Mengenanteilen gilt als Regel, dass sich die Mengenanteile der Komponenten D) und E) zu maximal 70 Gew.-% addieren und sich die Mengenanteile der Komponenten A) bis F) auf 100 Gew.-% ergänzen.

[0016] Für die Bildung des Polyamids C) wird vorzugsweise mindestens eine dimerisierte Fettsäure mit 30 bis 50 C-Atomen, bevorzugt mit 35 bis 45 C-Atomen und besonders bevorzugt mit 36 oder 44 C-Atomen eingesetzt.

[0017] Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung sieht vor, dass das Polyamid C) aus mindestens einem cycloaliphatischen Diamin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan (MACM), Bis-(4-Amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)-methan (TMDC) oder Mischungen hiervon und mindestens einer dimerisierten Fettsäure gebildet ist.

[0018] Besonders bevorzugt ist das Polyamid C) aus mindestens einem cycloaliphatischen Diamin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan (MACM), Bis-(4-Amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)-methan (TMDC) oder Mischungen hiervon und einer dimerisierten Fettsäure mit 36 C-Atomen gebildet.

[0019] Die relative Viskosität (RV) der Polyamide (C) beträgt 1,35 bis 1,85 bevorzugt 1,40 bis 1,75, besonders bevorzugt 1,45 bis 1,60 beträgt, gemessen mit 0,5 g in 100 ml m-Kresol bei 20°C.

[0020] Das amorphe Polyamid A) ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus PA 6I, PA 6I/6T, PA 6I/6T/6N, PA MXDI/6I, PA MXDI/XDT/6I/6T, PA MXDI/12I, PA MXDI, PA MACM10, PA MACM12, PA MACM14, PA MACM18, PA NDT/INDT, PATMDC12, PA MACMI/12, PA MACM1/12, PA MACMI/MACM12, PA MACMI/MACM12, PA MACMI/MACMN, PA MACMI/MACMN, PA MACMI/MACM36, PA MACMI/MACM36, PA MACMI/MACM36, PA MACMI/MACM1/12, PA 6I/6T/MACMI/MACM1/12, PA 6I/6T/MACMI/MACM1/12, PA MACMI/MACM1/12, PA 6I/6T/MACM1/MA

[0021] Die amorphen Polyamide A) zeigen in der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) nach ISO 11357 bei einer Aufheizrate von 20 K/min eine Schmelzwärme von maximal 5 J/g, bevorzugt von maximal 3 J/g, besonders bevorzugt von 0 bis 1 J/g.

[0022] Die amorphen Polyamide A) zeigen aufgrund ihrer Amorphizität keinen Schmelzpunkt.

30

35

45

50

[0023] Besonders bevorzugt wird das amorphe Polyamid A) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus PA MACM12, PA MACM12/PACM12, PA MACMI/12, PA MACMI/MACMT/12, PA 6I/6T/MACMI/MACMT/12, PA 6I/6T/MACMI/MACMT/PACMI/PACMT/12, PA MACMI/MACMT/MACM12 und Mischungen hiervon.

[0024] Der Anteil des PACM im PA MACM12/PACM12 beträgt bevorzugt maximal 25 Mol-%, wobei die Summe der molaren Anteile aller Monomere 100 Mol-% ergibt. PA MACM12/PACM12 mit maximal 25 Mol-% PACM12 sind amorph und zeigen somit keinen Schmelzpunkt.

[0025] Unter den PA MACMI/12 sind diejenigen mit einem Anteil an Laurinlactam von 15 bis 50 Mol-% bevorzugt, wobei die Summe der molaren Anteile aller Monomere 100 Mol-% ergibt. Besonders bevorzugt sind PA MACMI/12 mit einem Anteil an Laurinlactam von 20 bis 40 Mol-%. Insbesondere bevorzugt sind PA MACMI/12 mit einem Anteil an Laurinlactam von 19 Mol-% oder 35 Mol-%.

[0026] Unter den PA MACMI/MACMT/12 sind diejenigen mit equimolarem Verhältnis Isophthalsäure zu Terephthalsäure und einem Anteil an Laurinlactam von 15 bis 40 Mol-% bevorzugt, wobei die Summe der molaren Anteile aller Monomere 100 Mol-% ergibt. Besonders bevorzugt besitzen die PA MACMI/MACMT/12 ein equimolares Verhältnis Isophthalsäure zu Terephthalsäure und einem Anteil an Laurinlactam von 20 bis 30 Mol-%. Insbesondere bevorzugt besitzt das PA MACMI/MACMT/12 das Molverhältnis 38/38/24.

[0027] Unter den PA 6I/6T/MACMI/MACMT/12 sind diejenigen mit equimolarem Verhältnis Isophthalsäure zu Terephthalsäure und einem Anteil an Laurinlactam von 1 bis 25 Mol-% bevorzugt, wobei die Summe der molaren Anteile aller Monomere 100 Mol-% ergibt. Besonders bevorzugt besitzen die PA 6I/6T/MACMI/MACMT/12 ein äquimolares Verhältnis Isophthalsäure zu Terephthalsäure und einem Anteil an Laurinlactam von 2 bis 15 Mol-%. Insbesondere bevorzugt besitzt das PA 6I/6T/MACMI/MACMT/12 das Molverhältnis 34/34/14/14/4.

[0028] Unter den PA 6I/6T/MACMI/MACMT/PACMI/PACMT/12 sind diejenigen mit äquimolarem Verhältnis Isophthalsäure zu Terephthalsäure und einem Anteil an Laurinlactam von 1 bis 25 Mol-% bevorzugt, wobei die Summe der molaren Anteile aller Monomere 100 Mol-% ergibt. Besonders bevorzugt besitzen die PA 6I/6T/MACMI/MACMT/PAC-MI/PACMT/12 ein äquimolares Verhältnis Isophthalsäure zu Terephthalsäure und einem Anteil an Laurinlactam von 2 bis 15 Mol-%. Insbesondere bevorzugt besitzen die PA 6I/6T/MACMI/MACMT/PACMI/PACMT/12 ein äquimolares Verhältnis Isophthalsäure zu Terephthalsäure, einen Anteil an PACM von 2 bis 7 Mol-% und einen Anteil an Laurinlactam von 2 bis 7 Mol-%.

[0029] Unter den PA MACMI/MACMT/MACM12 sind diejenigen mit äquimolarem Verhältnis Isophthalsäure zu Terephthalsäure und einem Anteil an Dodecandisäure von 30 bis 60 Mol-% bevorzugt, wobei die Summe der molaren Anteile aller Monomere 100 Mol-% ergibt. Besonders bevorzugt besitzen die PA MACMI/MACMT/MACM12 ein äquimolares Verhältnis Isophthalsäure zu Terephthalsäure und einen Anteil an Dodecandisäure von 40 bis 50 Mol-%. Insbesondere bevorzugt besitzt das PA MACMI/MACMT/MACM12 das Molverhältnis 27/27/46.

[0030] Enthalten die Polyamide nur Disäuren und Diamine so ergänzen sich deren molare Anteile auf 50 Mol-% für die Summe alle Diamine und 50 Mol-% für die Summe alle Disäuren und die Summe der Diamin- und Disäure-Anteile

ergibt 100 Mol-% für das Polyamid.

30

35

40

45

50

55

[0031] Enthalten die Polyamide neben Disäuren und Diaminen auch Lactame oder α,ω -Aminosäuren zu x Mol-%, so beträgt die Summe aller Diamine nur noch (50 - 0,5 x) Mol-% und Summe aller Disäuren (50 - 0,5 x) Mol-%, bezogen auf 100 Mol-% Polyamid.

[0032] Bei den Mengenangaben zu den Disäuren und Diaminen der Polyamide gilt immer, dass die Summe der molaren Anteile aller Diamine gleich der Summe der molaren Anteile aller Disäuren ist.

[0033] Die Mengenangaben bezüglich der Monomere sind dabei so zu verstehen, dass sich ein entsprechendes Molverhältnis dieser bei der Polykondensation eingesetzten Monomere auch in den derart durch Polykondensation hergestellten Polyamiden wiederfindet.

[0034] Die relative Viskosität (RV) der amorphen Polyamide A) beträgt 1,35 bis 2,15, bevorzugt 1,40 bis 1,80, besonders bevorzugt 1,45 bis 1,60 beträgt, gemessen mit 0,5 g in 100 ml m-Kresol bei 20°C.

[0035] Das mindestens eine teilkristalline aliphatische Polyamid B) ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus PA 6, PA46, PA49, PA410, PA411, PA412, PA413, PA414, PA415, PA416, PA418, PA436, PA 66, PA 69, PA 610, PA 611, PA 612, PA 613, PA 614, PA 615, PA 616, PA 617, PA 618, PA 1010, PA 66/6, PA 6/66/12, PA 6/12, PA 11, PA 12, PA 912, PA 1212, 6T/6I, MXD6, MXD6/MXDI, MXD9, MXD10, MXD11, MXD12, MXD13, MXD14, MXD15, MXD16, MXD17, MXD18, MXD36, PACM9, PACM10, PACM11, PACM12, PACM13, PACM14, PACM15, PACM16, PACM17, PACM18, PACM36, Polyetheramiden, Polyetheresteramiden, Polyesteramiden und deren Mischungen oder Copolymere, insbesondere PA 6, PA 69, PA 610, PA 612, PA 614, PA 1010, PA 1212, PA 6/66/12, PA 6/12, PA 6/12, PA 11, PA 12, Polyetheramide, Polyetheresteramide und deren Mischungen oder Copolymere.

[0036] Die relative Viskosität (RV) der teilkristallinen aliphatischen Polyamide B) beträgt 1,50 bis 2,30, bevorzugt 1,55 bis 1,95, besonders bevorzugt 1,60 bis 1,70 beträgt, gemessen mit 0,5 g in 100 ml m-Kresol bei 20°C.

[0037] Die Einstellung der relativen Viskosität kann durch die Regelung der Polykondensation der Polyamide A), B) oder C) in einer dem Fachmann bekannten Weise mit difunktionellen oder monofunktionellen Aminen oder Carbonsäuren erfolgen.

[0038] Die in der erfindungsgemäßen Polyamidformmasse enthaltenen Glasfasern D) sind vorzugsweise ausgewählt aus Endlosfasern und/oder Kurzglasfasern. Im Falle von Kurzglasfasern weisen diese bevorzugt eine Länge von 0,2 bis 20 mm, besonders bevorzugt von 2 bis 12 mm auf.

[0039] Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Polyamidformmassen sieht vor, dass der Querschnitt der Glasfasern rund ist, wobei die Glasfasern bevorzugt einen Durchmesser von 3 bis 20 μ m, besonders bevorzugt 3 bis 15 μ m und ganz besonders bevorzugt 3 bis 8 μ m aufweisen.

[0040] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Polyamidformmassen sieht vor, dass die Glasfasern flache Glasfasern sind und einen ovalen, elliptischen, eckigen oder rechteckigen Querschnitt aufweisen. Für diese Fasern liegt die Faserlänge vorzugsweise im Bereich von 3 bis 40 μ m. Die Länge der Nebenquerschnittsachse der flachen Glasfasern beträgt bevorzugt 3 bis 20 μ m, besonders bevorzugt 4 bis 10 μ m. Die Länge der Hauptquerschnittsachse der flachen Glasfasern beträgt bevorzugt 6 bis 40 μ m, besonders bevorzugt 12 bis 30 μ m. Weiterhin besitzen die flachen Glasfasern ein Aspektverhältnis, d.h. das Verhältnis der Hauptquerschnittsachse zur Nebenquerschnittsachse im Bereich von 1,5 bis 8, besonders bevorzugt von 2 bis 6 und ganz besonders bevorzugt von 3 bis 5.

[0041] Die partikulären Füllstoffe E) der erfindungsgemäßen Polyamidformmasse sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Talk, Glimmer, Silikaten, Quarz, Wollastonit, Kaolin, Kieselsäuren, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Kreide, gemahlenem oder gefälltem Calciumcarbonat, Kalk, Feldspat, anorganische Pigmente, wie z.B. Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, Lithopone und Titandioxid (Rutil, Anastas), Eisenoxid, Eisenmanganoxid, Metalloxide, insbesondere Spinelle, wie z.B. Kupfereisenspinell, Kupferchromoxid, Zink-Eisenoxid, Kobalt-Chromoxid, Kobalt-Aluminiumoxid, Magnesiumaluminiumoxid, Kupfer-Chrom-Mangan-Mischoxide, Kupfer-Mangan-Eisen-Mischoxide, Rutil-Pigmente wie Titan-Zink-Rutil, Nickel-Antimon-Titanat, Chrom-Antimon-Titanat, hart- oder weichmagnetische Metallen oder Legierungen bzw. Keramiken, hohlkugeligen Silikatfüllstoffen, Aluminiumoxid, Bornitrid, Borcarbid, Aluminiumnitrid, Calciumfluorid und Mischungen hiervon. Die Füllstoffe können auch oberflächenbehandelt sein.

[0042] Die partikulären Füllstoffe E) besitzen vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße (D50) im Bereich von 0.1-40 μ m, bevorzugt im Bereich von 0.2-20 μ m, insbesondere im Bereich von 0.3-10 μ m.

[0043] Besonders bevorzugt werden als partikuläre Füllstoffe E) anorganische Weißpigmente verwendet. Insbesondere ist bevorzugt, dass die partikulären Füllstoffe E) ausschließlich aus diesen Weißpigmenten gebildet werden. In diesem Fall ist oder besteht Komponente (E) ausschließlich aus den anorganischen Weißpigmenten, ausgewählt aus der Gruppe Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, Lithopone und Titandioxid (Rutil, Anastas), wobei die Weißpigmente bevorzugtermaßen über eine mittlere Partikelgröße (D50) im Bereich von 0.1-40 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 0.1-20 µm, insbesondere bevorzugt im Bereich von 0.1-10 µm verfügen.

[0044] Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyamidformmassen weiterhin übliche und dem Fachmann allgemein bekannte Additive F) enthalten, die vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Stabilisatoren, Alterungsschutzmitteln, Antioxidantien, Antiozonantien, Lichtschutzmitteln, UV-Stabilisatoren, UV-Absorbern, UV-Blockern, anorganischen Hitzestabilisatoren, insbesondere auf Basis von Kupferhalogeniden und Alkalihalo-

geniden, organischen Hitzestabilisatoren, Leitfähigkeitsadditiven, Russ, optischen Aufhellern, Verarbeitungshilfsmitteln, Nukleierungsmitteln, Kristallisationsbeschleunigern, Kristallisationsverzögerern, Fließhilfsmitteln, Gleitmitteln, Entformungsmitteln, Weichmachern, Pigmenten (verschieden von Weißpigmenten), Farbstoffen, Markierungsstoffen und Misschungen hiervon ausgewählt sind.

[0045] Verwendung finden die erfindungsgemäßen Polyamidformmassen zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Teile eines elektrischen oder elektronischen Bauteils, eines Gehäuses oder eines Gehäusebestandteils, vorzugsweise Gehäuse oder Gehäuseteile für tragbare elektronische Geräte, Haushaltsgeräte, Haushaltsmaschinen, Geräte und Apparate für die Telekommunikation und Unterhaltungselektronik, Innen und Außenteile im Automobilsektor und im Bereich von anderen Transportmitteln, Innen und Außenteile, vorzugsweise mit tragender oder mechanischer Funktion im Bereich Elektro, Möbel, Sport, Maschinenbau, Sanitär und Hygiene, Medizin, Energie- und Antriebstechnik, insbesondere bevorzugt Mobiltelefone, Smartphones, Organizer, Laptop Computer, Notebook Computer, Tablet Computer, Radios, Kameras, Uhren, Rechner, Abspielgeräte für Musik oder Video, Navigationsgeräte, GPS Geräte, elektronische Bilderrahmen, externe Festplatten und andere elektronische Speichermedien.

[0046] Erfindungsgemäß ist es besonders bevorzugt, dass die Polyamidformmasse frei von olefinischen Schlagzähmodifikatoren und Elastomeren, insbesondere frei von Polyolefinen ist. Überraschenderweise konnte nämlich gezeigt werden, dass auch bei Abwesenheit von Schlagzähmodifikatoren aufgrund der Anwesenheit der Komponente C) deutlich verbesserte Zähigkeit festzustellen sind.

[0047] Die dimerisierte Fettsäure der Komponenten C) weist eine Säurezahl im Bereich von 145-210 mg KOH/g, bevorzugt im Bereich von 192-200 mg KOH/g auf. Ihr Gehalt an monofunktioneller Säure beträgt maximal 5 %, an bifunktioneller Säure mindestens 92 % und an trifunktioneller Säure maximal 4 %. Die Säurezahl bzw. der Gehalt der den verschiedenen Säuren wird gemessen nach AOCS Te 1a-64 bzw. AOCS Tf 5-91. In Frage kommen beispielsweise Produkte, mit 36 Kohlenstoffatomen wie sie unter dem Markennamen Pripol von Croda insbesondere Pripol 1013, 1012, 1009 oder 1006 (mit 44 Kohlenstoffatomen) oder unter dem Markennamen Empol von Cognis insbesondere Empol 1012, 1016, oder 1062 oder unter dem Markennamen Radiacid 0970 von Oleon erhältlich sind, oder Produkte mit 44 Kohlenstoffatomen beispielsweise Pripol 1004 von Croda.

[0048] Die verwendeten Schreibweisen und Abkürzungen für Polyamide und deren Monomere entsprechen der ISO-Norm 1874-1:1992.

[0049] MACM steht für die Bezeichnung Bis(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan (CAS Nr. 6864-37-5). PACM steht für die Bezeichnung Bis(4-amino-cyclohexyl)-methan (CAS Nr. 1761-71-3). EACM steht für die Bezeichnung Bis-(4-Amino-3-ethyl-cyclohexyl)-methan (CAS Nr. 1064114-65-3), TMDC steht für die Bezeichnung Bis-(4-Amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)-methan (CAS Nr. 65962-45-0), PACP steht für die Bezeichnung 2,2-(4,4'-Diaminodicyclohexyl)-propan

(CAS Nr. 3377-24-0)

20

30

35

40

45

50

55

Herstellung der Polyamide C)

[0050] Die Herstellung der Polyamide C) erfolgt in bekannter Weise in bekannten rührbaren Druckautoklaven mit einem Vorlagegefäß und einem Reaktionsgefäß:

Im Vorlagegefäß wird deionisiertes Wasser vorgelegt und die Monomere und Additive (z.B. Kondensationskatalysatoren, Kettenregler, Entschäumer, Stabilisatoren) zugegeben. Danach wird mehrfach mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren wird auf 150 bis 200 °C unter dem sich einstellenden Druck aufgeheizt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Diese Lösung wird durch ein Sieb in das Reaktionsgefäß gepumpt und dort auf die gewünschte Reaktionstemperatur von 260 bis 290 °C bei einem Druck von maximal 20 bar aufgeheizt. Der Ansatz wird in der Druckphase für 0.5 bis 4 Stunden auf der Reaktionstemperatur gehalten. In der anschließenden Entspannungsphase wird der Druck innerhalb von 1 bis 4 Stunden auf atmosphärischen Druck reduziert, wobei die Temperatur leicht sinken kann. In der folgenden Entgasungsphase wird der Ansatz bei atmosphärischem Druck für 0.5 bis 3 Stunden auf einer Temperatur von 260 bis 280 °C gehalten. Die Polymerschmelze wird in Strangform ausgetragen, im Wasserbad bei 10 bis 80 °C abgekühlt und anschliessend granuliert. Das Granulat wird für 12 bis 48 Stunden bei 80 bis 120 °C unter Stickstoff oder im Vakuum auf einen Wassergehalt von unter 0.1 Gew.-% getrocknet.

Herstellung der Polyamidformmassen

[0051] Zur Herstellung der Polyamidformmasse werden die Komponenten A) bis D) und gegebenenfalls E) und/oder F) auf üblichen Compoundiermaschinen, wie z.B. ein- oder zweiwelligen Extrudern oder Schneckenknetern, in der Polymerschmelze gemischt (compoundiert). Die Komponenten werden dabei einzeln dosiert u.z. in den Einzug oder in einen Sidefeeder. Die Komponenten A) bis C) und gegebenenfalls die Komponenten E) bzw. F) können auch in Form eines Dryblends zugeführt werden. In der Regel wird die verstärkende Komponente D) und gegebenenfalls die Kom-

ponente E) einzeln über gravimetrische Dosierwaagen oder Sidefeeder in die Schmelze dosiert.

[0052] Die Komponente F) kann direkt oder in Form von Masterbatches eingebracht werden. Bei dem Trägermaterial der Masterbatches handelt es sich bevorzugt um ein Polyamid. Unter den Polyamiden eignen sich besonders PA 6, PA 11, PA 12, PA 6/12 oder PA MACMI/12.

[0053] Zur Dryblend-Herstellung werden die getrockneten Granulate der Polyamide A) bis C) und gegebenenfalls die weiteren Additive F) in einem geschlossenen Behälter vermischt. Diese Mischung wird mittels eines Taumelmischers, Rhönradmischers oder Taumeltrockners 10 - 40 Minuten lang homogenisiert. Zur Vermeidung der Feuchtigkeitsaufnahme kann dies unter getrocknetem Schutzgas erfolgen.

[0054] Die Compoundierung erfolgt bei eingestellten Zylindertemperaturen von 70 bis 100°C für das erste Gehäuse und 230 °C bis 320 °C für die restlichen Gehäuse. Vor der Düse kann Vakuum angelegt oder atmosphärisch entgast werden. Die Schmelze wird in Strangform ausgetragen, im Wasserbad bei 10 bis 80 °C abgekühlt und anschließend granuliert. Das Granulat wird für 12 bis 24 Stunden bei 80 bis 120 °C unter Stickstoff oder im Vakuum auf einen Wassergehalt von unter 0.1 Gew.-% getrocknet.

[0055] Anhand der nachfolgenden Beispiele soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf die hier gezeigten spezifischen Ausführungsformen einschränken zu wollen.

Beispiele

15

20

25

30

Herstellung von PA MACM36 als Beispiel für die Herstellung des Polyamids C)

[0056] Im Vorlagegefäss eines 300 I Druckautoklaven werden 42 kg deionisiertes Wasser vorgelegt und 52,66 kg dimere Fettsäure eingerührt. Danach werden 22,23 kg Bis-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)methan (MACM), 15 g Antifoam RD 10 Gew.-% Emulsion (Entschäumer), 8 g Phosphinsäure (Kondensationskatalysator) und zum Schluss 70 g Benzoesäure (Kettenregler) zugegeben. Daraufhin wird wie folgt verfahren:

- Nach 10-maliger Inertisierung wird bis auf 190 °C aufgeheizt. Die homogene Lösung wird bei 190 °C durch ein Sieb in das Reaktiongefäss gepumpt.
- Unter Rühren wird dort der Ansatz auf 270 °C aufgeheizt und 1 Stunde bei 20 bar in der Druckphase gehalten.
 Innerhalb von 2 Stunden wird auf atmosphärischen Druck entspannt und anschliessend bei 270 °C 2 Stunden entgast.
- Die Polymerschmelze wird ausgetragen, im Wasserbad (20 °C) abgekühlt und granuliert. Das Granulat wird bei 80 °C im Vakuum (30 mbar) für 24 Stunden auf einen Wassergehalt von unter 0.1 Gew.-% getrocknet.

Die relative Viskosität des Produkts betrug 1.54.

35 Herstellung der Polyamidformmasse aus Beispiel B4

[0057] Die getrockneten Granulate der Polyamide A), B) und C) wurden zusammen mit dem Weißpigment und den beiden Hitzestabilisatoren zu einem Dryblend vermischt, u.z. im in der Tabelle 1 angegebenen Verhältnis. Diese Mischung (40 kg) wird mittels eines Taumelmischers ca. 20 Minuten lang homogenisiert.

[0058] Die Polyamidformmasse wurde auf einem Zweiwellenextruder der Firma Werner & Pfleiderer Typ ZSK 25 hergestellt. Das Dryblend wurde dabei über eine Dosierwaage in den Einzug dosiert. Die Glasfaser 1 wurde über einen Sidefeeder 6 Gehäuseeinheiten vor der Düse in die Schmelze gefördert.

Die Temperatur des ersten Gehäuses wurde auf 70 °C eingestellt, diejenige der restlichen Gehäuse auf 280 °C. Es wurde eine Drehzahl von 200 U/min und ein Durchsatz von 13 kg/h verwendet und atmosphärisch entgast. Die Stränge wurden im Wasserbad abgekühlt, geschnitten und das erhaltene Granulat bei 100 °C für 24 h im Vakuum (30 mbar) auf einen Wassergehalt unter 0,1 Gew.-% getrocknet.

Herstellung der Prüfkörper

[0059] Die Prüfkörper wurden auf einer Spritzgussmaschine der Firma Arburg, Modell Allrounder 420 C 1000-250 hergestellt. Dabei wurden aufsteigende Zylindertemperaturen von 230 °C bis 310 °C verwendet. Die Formtemperatur betrug 80 °C.

[0060] Die Prüfkörper wurden in trockenem Zustand verwendet; dazu wurden sie nach dem Spritzguss mindestens 48 h bei Raumtemperatur in trockener Umgebung, d.h. über Silicagel gelagert.

⁵⁵ [0061] In dieser Anmeldung verwendete Messmethoden:

Zug-E-Modul:

ISO 527 mit einer Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min ISO-Zugstab, Norm: ISO/CD 3167, Typ A1, 170 x 20/10 x 4 mm, Temperatur 23 °C Reißfestigkeit und Reißdehnung: 5 ISO 527 mit einer Zuggeschwindigkeit von 5 mm/min ISO-Zugstab, Norm: ISO/CD 3167, Typ A1, 170 x 20/10 x 4 mm, Temperatur 23 °C Schlagzähigkeit nach Charpy: 10 ISO 179/*eU ISO-Prüfstab, Norm: ISO/CD 3167, Typ B1, 80 x 10 x 4 mm, Temperatur 23 °C * 1 = nicht instrumentiert, 2 = instrumentiert 15 Kerbschlagzähigkeit nach Charpy: ISO 179/*eA ISO-Prüfstab, Norm: ISO/CD 3167, Typ B1, 80 x 10 x 4 mm, Temperatur 23 °C * 1 = nicht instrumentiert, 2 = instrumentiert 20 Relative Viskosität ISO 307 Granulat 25 0,5 g in 100 ml m-Kresol Temperatur 20 °C Berechnung der relativen Viskosität (RV) nach RV = t/t₀ in Anlehnung an Abschnitt 11 der Norm. Schmelzwärme: 30 ISO-Norm 11357 Granulat Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) wurde mit einer Aufheizrate von 20 K/min durchgeführt. 35 [0062] In den nachfolgenden Tabellen erfolgt eine Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften von erfindungsgemäßen Beispielen (B2, B4, B6, B8 und B9) und Vergleichsbeispielen (VB1, VB3, VB5, VB7, VB10, VB11, VB12, VB13 und VB14) mit der Angabe der genauen Zusammensetzungen der einzelnen Formmassen. [0063] In den Beispielen und Vergleichsbeispielen der Tabellen 1 bis 3 wurden folgende Materialien verwendet: Komponente A) 40 PA MACM12 amorphes Polyamid MACM12 aus Bis(3-methyl-4-aminocyclohexyl)-methan und Dodecandisäure RV 1,52 (gemessen mit 0,5 g in 100 ml m-Kresol bei 20 °C) Glasübergangstemperatur 155 °C 45 Komponente B)

PA 12 teilkristallines Polyamid 12 aus Laurinlactam

RV 1,62 (gemessen mit 0,5 g in 100 ml m-Kresol bei 20 °C) Schmelzpunkt 178 °C

Komponente C) 50

> PA MACM36 amorphes Polyamid MACM36 aus Bis(3-methyl-4-aminocyclohexyl)methan (Laromin C260 von

BASF erhältlich) und dimerer Fettsäure mit 36 Kohlenstoffatomen (dimere Fettsäure Radiacid

0970 von Oleon erhältlich)

RV 1,54 (gemessen mit 0,5 g in 100 ml m-Kresol bei 20 °C) Glasübergangstemperatur 76 °C

(fortgesetzt)

Komponente C)

5

10

15

20

25

30

50

55

PATMDC36 amorphes Polyamid TMDC36 aus Bis-(4-Amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)-methan (3,3',5,5'-

Tetramethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan von BASF erhältlich) und dimerer Fettsäure mit

36 Kohlenstoffatomen (dimere Fettsäure Radiacid 0970 von Oleon erhältlich)

RV 1,53 (gemessen mit 0,5 g in 100 ml m-Kresol bei 20 °C) Glasübergangstemperatur 92 °C

Komponente D)

Glasfaser 1 Micromax 771 strand

runde Glasfaser

3~mm lang, Durchmesser $6~\mu\text{m}$ erhältlich von Owens Corning, Belgien

Glasfaser 2

Nittobo CSG3PA-820 flache Glasfaser

3 mm lang,

Hauptquerschnittsachse 28 μ m, Nebenquerschnittsachse 7 μ m

Aspektverhältnis der Querschnittsachsen = 4 erhältlich von Nitto Boseki, Japan

Glasfaser 3 Vetrotex 995 EC10-4.5

runde Glasfaser

4,5 mm lang, Durchmesser 10 μm

erhältlich von Saint-Gobain Vetrotex, Frankreich

Komponente E)

Weisspigment Sachtolith HD-S

Zinksulfid

mittlere Partikelgrösse (D50) im Bereich von 0.30 bis 0.35 μ m

erhältlich von Sachtleben Chemie, Deutschland

Komponente F)

Hitzestabilisator 1 Irganox 1098

N,N'-Hexan-1,6-diylbis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-propionamid, erhältlich von BASF,

Deutschland

40 Hitzestabilisator 2 Hostanox PAR 24

Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit erhältlich von Clariant, Schweiz

Tafmer MC201

[0064] Olefinischer Schlagzähmodifikator, funktionalisiert mit Maleinsäureanhydrid, Blend aus Ethylen/Propylen-Co-polymer und Ethylen/But-1-en-Copolymer im Gewichtsverhältniss 67: 33, gepfropft mit 0,6 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, erhältlich von Mitsui Chemicals, Japan.

Tabelle 1

Einheit Komponenten VB1 B2 VB3 **B4** VB5 **B6** PA MACM12 35,65 A) Gew.-% 39,65 36,7 32,7 32,7 28,7 PA 12 Gew.-% 8,25 8,25 7,25 B) 10 9 9,25 PA MACM36 C) Gew.-% 5 5 5 Glasfaser 1 D) Gew.-% 50 50 50 50 55 55 E) Gew.-% 3,7 3,7 3,7 3,7 Weißpigment

(fortgesetzt)

Komponenten		Einheit	VB1	B2	VB3	B4	VB5	В6
Hitzestabilisator 1	F)	Gew%	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Hitzestabilisator 2	F)	Gew%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tests								
Zug-E-Modul	-	MPa	12180	12240	12980	12830	14650	14520
Reißfestigkeit	-	MPa	165	160	180	175	180	175
Reißdehnung	-	%	3,1	3,7	2,9	3,2	2,4	2,7
Schlagzähigkeit Charpy 23 °C	-	kJ/m2	58	79	70	78	68	71
Kerbschlagzähigkeit Charpy 23 °C	-	kJ/m2	13	17	13	15	12	14

[0065] Tabelle 1 zeigt die positive Wirkung des Zusatzes von Polyamid PA MACM36 auf die Zähigkeit der unmodifizierten Polyamidformmasse (VB1). Im Beispiel B2 führt der Zusatz von Polyamid PA MACM36 zur Polyamidformasse aus dem Vergleichsbeispiel VB1 zu einer Verbesserung der Schlagzähigkeit von 58 kJ/m² auf 79 kJ/m² und der Kerbschlagzähigkeit von 13 auf 17 kJ/m². Auch die Reißdehnung wird dabei von 3,1 auf 3,7 % angehoben. Der Zug-E-Modul zeigt dabei sogar eine leichte Steigerung.

[0066] Die Vergleiche zwischen VB3 und B4 bzw. VB5 und B6 zeigen ebenfalls Verbesserungen der Schlagzähigkeit, Kerbschlagzähigkeit und Reißdehnung. Bei den Zug-E-Moduli ist nur eine geringfügige Reduktion zu beobachten.

Tabelle 2

Komponenten		Einheit	VB7	В8	В9
PA MACM12	A)	Gew%	36,65	34,15	34,15
PA 12	B)	Gew%	9	6,5	6,5
PA MACM36	C)	Gew%	-	5	-
PA TMDC36	C)	Gew%	-	-	5
Glasfaser 2	D)	Gew%	50	50	50
Weißpigment	E)	Gew%	4,0	4,0	4,0
Hitzestabilisator 1	F)	Gew%	0,25	0,25	0,25
Hitzestabilisator 2	F)	Gew%	0,1	0,1	0,1
Tests					
Zug-E-Modul	-	MPa	13430	13340	13290
Reißfestigkeit	-	MPa	175	170	170
Reißdehnung	-	%	2,4	2,5	2,5
Schlagzähigkeit Charpy 23 °C	-	kJ/m2	54	75	73
Kerbschlagzähigkeit Charpy 23 °C	-	kJ/m2	15	18	18

[0067] Tabelle 2 zeigt die positive Wirkung des Zusatzes von Polyamid PA MACM36 im Beispiel B8 bzw. PA TMDC36 im Beispiel B9 auf die Zähigkeit der unmodifizierten Polyamidformmasse (VB7).

Sowohl durch den Zusatz von PA MACM36 (B8), als auch durch den Zusatz von PA TMDC36 (B9) werden die Schlagzähigkeiten, Kerbschlagzähigkeiten und Reißdehnungen gegenüber den Messwerten der Vergleichsvarianten (VB7) erhöht. Bei den Zug-E-Moduli ist nur eine geringfügige Reduktion zu beobachten.

Tabelle 3

Komponenten		Einheit	VB10	VB11	VB12	VB13	VB14
PA MACM12	A)	Gew%	29,7	28,2	26,7	25,2	23,7
PA 12	B)	Gew%	10	9,5	9	8,5	8
Tafmer MC201	-	Gew%	-	2	4	6	8
Glasfaser 3	D)	Gew%	60	60	60	60	60
Hitzestabilisator 1	F)	Gew%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Hitzestabilisator 2	F)	Gew%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tests							
Zug-E-Modul	-	MPa	15120	14150	13870	12850	11170
Reißfestigkeit	-	MPa	170	135	125	105	85
Reißdehnung	-	%	2,3	1,6	1,6	1,4	1,2
Schlagzähigkeit Charpy 23 °C	-	kJ/m2	72	42	35	28	24
Kerbschlagzähigkeit Charpy 23 °C	-	kJ/m2	14	13	13	12	11

[0068] Tabelle 3 zeigt die Wirkung von Tafmer MC201 - einem für Polyamide gängigen olefinischen Schlagzähmodifikator - in einem verstärkten Blend aus amorphem und teilkristallinem Polyamid. Die Zähigkeit der Polyamidformmasse wird durch den Zusatz des Schlagzähmodifikators deutlich verringert, wobei dieser negative Effekt mit steigender Menge des Schlagzähmodifikators zunimmt. Die Polyamidformmasse ohne Tafmer MC201 (VB10) zeigt eine Schlagzähigkeit von 72 kJ/m², mit Zusatz von 2 Gew.-% Schlagzähmodifikator (VB11) jedoch nur noch 42 kJ/m². Die Reißdehnung sinkt dabei von 2,3 % (VB10) auf nur noch 1,6 % (VB11) und auch die Kerbschlagzähigkeit sinkt, u.z. von 14 kJ/m² (VB10) auf 13 kJ/m² (VB11). Des Weiteren nimmt die Steifigkeit der Polyamidformmasse durch den Zusatz des Schlagzähmodifikators stark ab, wie am sinkenden Zug-E-Modul zu erkennen ist.

Patentansprüche

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- 1. Polyamidformmasse mit folgender Zusammensetzung:
 - A) von 10 bis 86 Gew.-% mindestens eines amorphen Polyamids,
 - B) von 2 bis 30 Gew.-% mindestens eines teilkristallinen aliphatischen Polyamids,
 - C) von 2 bis 40 Gew.-% mindestens eines Polyamids gebildet aus mindestens einem cycloaliphatischen Diamin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan (MACM), Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan (PACM), Bis-(4-Amino-3-ethyl-cyclohexyl)-methan (EACM), Bis-(4-Amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)-methan (TMDC), 2,2-(4,4'-Diaminodicyclohexyl)propan (PACP) oder Mischungen davon und mindestens einer dimerisierten Fettsäure,
 - D) von 10 bis 70 Gew.-% Glasfasern,
 - E) von 0 bis 40 Gew.-% partikuläre Füllstoffe sowie
 - F) von 0 bis 10 Gew.-% weitere Additive,

wobei sich die Mengenanteile der Komponenten D) und E) zu maximal 70 Gew.-% addieren und sich die Mengenanteile der Komponenten A) bis F) auf 100 Gew.-% ergänzen.

- 2. Polyamidformmasse nach Anspruch 1 mit folgender Zusammensetzung:
 - A) von 12 bis 61,8 Gew.-%, bevorzugt 14 bis 44,6 Gew.-% des mindestens einen amorphen Polyamids,
 - B) von 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% des mindestens einen teilkristallinen aliphatischen Polyamids.
 - C) von 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% des mindestens einen Polyamids gebildet aus mindestens einem cycloaliphatischen Diamin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohe-

xyl)-methan (MACM), Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan (PACM), Bis-(4-Amino-3-ethyl-cyclohexyl)-methan (EACM), Bis-(4-Amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)-methan (TMDC), 2,2-(4,4'-Diaminodicyclohexyl)-propan (PACP) oder Mischungen davon und mindestens einer dimerisierten Fettsäure,

- D) von 30 bis 69,9 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 69,8 Gew.-% Glasfasern,
- E) von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 25 Gew.-% partikuläre Füllstoffe sowie
- F) von 0,1 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-% weitere Additive,

wobei sich die Mengenanteile der Komponenten D) und E) zu maximal 70 Gew.-% addieren, und wobei sich die Mengenanteile der Komponenten A) bis F) auf 100 Gew.-% ergänzen.

10

5

3. Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine dimerisierte Fettsäure 30 bis 50 C-Atome, bevorzugt 35 bis 45 C-Atome und besonders bevorzugt 36 oder 44 C-Atome aufweist.

15 4. Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid C) aus mindestens einem cycloaliphatischen Diamin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(4-amino-3methyl-cyclohexyl)-methan (MACM), Bis-(4-Amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)-methan (TMDC) oder Mischungen hiervon und mindestens einer dimerisierten Fettsäure gebildet ist.

20

5. Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid C) aus mindestens einem cycloaliphatischen Diamin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(4-amino-3methyl-cyclohexyl)-methan (MACM), Bis-(4-Amino-3,5-dimethyl-cyclohexyl)-methan (TMDC) oder Mischungen hiervon und einer dimerisierten Fettsäure mit 36 C-Atomen gebildet ist.

Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das amorphe

25

Polyamid A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus PA 6I, PA 6I/6T, PA 6I/6T/6NDC, PA MXDI/6I, PA MXDI/XDT/6I/6T, PA MXDI/12I, PA MXDI, PA MACM10, PA MACM12, PA MACM14, PA MACM18, PA NDT/INDT, PA TMDC12, PA MACMI/12, PA MACMT/12, PA MACMI/MACM12, PA MACMT/MACM12, PA MACMI/MACMNDC, PA MACMT/MACMNDC, PA MACMI/MACM36, PA MACMT/MACM36, PA MACMI/MACMT/12, PA 6I/MACMI/12, 30 PA 6I/6T/MACMI/MACMT, PA 6I/6T/MACMI/MACMT/12, PA MACM6/11, PA 6I/6T/MACMI/MACMT/MACM12/612, PA MACMI/MACMT/MACM12/12, PA MACMI/MACMT/MACM12, PA 6I/6T/6NDC/MACMI/MACMT/MACMNDC, PA MACM10/10 und Mischungen oder Copolymere hiervon, wobei das MACM bis zu maximal 25 Mol-%, bezogen auf die Summe der molaren Anteile aller Monomere von 100 Mol-%, durch PACM und/oder das Laurinlactam ganz oder teilweise durch Caprolactam ersetzt sein kann.

35

40

7. Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine teilkristalline aliphatische Polyamid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus PA 6, PA46, PA49, PA410, PA411, PA412, PA413, PA414, PA415, PA416, PA418, PA436, PA 66, PA 69, PA 610, PA 611, PA 612, PA 613, PA 614, PA 615, PA 616, PA 617, PA 618, PA 1010, PA 66/6, PA 6/66/12, PA 6/12, PA 11, PA 12, PA 912, PA 1212, 6T/6I, MXD6, MXD6/MXDI, MXD9, MXD10, MXD11, MXD12, MXD13, MXD14, MXD15, MXD16, MXD17, MXD18, MXD36, PACM9, PACM10, PACM11, PACM12, PACM13, PACM14, PACM15, PACM16, PACM17, PACM18, PACM36, Polyetheramiden, Polyetheresteramiden, Polyesteramiden und deren Mischungen oder Copolymere, insbesondere PA 6, PA 69, PA 610, PA 612, PA 614, PA 1010, PA 1212, PA 6/66/12, PA 6/66, PA 6/12, PA 11, PA 12, Polyetheramide, Polyetheresteramide und deren Mischungen oder Copolymere.

45

8. Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasfasern ausgewählt sind aus Endlosfasern und/oder Kurzglasfasern, bevorzugt mit einer Länge von 0,2 bis 20 mm, besonders bevorzugt von 2 bis 12 mm.

50

9. Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Querschnitt der Glasfasern rund ist, wobei die Glasfasern bevorzugt einen Durchmesser von 3 bis 20 μm, besonders bevorzugt 3 bis 15 μ m und ganz besonders bevorzugt 3 bis 8 μ m aufweisen.

- 10. Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasfasern flache Glasfasern sind und einen ovalen, elliptischen, eckigen oder rechteckigen Querschnitt aufweisen, wobei die flachen Glasfasern vorzugsweise mindestens eine der folgenden Eigenschaften aufweisen:
 - die Länge der Glasfasern beträgt 3 bis 40 μm,

- die die Länge der Nebenquerschnittsachse beträgt 3 bis 20 μ m, bevorzugt 4 bis 10 μ m,
- die Länge der Hauptquerschnittsachse 6 bis 40 μm, bevorzugt 12 bis 30 μm,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- das Aspektverhältnis, d.h. das Verhältnis der Hauptquerschnittsachse zur Nebenquerschnittsachse, beträgt 1,5 bis 8, bevorzugt 2 bis 6, und besonders bevorzugt 3 bis 5.
- 11. Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die partikulären Füllstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Talk, Glimmer, Silikaten, Quarz, Wollastonit, Kaolin, Kieselsäuren, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Kreide, gemahlenem oder gefälltem Calciumcarbonat, Kalk, Feldspat, anorganische Pigmente, wie z.B. Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, Lithopone und Titandioxid (Rutil, Anatas), Eisenoxid, Eisenmanganoxid, Metalloxide, insbesondere Spinelle, wie z.B. Kupfereisenspinell, Kupferchromoxid, Zink-Eisenoxid, Kobalt-Chromoxid, Kobalt-Aluminiumoxid, Magnesiumaluminiumoxid, Kupfer-Chrom-Mangan-Mischoxide, Kupfer-Mangan-Eisen-Mischoxide, Rutil-Pigmente wie Titan-Zink-Rutil, Nickel-Antimon-Titanat, Chrom-Antimon-Titanat, hart- oder weichmagnetische Metallen oder Legierungen bzw. Keramiken, hohlkugeligen Silikatfüllstoffen, Aluminiumoxid, Bornitrid, Borcarbid, Aluminiumnitrid, Calciumfluorid und Mischungen hiervon.
- 12. Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Additive ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Stabilisatoren, Alterungsschutzmitteln, Antioxidantien, Antiozonantien, Lichtschutzmitteln, UV-Stabilisatoren, UV-Absorbern, UV-Blockern, anorganischen Hitzestabilisatoren, insbesondere auf Basis von Kupferhalogeniden und Alkalihalogeniden, organischen Hitzestabilisatoren, Leitfähigkeitsadditiven, Russ, optischen Aufhellern, Verarbeitungshilfsmitteln, Nukleierungsmitteln, Kristallisationsbeschleunigern, Kristallisationsverzögerern, Fliesshilfsmitteln, Gleitmitteln, Entformungsmitteln, Weichmachern, Pigmenten (verschieden von Weißpigmenten), Farbstoffen, Markierungsstoffen und Mischungen hiervon.
- **13.** Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Polyamidformmasse frei von olefinischen Schlagzähmodifikatoren, insbesondere Polyolefinen ist.
- 14. Verwendung der Polyamidformmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Teilen eines elektrischen oder elektronischen Bauteils, eines Gehäuses oder eines Gehäusebestandteils, vorzugsweise Gehäuse oder Gehäuseteile für tragbare elektronische Geräte, Haushaltsgeräte, Haushaltsmaschinen, Geräte und Apparate für die Telekommunikation und Unterhaltungselektronik, Innen und Außenteile im Automobilsektor und im Bereich von anderen Transportmitteln, Innen und Außenteile, vorzugsweise mit tragender oder mechanischer Funktion im Bereich Elektro, Möbel, Sport, Maschinenbau, Sanitär und Hygiene, Medizin, Energie- und Antriebstechnik, insbesondere bevorzugt Mobiltelefone, Smartphones, Organizer, Laptop Computer, Notebook Computer, Tablet Computer, Radios, Kameras, Uhren, Rechner, Abspielgeräte für Musik oder Video, Navigationsgeräte, GPS Geräte, elektronische Bilderrahmen, externe Festplatten und andere elektronische Speichermedien.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 14 16 4801

5	
10	
15	
20	
25	
30	
35	
40	
45	
50	

	EINSCHLÄGIGE DOKU		T -	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit A der maßgeblichen Teile	angabe, soweit erforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	EP 1 942 147 A1 (EMS CHEM 9. Juli 2008 (2008-07-09) * Absatz [0001] * * Absatz [0017] - Absatz * Absatz [0027] - Absatz * Absatz [0039] * * Beispiele * * Ansprüche 1,2,8-10,12-1	[0020] * [0032] *	1-14	INV. C08L77/06 C08L77/08 C08L77/02 ADD. C08K7/14
A	EP 0 523 445 A2 (INVENTA 20. Januar 1993 (1993-01- * Seite 2, Zeile 1 - Zeil * Seite 2, Zeile 30 - Sei * Beispiele * * Ansprüche 1,5-8,11,13-1	20) e 4 * te 4, Zeile 18 *	1-14	
A	EP 2 402 224 A1 (EMS PATE 4. Januar 2012 (2012-01-0 * Absatz [0001] * * Absatz [0017] - Absatz * Absatz [0029] * * Absatz [0045] - Absatz * Absatz [0060] * * Beispiele * * Ansprüche 1,3-5,11 *	[0018] * [0049] *	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C08 L C08 K
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	1	Prüfer
	München	24. September 20	14 Bin	der, Rudolf
X : von Y : von ande A : tech O : nich	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE besonderer Bedeutung allein betrachtet besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer eren Veröffentlichung derselben Kategorie nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung sohenliteratur	E : älteres Patentdol nach dem Anmel D : in der Anmeldun L : aus anderen Grü	grunde liegende \(\) kument, das jedo dedatum veröffen g angeführtes Do nden angeführtes	Theorien oder Grundsätze ch erst am oder tlicht worden ist kument

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 14 16 4801

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-09-2014

CN 101338071 A C CN 102604369 A 2 EP 1942147 A1 C ES 2324237 T3 C	15-04-200
JP 2014111779 A 1 JP 2014111780 A 1 KR 20080063120 A 0 TW 200848467 A 1	07-01-200 25-07-201 09-07-200 03-08-200 17-07-200 19-06-201 19-06-201 03-07-200 16-12-200 10-07-200
EP 0523445 A2 2 JP 3195059 B2 0 JP H05202288 A 1	21-01-199 20-01-199 06-08-200 10-08-199 22-02-199
EP 2402224 A1 0 JP 2012012599 A 1 KR 20120002449 A 0	25-01-201 04-01-201 19-01-201 05-01-201 05-01-201

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 2123694 A1 **[0003]**
- DE 1720832 [0004]

• US 4218351 A [0004]