



(12) **Øversettelse av
europeisk patentskrift**

(11) **NO/EP 2493969 B1**

NORGE

(19) NO
(51) Int Cl.
C08K 3/08 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Øversettelse publisert	2013.12.02
(80)	Dato for Den Europeiske Patentmyndighets publisering av det meddelte patentet	2013.07.24
(86)	Europeisk søknadsnr	10774157.1
(86)	Europeisk innleveringsdag	2010.10.18
(87)	Den europeiske søknadens Publiseringsdato	2012.09.05
(30)	Prioritet	2009.10.27, EP, 09174175
(84)	Utpekte stater	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
(73)	Innehaver	BASF SE, , 67056 Ludwigshafen, Tyskland
(72)	Oppfinner	PRUSTY, Manoranjan, Karl-Mathy-StraÙe 5, 68167 Mannheim, Tyskland BAUMERT, Martin, Jahnstr.35, 69221 Dossenheim, Tyskland ROTH, Michael, Falltorweg 5, 64686 Lautertal, Tyskland USKE, Klaus, Hausener Weg 8a, 67098 Bad Dürkheim, Tyskland
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge

(54)	Benevnelse	Varmealdringsbestandige polyamider med flammebeskyttelse
(56)	Anførte publikasjoner	EP-A1- 0 592 942 EP-A1- 1 498 445 EP-A1- 1 683 830 EP-A2- 1 500 676 US-A1- 2005 250 885

Varmealdringsbestandige polyamider med flammebeskyttelse

Beskrivelse

Oppfinnelsen omhandler termoplastiske formmasser, som inneholder

- A) 10 til 98 vekt-% av et polyamid
 - 5 B) 0,001 til 20 vekt-% jernpulver med en partikkelstørrelse på maksimalt 10 μm (d_{50} -verdi) og en spesifikk BET-overflate på 0,1 til 5 m^2/g ifølge DIN ISO 9277
 - C) 1 til 40 vekt-% av et halogenfritt flammebeskyttelsesmiddel fra gruppen av de fosforholdige eller nitrogenholdige forbindelsene eller P-N-kondensater eller blandinger derav
 - 10 D) 0 til 70 vekt-% av ytterligere tilsatsstoffer,
- hvorved summen av vektsprosentene av komponentene A) til D) resulterer i 100 %.

Dessuten omhandler oppfinnelsen anvendelsen av formmassene ifølge oppfinnelsen for fremstillingen av fibre, folier og formlegemer av enhver type, samt formlegemer som herved kan oppnås.

- 15 Termoplastiske polyamider så som PA6 og PA66 blir hyppig anvendt i form av glassfiberforsterkede formmasser som konstruksjonsmaterialer for bygningsdeler, som i løpet av deres levetid blir utsatt for forhøyede temperaturer, hvorved det kommer til termooksidative skadevirkninger. Ved tilsats av kjente varmestabilisatorer kan opptreden av den termooksidative skadevirkningen riktignok bli utsatt men ikke bli per-
- 20 manent forhindret, noe som f.eks. ytrer seg i en reduksjon av de mekaniske karakteristiske verdier. Forbedringen av varmealdringsbestandigheten (WAB) av polyamider er i høy grad ønskelig, siden det derved kan bli oppnådd lengre levetider for termisk belastete bygningsdeler, evt. kan sviktrisikoen deres bli senket. Alternativt kan en forbedret WAB også muliggjøre anvendelsen av bygningsdelene ved høyere tempera-
- 25 turer.

Anvendelsen av elementært jernpulver i polyamider er kjent fra DE-A 26 02 449, JP-A 09/221590, JP-A 2000/86889 (i hvert tilfelle som fyllstoff), JP-A 2000/256 123 (som dekortilsetning) samt WO 2006/074912 og WO 2005/007727 (stabilisatorer).

- 30 Fra EP-A 1 846 506 er det kjent en kombinasjon av Cu-holdige stabilisatorer med jernoksider for polyamider.

Varmealdringsbestandigheten er fremdeles utilstrekkelig i de kjente formmassene, særlig over lengre termiske belastningstidsrom.

- 35 Overflaten av formlegemene trenger forbedring, siden det ved varmealdringen danner seg porøse steder samt at det skjer blemmedannelse.

I den nyere EP-søknaden med løpenummer: 08171803.3 blir det foreslått kombinasjoner av polyetyleniminier med jernpulver for forbedringen av WABen. Flammebeskyttelsesmiddel blir bare nevnt generelt i de omtalte tekstene.

Den oppgaven som lå til grunn for foreliggende oppfinnelse var derfor å tilveiebringe flammebeskyttede termoplastiske polyamidformmasser, som oppviser en forbedret WAB og en god overflate etter varmealdring samt mekanikk.

5 Ifølge dette ble formmassene definert innledningsvis funnet. Foretrukne utførelsesformer kan tas ut fra underkravene.

Som komponent A) inneholder formmassene ifølge oppfinnelsen 10 til 98, fortrinnsvis 20 til 97 og særlig 25 til 90 vekt-% av minst ett polyamid.

Polyamidene i formmassene ifølge oppfinnelsen oppviser generelt et viskositetstall fra 90 til 350, fortrinnsvis 110 til 240 ml/g, bestemt i en 0,5 vekt-% løsning i 10 96 vekt-% svovelsyre ved 25 °C ifølge ISO 307.

Halvkrystallinske eller amorfe harpikser med en molekylvekt (vektmiddelverdi) på minst 5.000, slik de er beskrevet f.eks. i de amerikanske patenttekstene 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 og 3 393 210, er foretrukket.

15 Eksempler på dette er polyamider, som avledes fra laktamer med 7 til 13 ringmedlemmer, så som polykaprolaktam, polykapryllaktam og polylaurinlaktam samt polyamider, som blir oppnådd ved omsetning av dikarboksylsyrer med diaminer.

Som dikarboksylsyrer kan det anvendes alkandikarboksylsyrer med 6 til 12, særlig 6 til 10 karbonatomer og aromatiske dikarboksylsyrer. Her nevnes bare adipin- 20 syre, azelainsyre, sebacinsyre, dodekandisyre og tereftal- og/eller isoftalsyre som syrer.

Som diaminer er det spesielt egnet med alkandiaminer med 6 til 12, særlig 6 til 8 karbonatomer samt m-xylylendiamin (f.eks. Ultramid® X17 fra BASF SE, et 1:1 molart forhold av MXDA med adipinsyre), di-(4-aminofenyl)metan, di-(4-amino-cyklo- 25 heksyl-metan, 2,2-di-(4-aminofenyl)-propan, 2,2-di-(4-aminocykloheksyl)-propan eller 1,5-diamino-2-metyl-pentan.

Foretrukne polyamider er polyheksametylenadipinsyreamid, polyheksametylen-sebacinsyreamid og polykaprolaktam samt kopolyamid 6/66, særlig med en andel på 5 til 95 vekt-% av kaprolaktam-enheter (f.eks. Ultramid® C31 fra BASF SE).

30 Ytterligere egnede polyamider kan oppnås fra ω -aminoalkylnitriler så som for eksempel aminokapronitril (PA 6) og adipodinitril med heksametylendiamin (PA 66) ved sk. direkte polymerisering i nærvær av vann, så som for eksempel beskrevet i DE-A 10313681, EP-A 1198491 og EP 922065.

Dessuten er det også omtalt polyamider som f.eks. er oppnåelig ved kondensasjon av 1,4-diaminobutan med adipinsyre under forhøyet temperatur (polyamid 4,6). 35 Fremgangsmåter for fremstilling av polyamider av denne strukturen er f.eks. beskrevet i EP-A 38 094, EP-A 38 582 og EP-A 39 524.

Dessuten er det egnet med polyamider som kan oppnås ved kopolymerisering av to eller flere av de tidligere nevnte monomerene, eller blandinger av flere polyamider, hvorved blandingsforholdet er vilkårlig. Spesielt foretrukket er blandinger av polyamid 66 med andre polyamider, særlig kopolyamid 6/66.

5 Dessuten har slike delvis aromatiske kopolyamider som PA 6/6T og PA 66/6T vist seg som spesielt fordelaktig, som har triamininnhold som er mindre enn 0,5, fortrinnsvis mindre enn 0,3 vekt-% (se EP-A 299 444). Videre høytemperaturbestandige polyamider er kjent fra EP-A 19 94 075 (PA 6T/6I/MXD6)

10 Fremstillingen av de foretrukne delvis aromatiske kopolyamidene med lavt triamininnhold kan skje ifølge fremgangsmåten beskrevet i EP-A 129 195 og 129 196.

Den etterfølgende ikke avsluttende oppstillingen inneholder de nevnte, samt ytterligere polyamider A) i betydningen av oppfinnelsen og de inneholdte monomerene.

AB-Polymerer:

PA 4	pyrrolidon
PA 6	ϵ -kaprolaktam
PA 7	etanolaktam
PA 8	kapryllaktam
PA 9	9-aminopelargonsyre
PA 11	11-aminoundekansyre
PA 12	laurinlaktam

AA/BB-Polymerer

PA 46	tetrametylendiamin, adipinsyre
PA 66	heksametylendiamin, adipinsyre
PA 69	heksametylendiamin, azelainsyre
PA 610	heksametylendiamin, sebacinsyre
PA 612	heksametylendiamin, dekandikarboksylsyre
PA 613	heksametylendiamin, undekandikarboksylsyre
PA 1212	1,12-dodekandiamin, dekandikarboksylsyre
PA 1313	1,13-diaminotridekan, undekandikarboksylsyre
PA 6T	heksametylendiamin, tereftalsyre
PA MXD6	m-xylylendiamin, adipinsyre
PA 9 T	1,9-nonandiamin, adipinsyre
PA 6I	heksametylendiamin, isoftalsyre
PA 6-3-T	trimetylheksametylendiamin, tereftalsyre
PA 6/6T	(se PA 6 og PA 6T)
PA 6/66	(se PA 6 og PA 66)
PA 6/12	(se PA 6 og PA 12)
PA 66/6/610	(se PA 66, PA 6 og PA 610)

PA 6I/6T	(se PA 6I og PA 6T)
PA PACM 12	diaminodicykloheksylmetan, laurinlaktam
PA 6I/6T/PACM	som PA 6I/6T + diaminodicykloheksylmetan
PA 12/MACMI	laurinlaktam, dimetyl-diaminodicykloheksylmetan, isoftalsyre
PA 12/MACMT	laurinlaktam, dimetyl-diaminodicykloheksylmetan, tereftalsyre
PA PDA-T	fenylendiamin, tereftalsyre

Som komponent B) inneholder formmassene ifølge oppfinnelsen 0,001 til 20, fortrinnsvis 0,05 til 10 og særlig 0,1 til 5 vekt-% jernpulver med en størrelse av små deler (også betegnet som partikkelstørrelse) på maksimalt 10 μm (d_{50} -verdi), som er
 5 oppnåelig ved termisk nedbrytning av jernpentakarbonyl.

Jern forekommer i flere allotrope modifikasjoner:

1. α -Fe (ferritt) danner romsentererte kubiske gitter, er magnetiserbar, løser lite karbon, forekommer i rent jern inntil 928 °C. Ved 770 °C (Curie-temperatur) taper det sine ferromagnetiske egenskaper og blir paramagnetisk; jern i tem-
 10 peraturområdet fra 770 til 928 °C blir også betegnet som β -Fe. Ved vanlig temperatur og et trykk på minst 13000 MPa går α -Fe over til sk. ϵ -Fe under en vol.-reduksjon på ca. 0,20 cm^3/mol , hvorved tettheten øker seg fra 7,85 til 9,1 (ved 20000 MPa).
2. γ -Fe (austenitt) danner flatesentrerte kubiske gitter, er umagnetisk, løser mye karbon og kan bare observeres i temperaturområdet fra 928 til 1398 °C.
3. δ -Fe, romsentrert, eksisterer mellom 1398 °C og smeltepunktet 1539 °C.

Metallisk jern er generelt sølvhvitt, med en tetthet på 7,874 (tungmetall), smeltepunkt 1539 °C, kokepunkt 2880 °C; spesifikk varme (mellom 18 og 100 °C) på omkring 0,5 $\text{g}^{-1} \text{K}^{-1}$, strekkstyrke 220 til 280 N/mm^2 . Verdiene gjelder for det kjemisk
 20 rene jernet.

I stor skala blir jern fremstilt ved en metallurgisk prosess av jernmalm, jernslag, brent malm, giktstøv og ved omsmelting av skrapjern og legering.

Jernpulveret ifølge oppfinnelsen blir fremstilt ved termisk nedbrytning av jernpentakarbonyl, fortrinnsvis ved temperaturer på 150 °C til 350 °C. Partiklene (små delene) som herved kan oppnås har en fortrinnsvis sfærisk form, dvs. kuleformet eller
 25 nær kuleformet form (også betegnet som sfærolittisk).

Foretrukket jernpulver oppviser en størrelsesfordeling for små deler (partikkelstørrelsesfordeling) som beskrevet i det etterfølgende, hvorved størrelsesfordelingen for små deler blir bestemt ved hjelp av laserdiffraksjon i en svært fortynnet vandig suspensjon (f.eks. med Beckmann LS13320 apparat). Eventuelt kan partikkelstørrelsen (og fordelingen) beskrevet i det etterfølgende bli innstilt ved oppmaling eller/og
 30 sikting.

Herved betyr $d_{xx} = XX\%$ av totalvolumet av partiklene er mindre enn verdien.

d_{50} -verdier: maks. 10 μm , fortrinnsvis 1,6 til 8, særlig 2,9 til 7,5 μm , helt spesielt 3,4 til 5,2 μm

d_{10} -verdier: fortrinnsvis 1 til 5 μm , særlig 1 til 3 og helt spesielt 1,4 til 2,7 μm

5 d_{90} -verdier: fortrinnsvis 3 til 35 μm , særlig 3 til 12 og helt spesielt 6,4 til 9,2 μm .

Foretrukket oppviser komponent B) et jerninnhold på 97 til 99,8 g/100 g, fortrinnsvis fra 97,5 til 99,6 g/100 g. Innholdet av ytterligere metaller utgjør fortrinnsvis under 1000 ppm, særlig under 100 ppm og helt spesielt under 10 ppm.

10 Fe-innholdet blir vanligvis bestemt ved infrarød spektroskopi.

C-innholdet er fortrinnsvis 0,01 til 1,2, fortrinnsvis 0,05 til 1,1 g/100 g og særlig 0,4 til 1,1 g/100 g. Dette C-innholdet tilsvarer ved de foretrukne jernpulvere slike, som i tilslutning til den termiske nedbrytningen ikke blir redusert med hydrogen.

15 C-innholdet blir vanligvis bestemt ved forbrenning av prøvemengden i oksygenstrømmen og tilsluttet IR deteksjon av den oppståtte CO_2 -gassen (ved hjelp av Leco CS230 eller CS-mat 6250 fra Firma Juwe) analogt med ASTM E1019.

Nitrogeninnholdet utgjør fortrinnsvis maks. 1,5 g/100 g, foretrukket fra 0,01 til 1,2 g/100 g.

20 Oksygeninnholdet utgjør fortrinnsvis maks. 1,3 g/100 g, foretrukket 0,3 til 0,65 g/100 g.

Bestemmelsene av N og O skjer ved oppvarming av prøven i grafittovnen til ca. 2100 °C. Oksygenet som herved oppnås i prøven blir omsatt til CO og målt over en IR-detektor. N som under reaksjonsbetingelsene frigis fra de N-holdige forbindelsene blir ført ut med bærergassen og detektert ved hjelp av WLD (Thermal Conductivity Detector/TC) og registrert (begge metoder analogt med ASTM E1019).

25 Dunkefastheten (tap densitet) er fortrinnsvis 2,5 til 5 g/cm³, særlig 2,7 til 4,4 g/cm³. Med det blir det generelt forstått tettheten, når pulveret i beholderen blir f.eks. fylt og ristet, for å oppnå en kompaktering. Dessuten kan foretrukne jernpulver være overflatebelagt med jernfosfat, jernfosfitt eller SiO_2 .

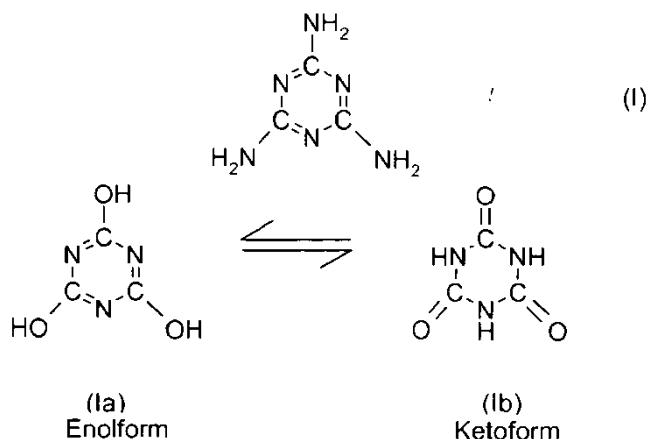
30 BET-overflaten ifølge DIN ISO 9277 utgjør fra 0,1 til 10 m²/g, særlig 0,1 til 5 m²/g, foretrukket 0,2 til 1 m²/g og særlig 0,4 til 1 m²/g.

For å oppnå en spesielt god fordeling av jernpartiklene, kan man anvende en ansats med en polymer. Polymerer så som polyolefiner, polyestere eller polyamider er egnet for dette, hvorved ansatspolymeren fortrinnsvis er lik komponent A). Masseandelen av jernet i polymeren utgjør som regel 15 til 80, fortrinnsvis 20 til 40 masse-%.

35 Som komponent C) inneholder formmassene ifølge oppfinnelsen 1 til 40, fortrinnsvis 2 til 30 og særlig 5 til 20 vekt-% av et halogenfritt flammebeskyttelsesmiddel

utvalgt fra gruppen av de nitrogenholdige eller fosforholdige forbindelsene eller P-N-kondensatene eller blandinger derav.

Melamincyanuratet foretrukket egnet ifølge oppfinnelsen (komponent C) er et reaksjonsprodukt av fortrinnsvis ekvimolare mengder av melamin (formel I) og cyanursyre eller isocyanursyre (formler Ia og Ib)



Man oppnår det f.eks. ved omsetning av vandige løsninger av utgangsforbindelsene ved 90 til 100 °C. Produktet som kan oppnås i handel er et hvitt pulver med en midlere kornstørrelse d_{50} på 1,5 - 7 μm .

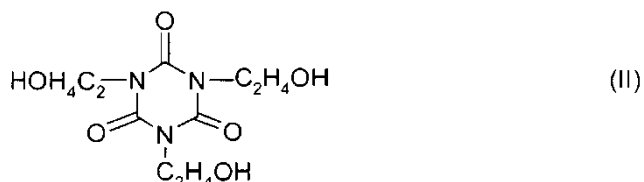
Videre egnede forbindelser (ofte også betegnet som salter eller addukter) er melamin, melaminborat, -oksalat, -fosfat prim., -fosfat sec. og -pyrofosfat sec., neopentylglykolborsyremelamin samt polymert melaminfosfat (CAS-Nr 56386-64-2).

Egnede guanidinsalter er

	CAS-Nr.
G-karbonat	593-85-1
G-cyanurat prim.	70285-19-7
G-fosfat prim.	5423-22-3
G-fosfat sec.	5423-23-4
G-sulfat prim.	646-34-4
G-sulfat sec.	594-14-9
Pentaerytritolborsyreguanidin	N.A.
Neopentylglykolborsyreguanidin	N.A.
samt ureafosfat grønt	4861-19-2
ureacyanurat	57517-11-0
Ammelin	645-92-1
Ammelid	645-93-2
Melem	1502-47-2
Melon	32518-77-7
Melam	3576-88-3

Med forbindelser i betydningen av foreliggende oppfinnelse skal det bli forstått så vel f.eks. benzoguanamin selv og dets addukter eller salter men også derivatene substituert ved nitrogenet og deres addukter eller salter.

Videre egnet er ammoniumpolyfosfat $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ med n ca. 200 til 1000 foretrukket 600 til 800, og tris(hydroksyetyl)isocyanurat (THEIC) med formel (II)



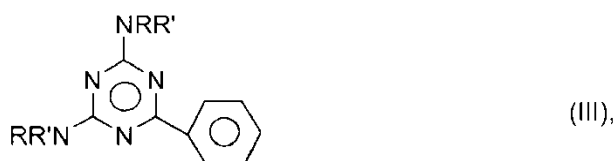
eller deres omsetningsprodukter med aromatiske karboksylsyrer $\text{Ar}(\text{COOH})_m$, som eventuelt kan foreligge i blanding med hverandre, hvorved Ar betyr et én-, to- eller tri-nukleært aromatisk seksringsystem og m er 2, 3 eller 4.

Egnede karboksylsyrer er for eksempel ftalsyre, isoftalsyre, tereftalsyre, 1,3,5-benzentrikarboksylsyre, 1,2,4-benzentrikarboksylsyre, pyromellitsyre, mellofansyre, prehensyre, 1-naftosyre, 2-naftosyre, naftalendikarboksylsyrer og antracenkarboksylsyrer.

Fremstillingen skjer ved omsetning av tris(hydroksyetyl)isocyanuratet med syrene, deres alkylestere eller deres halogenider ifølge fremgangsmåten i EP-A 584 567.

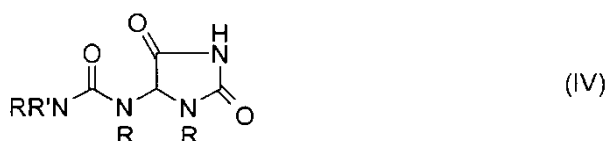
Slike omsetningsprodukter utgjør en blanding av monomere og oligomere estere, som også kan være kryssbundet. Oligomeriseringsgraden er vanligvis 2 til ca. 100, fortrinnsvis 2 til 20. Foretrukket blir det anvendt blandinger av THEIC og/eller deres omsetningsprodukter med fosforholdige nitrogenforbindelser, særlig $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ eller melaminpyrofosfat eller polymer melaminfosfat. Blandingsforholdet f.eks. av $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ til THEIC utgjør fortrinnsvis 90 til 50 til 10 til 50, særlig 80 til 50 til 50 til 20 vekt-%, med referanse til blandingen av slike komponenter B).

Dessuten er det egnet med benzoguanamin-forbindelser med formel (III)



hvor R,R' betyr rettkjedede eller forgrenede alkylrester med 1 til 10 C-atomer, foretrukket hydrogen og særlig deres addukter med fosforsyre, borsyre og/eller pyrofosforsyre.

Foretrukket er videre allantoin-forbindelser med formel (IV)



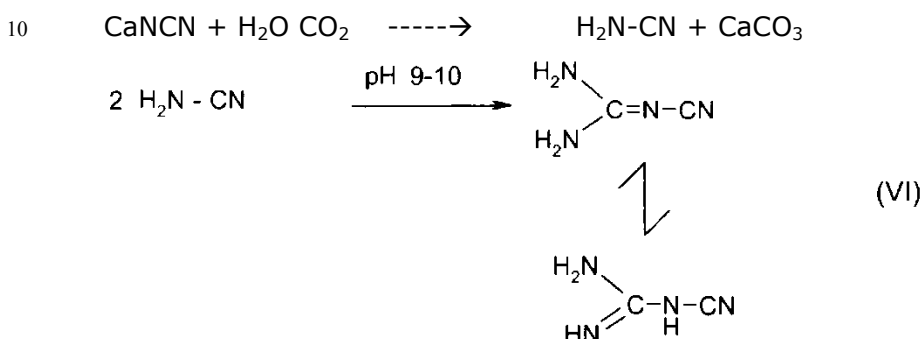
hvorved R,R' har betydningen angitt i formel III samt deres salter med fosforsyre, borsyre og/eller pyrofosforsyre samt glykoluriler med formel (V) eller deres salter med de ovennevnte syrene



5 hvor R har betydningen nevnt i formel (III).

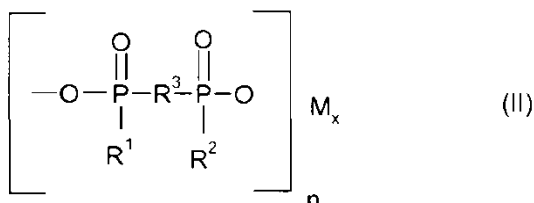
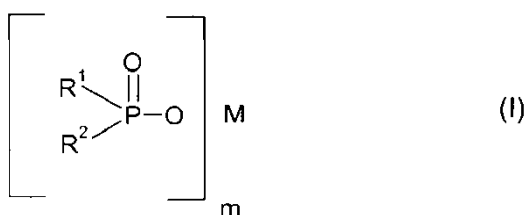
Egnede produkter kan oppnås i handel eller ifølge DE-A 196 14 424.

Cyanoguanidinet (formel VI) anvendbart ifølge oppfinnelsen oppnår man f.eks. ved omsetning av kalknitrogen (kalsiumcyanamid) med kullsyre, hvorved cyanamidet som oppstår dimeriserer ved pH 9 til 10 til cyanoquanidin.



Produktet som kan oppnås i handel er et hvitt pulver med et smeltepunkt på 209 °C til 211 °C.

Som fosforholdige uorganiske forbindelser er det foretrukket med fosfinsyresalter med formel (I) og/eller difosfinsyresalter med formel (II) og/eller deres polymerer,



hvorved substituentene har følgende betydning:

20 R^1, R^2 hydrogen, C_1 - til C_6 -alkyl, fortrinnsvis C_1 - til C_4 -alkyl, lineær eller forgrenet, f.eks. metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, tert.-butyl, n-pentyl; fenyl; hvorved foretrukket minst én rest R^1 eller R^2 , særlig R^1 og R^2 er hydrogen;

R³ C₁- til C₁₀-alkylen, lineær eller forgrenet, f.eks. metylen, etylen, n-propylen, iso-propylen, n-butylen, tert.-butylen, n-pentylen, n-oktylen, n-dodekylen;

arylen, f.eks. fenylene, naftylene;

alkylarylen, f.eks. metyl-fenylene, etyl-fenylene, tert.-butyl-fenylene, metyl-naftylene, etyl-naftylene, tert.-butyl-naftylene;

arylalkylene, f.eks. fenyl-metylene, fenyl-etylene, fenyl-propylene, fenylbutylene;

5 M et jordalkali-, alkalimetall, Al, Zn, Fe, bor;

m et heltall fra 1 til 3;

n et heltall fra 1 og 3 og

x 1 eller 2.

10 Spesielt foretrukket er forbindelser med formel II, hvori R^1 og R^2 er hydrogen, hvorved M fortrinnsvis er Zn eller Al og kalsiumfosfinat er helt spesielt foretrukket.

Slike produkter er oppnåelig i handel f.eks. som kalsiumfosfinat.

Egnede salter med formel I eller II, hvori bare én rest R^1 eller R^2 betyr hydrogen, er f.eks. salter av fenylfosfinsyre, hvorved deres Na- og/eller Ca-salter er fore-
15 trukket.

Særlig foretrukket er forbindelser med formel II hvori R^1 og R^2 er etylrester, hvorved M fortrinnsvis er Zn eller Ca og Al-dietylfosfinat er spesielt foretrukket. Særlig Al-dietylfosfinat i blanding med melamincyanurat og/eller melaminpolyfosfat (3 : 1 til 1,5 : 1) er foretrukket som flammebeskyttelsesmiddelsystem. Disse inneholder inntil
20 10, fortrinnsvis inntil 6 vekt-% (med referanse til 100 vekt-% av den øvrige blandingen) av fortrinnsvis et borat som synergist.

Egnede metallborater er borater av metaller fra 1. til 3. hovedgruppe samt den 1 til 8 undergruppen i det periodiske systemet, hvorved vannfritt sinkborat eller sinkborat med den generelle formelen



hvor x betyr 3,3 til 3,7 er foretrukket. Dette sinkboratet er i det vesentlige stabilt ved de høye bearbeidelsestemperaturene for de delvis aromatiske polyamidene og har bare uvesentlig en tendens til avspalting av hydratvannet. Tilsvarende er sinkborater med høyere hydratvannandel generelt ikke så godt egnet som synergist. Det kan også
30 bli anvendt blandinger av metallborater med metalloksider, hvorved blandingsforholdet er vilkårlig.

Ved de fosforholdige forbindelsene av komponent C) handler det fortrinnsvis om organiske og uorganiske fosfor-inneholdende forbindelser, hvori fosforet har valenstrinn -3 til +5. Med valenstrinnet skal det bli forstått begrepet "oksidasjonsstrinn", slik det er gjengitt i Lehrbuch der Anorganischen Chemie av A.F. Hollemann og E. Wiberg, Walter des Gruyter og Co. (1964, 57. til 70. opplag), side 166 til 177. Fosforforbindelser med valenstrinnene -3 til +5 avledes av fosfin (-3), difosfin (-2), fosfinoksid
35

(-1), elementært fosfor (+0), hypofosforsyre (+1), fosforsyring (+3), hypodifosforsyre (+4) og fosforsyre (+5).

Fra det store antall fosforholdige forbindelser er det bare omtalt enkelte eksempler.

Eksempler på fosforforbindelser fra fosfinklassen, som oppviser valenstrinnet -3, er aromatiske fosfiner, så som bl.a. trifenylfosfin, tritolylfosfin, trisonylfosfin, tri-naftylfosfin og trisonylfenylfosfin. Spesielt egnet er trifenylfosfin.

Eksempler på fosforforbindelser av difosfinklassen, som oppviser valenstrinnet -2, er bl.a. tetrafenyldifosfin, tetra-naftyldifosfin. Spesielt egnet er tetra-naftyldifosfin.

Fosforforbindelser med valenstrinn -1 avledes fra fosfinoksid.

Egnet er fosfinoksider med den generelle formelen (III)



hvorved R^1 , R^2 og R^3 betyr like eller forskjellige alkyl-, aryl-, alkylaryl- eller cykloalkylgrupper med 8 til 40 C-atomer betyr.

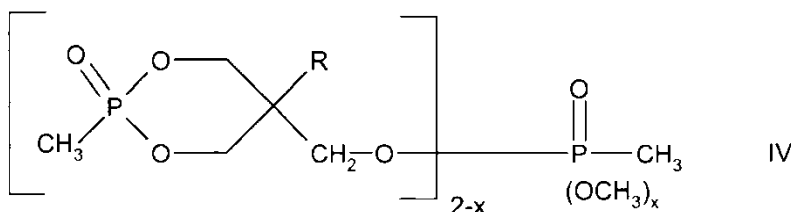
Eksempler på fosfinoksider er trifenylfosfinoksid, tritolylfosfinoksid, trisonylfenylfosfinoksid, tricykloheksylfosfinoksid, tris-(n-butyl)-fosfinoksid, tris-(n-heksyl)-fosfinoksid, tris-(n-oktyl)-fosfinoksid, tris-(cyanoetyl)-fosfinoksid, benzenbis-(cykloheksyl)-fosfinoksid, benzenbisfenylfosfinoksid, fenylbis-(n-heksyl)-fosfinoksid. Foretrukket er dessuten oksiderte omsetningsprodukter av fosfin med aldehyder, særlig av t-butylfosfin med glyksal. Spesielt foretrukket anvendt blir trifenyl-fosfinoksid, tricykloheksylfosfinoksid, tris-(n-oktyl)-fosfinoksid og tris-(cyanoetyl)-fosfinoksid.

Likeledes egnet er trifenylfosfinsulfid og deres derivater av fosfinoksider som beskrevet over.

Fosfor med valenstrinnet +0 er det elementære fosfor. Det er aktuelt med rødt og svart fosfor. Foretrukket er rødt fosfor.

Fosforforbindelser med "oksidasjonstrinnet" +1 er f.eks. hypofosfitter av rent organisk natur, f.eks. organiske hypofosfitter, så som cellulosehypofosfittestere, estere av hypofosforsyre med dioler, så som f.eks. av 1,10-dodekyldiol. Også substituerte fosfinsyrer og deres anhydrider, så som f.eks. difenylfosfinsyre, kan bli anvendt. Dessuten er det aktuelt med difenylfosfinsyre, di-p-tolylfosfinsyre, di-kresylfosfinsyre-anhydrid. Det er imidlertid også aktuelt med forbindelser så som bl.a. hydrokinon-, etylenglykol-, propylenglykol-bis(difenylfosfinsyre)-ester. Videre er det egnet med aryl(alkyl)fosfinsyreamid, så som f.eks. difenylfosfinsyre-dimetylamid og sulfonamidoaryl(alkyl)fosfinsyre-derivater, så som f.eks. p-tolylsulfonamidodifenylfosfinsyre. Foretrukket anvendt blir hydrokinon- og etylenglykol-bis-(difenylfosfinsyre)ester og bisdifenylfosfinatet av hydrokinon.

Fosforforbindelser med oksidasjonstrinnet +3 avledes fra fosforsyring. Egnert er cycliske fosfonater, som avledes fra pentaerytritol, neopentylglykol eller katekol så som f.eks.



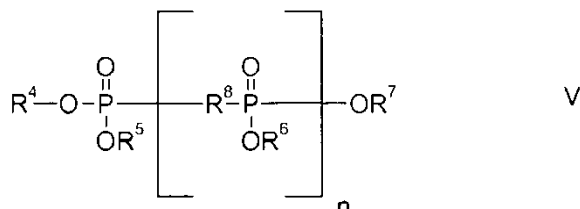
5 hvorved R betyr en C₁ til C₄-alkylrest, foretrukket metylrest, x=0 eller 1 (Amgard®) P 45 fra Firma Albright & Wilson).

Videre er fosfor med valenstrinnet +3 inneholdt i triaryl(alkyl)fosfitter, så som f.eks. bl.a. trifenylfosfitt, tris(4-dekylfenyl)fosfitt, tris(2,4-di-tert.-butylfenyl)fosfitt eller fenyldidekylfosfitt. Det er imidlertid også aktuelt med difosfitter, så som f.eks. 10 propylenglykol-1,2-bis(difosfitt) eller cycliske fosfitter, som avledes fra pentaerytritol, neopentylglykol eller katekol.

Spesielt foretrukket blir metylneopentylglykolfosfonat og -fosfitt samt dimetyl-pentaerytritoldifosfonat og -fosfitt.

Som fosforforbindelser med oksidasjonstrinn +4 er det fremfor alt aktuelt med 15 hypodifosfater, så som f.eks. tetrafenylhypodifosfat eller bisneopentylhypodifosfat.

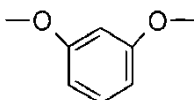
Som fosforforbindelser med oksidasjonstrinn +5 er det fremfor alt aktuelt med alkyl- og arylsubstituerte fosfater. Eksempler er fenylbis(dodekylfosfat, fenyletylhydrogenfosfat, fenyl-bis(3,5,5-trimetylheksyl)fosfat, etyldifenylfosfat, 2-etylheksyldi(tolyl)-fosfat, difenylhydrogenfosfat, bis(2-etylheksyl)-p-tolylfosfat, tritolylfosfat, bis(2-etylheksyl)-fenylfosfat, di(nonyl)fenylfosfat, fenylmetylhydrogenfosfat, di(dodekyl)-p-tolylfosfat, p-tolyl-bis(2,5,5-trimetylheksyl)fosfat eller 2-etylheksyldifenylfosfat. Spesielt 20 egnet er fosforforbindelser, hvor hver rest er en aryloksy-rest. Helt spesielt egnet er trifenylfosfat og resorcinol-bis-(difenylfosfat) og deres kjernesubstituerte derivater med den generelle formel V (RDP):



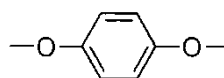
25 hvor substituentene har følgende betydning:

R⁴-R⁷ en aromatisk rest med 6 til 20 C-atomer, foretrukket en fenylrest, som kan være substituert med alkylgrupper med 1 til 4 C-atomer foretrukket metyl,

R⁸ en toverdig fenolrest, foretrukket



eller



og n en gjennomsnittsverdi mellom 0,1 til 100, foretrukket 0,5 til 50, særlig 0,8 til 10 og helt spesielt 1 til 5.

RPD-produktene som kan oppnås i handelen under varemerket Fyroflex® eller Fyrol® -RDP (Akzo) samt CR 733-S (Daihachi) er betinget ved fremgangsmåtene for fremstilling av blandinger av ca. 85 % RDP (n=1) med ca. 2,5 % trifenylfosfat samt ca. 12,5 % oligomere andeler, hvori oligomeriseringsgraden for det meste er mindre enn 10.

Dessuten kan også cycliske fosfater bli anvendt. Spesielt egnet er herved difenylpentaerytritoldifosfat og fenylneopentylfosfat.

Foruten de lavmolekylære fosforforbindelsene anført over er det også aktuelt med oligomere og polymere fosforforbindelser.

Slike polymere, halogenfrie organiske fosforforbindelser med fosfor i polymerkjeden oppstår for eksempel ved fremstillingen av pentacykliske, umettede fosfindihalogener, så som for eksempel er beskrevet i DE-A 20 36 173. Molekylvekten av polyfosfolinoksidene målt ved damptrykkosmometri i dimetylformamid, skal ligge i området fra 500 til 7000, fortrinnsvis i området fra 700 til 2000.

Fosforet har herved oksidasjonstrinnet -1.

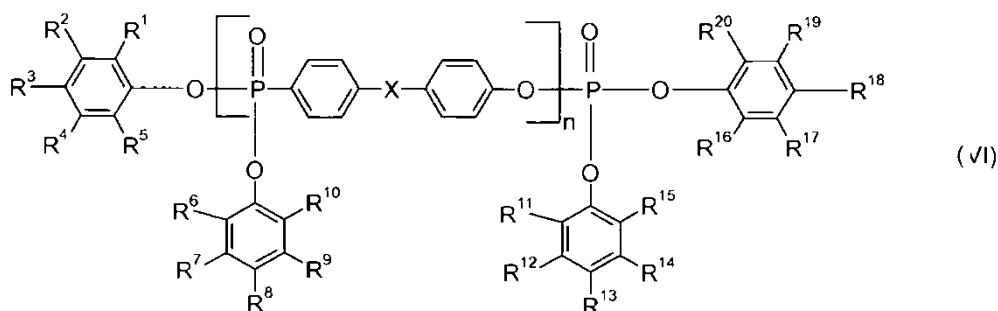
Videre kan uorganiske koordinasjonspolymerer av aryl(alkyl)-fosfinsyrer så som f.eks. poly- β -natrium(I)-metylfenylfosfinat bli anvendt. Deres fremstilling blir angitt i DE-A 31 40 520. Fosforet har oksidasjonstallet +1.

Dessuten kan slike halogenfrie polymere fosforforbindelser oppstå ved reaksjonen av et fosfonsyreklorid, så som f.eks. fenyl-, metyl-, propyl-, styryl- og vinylfosfonsyrediklorid med bifunksjonelle fenoler, så som f.eks. hydrokinon, resorcinol, 2,3,5-trimetylhydrokinon, bisfenol-A, tetrametylbisfenol-A.

Videre halogenfrie polymere fosforforbindelser, som kan være inneholdt i formmassene ifølge oppfinnelsen, blir fremstilt ved reaksjon av fosforoksidtriklorid eller fosforsyreesterdiklorider med en blanding av mono-, bi- og trifunksjonelle fenoler og andre forbindelser som bærer hydroksylgrupper (jf. Houben-Weyl-Müller, Thieme-Verlag Stuttgart, Organische Phosphorverbindungen Teil II (1963)). Videre kan polymere fosfonater bli fremstilt ved omestingsreaksjoner av fosfonsyreestere med bifunksjonelle fenoler (jf. DE-A 29 25 208) eller ved reaksjoner av fosfonsyreestere med diaminer eller diamider eller hydrazider (jf. US-PS 4 403 075). Det er imidlertid også aktuelt med det uorganiske poly(ammoniumfosfat).

Det kan også bli anvendt oligomere pentaerytritolfosfitter, -fosfater og -fosfonater ifølge EP-B 8 486, f.eks. Mobil Antiblaze® 19 (innregistrert varemerke fra Firma Mobil Oil).

Videre foretrukket er fosforforbindelser med den generelle formel VI



hvor substituentene har følgende betydning:

R^1 til R^{20} uavhengig av hverandre hydrogen, en lineær eller forgrenet alkylgruppe med inntil 6 C-atomer

5 n en gjennomsnittsverdi fra 0,5 til 50 og

X en enkeltbinding, $C=O$, S , SO_2 , $C(CH_3)_2$.

Foretrukne forbindelser C) er slike, hvori R^1 til R^{20} uavhengig av hverandre betyr hydrogen og/eller en metylrest. For det tilfelle at R^1 til R^{20} uavhengig av hverandre betyr en metylrest, er slike forbindelser C) foretrukket, hvori restene R^1 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} , R^{15} , R^{16} , R^{20} i orto-posisjon til oksygenet i fosfatgruppen utgjør minst én metylrest. Videre foretrukket er forbindelser C) hvori det per aromatiske ring foreligger en metylgruppe, fortrinnsvis i orto-posisjon og de andre restene betyr hydrogen.

Særlig foretrukket er SO_2 og S som substituent, samt helt spesielt foretrukket $C(CH_3)_2$ for X i ovenstående formel (VI).

n utgjør fortrinnsvis som gjennomsnittsverdi 0,5 til 5, særlig 0,7 til 2 og særlig ≈ 1 .

Angivelsen av n som gjennomsnittsverdi resulterer fra fremgangsmåten for fremstilling av forbindelsene oppført over, slik at oligomeriseringsgraden for det meste er mindre enn 10 og små andeler (for det meste < 5 vekt-%) trifenyfosfat er inneholdt, hvorved dette er forskjellig fra ansats til ansats. Forbindelsene C) er tilgjengelige i handelen som CR - 741 fra Firma Daihachi.

Dessuten er det egnet med P-N-kondensater, særlig slike som de er beskrevet i WO 2002/96976.

25 Særlig foretrukne kombinasjoner C) er blandinger av fosfor- og nitrogenholdige forbindelser, hvorved blandingsforhold på 1:10 til 10:1, foretrukket 1:9 til 9:1 er foretrukket.

Som komponent D) kan formmassene ifølge oppfinnelsen inneholde inntil 70, fortrinnsvis inntil 50 vekt-% av ytterligere tilsatsstoffer.

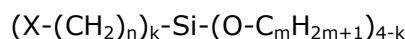
30 Som fiber- eller partikkelformige fyllstoffer D1) er det nevnt karbonfibere, glassfibere, glasskuler, amorf kiselsyre, kalsiumsilikat, kalsiummetasilikat, magnesiumumkarbonat, kaolin, kritt, pulverisert kvarts, glimmer, bariumsulfat og feltspat, som

blir anvendt i mengder fra 1 til 50 vekt-%, særlig 1 til 40, fortrinnsvis 10 til 40 vekt-%.

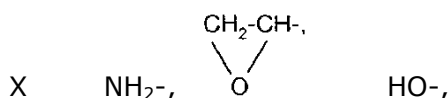
Som foretrukne fiberformige fyllstoffer er det nevnt karbonfibere, aramid-fibere og kaliumtitanat-fibere, hvorved glassfibere som E-glass er spesielt foretrukket. Disse kan bli anvendt som roving eller oppkuttet glass i de handelsmessige formene.

De fiberformige fyllstoffene kan være overflatemessig forbehandlet med en silanforbindelse for bedre kompatibilitet med termoplastene.

Egnede silanforbindelser er slike med den generelle formelen



hvor substituentene har følgende betydning:



n et heltall fra 2 til 10, foretrukket 3 til 4

m et heltall fra 1 til 5, foretrukket 1 til 2

k et heltall fra 1 til 3, foretrukket 1

Foretrukne silanforbindelser er aminopropyltrimetoksylan, aminobutyltrimetoksylan, aminopropyltrietoksylan, aminobutyltrietoksylan samt de tilsvarende silaner, som inneholder en glysidylgruppe som substituent X.

Silanforbindelsene blir generelt anvendt i mengder fra 0,01 til 2, fortrinnsvis 0,025 til 1,0 og særlig 0,05 til 0,5 vekt-% (med referanse til E)) for overflatebelegging.

Egnet er også nåleformede mineralske fyllstoffer.

Med nåleformede mineralske fyllstoffer blir det i betydningen av oppfinnelsen forstått et mineralsk fyllstoff med sterkt utpreget nåleformet karakter. Som eksempel er det nevnt nåleformet wollastonitt. Fortrinnsvis oppviser mineralet et L/D-(lengde diameter)-forhold på 8 : 1 til 35 : 1, foretrukket på 8 : 1 til 11 : 1. Det mineralske fyllstoffet kan eventuelt være forbehandlet med de tidligere nevnte silanforbindelsene; forbehandlingen er likevel ikke ubetinget nødvendig.

Som videre fyllstoffer er det nevnt kaolin, kalsinert kaolin, wollastonitt, talkum og kritt samt i tillegg plate- eller nåleformede nanofyllstoffer foretrukket i mengder mellom 0,1 og 10 %. Foretrukket blir det for dette anvendt bøhmitt, bentonitt, montmorillonitt, vermicullitt, hektoritt og laponitt. For å oppnå en god kompatibilitet av de plateformige nanofyllstoffer med det organiske bindemidlet, blir de plateformige nanofyllstoffene organisk modifisert ifølge teknikkens stand. Tilsatsen av de plate- eller nåleformede nanofyllstoffer til nanokomposittene ifølge oppfinnelsen fører til en ytterligere økning av den mekaniske styrken.

Som komponent D2) kan formmassene ifølge oppfinnelsen inneholde 0,05 til 3, fortrinnsvis 0,1 til 1,5 og særlig 0,1 til 1 vekt-% av et smøremiddel.

Foretrukket er Al-, alkali-, jordalkalisalter eller estere eller amider av fettsyrer med 10 til 44 C-atomer, fortrinnsvis med 12 til 44 C-atomer.

5 Metallionene er fortrinnsvis jordalkali og Al, hvorved Ca eller Mg er spesielt foretrukket.

Foretrukne metallsalter er Ca-stearat og Ca-montanat samt Al-stearat og en blanding av Al-distearat med Al-tristearat (Alugel® 30DF fra firmaet Baerlocher).

10 Det kan også bli anvendt blandinger av forskjellige salter, hvorved blandingsforholdet er vilkårlig.

Karboksylsyrene kan være 1- eller 2-verdig. Som eksempler er det nevnt p-largonsyre, palmitinsyre, laurinsyre, margarinsyre, dodekandisyre, behensyre og spesielt foretrukket stearinsyre, kaprinsyre samt montansyre (blanding av fettsyrer med 30 til 40 C-atomer).

15 De alifatiske alkoholene kan være 1- til 4-verdig. Eksempler på alkoholer er n-butanol, n-oktanol, stearylalkohol, etylenglykol, propylenglykol, neopentylglykol, pentaerytritol, hvorved glyserol og pentaerytritol er foretrukket.

De alifatiske aminene kan være 1- til 3-verdig. Eksempler på dette er stearylamin, etylendiamin, propylendiamin, heksametylendiamin, di(6-aminoheksyl)amin, 20 hvorved etylendiamin og heksametylendiamin er spesielt foretrukket. Foretrukne estere eller amider er tilsvarende glyseroldistearat, glyseroltristearat, etylendiamindistearat, glyserolmonopalmitat, glyseroltrilaurat, glyserolmonobehenat og pentaerytritol-tetrastearat.

25 Det kan også bli anvendt blandinger av forskjellige estere eller amider eller estere med amider i kombinasjon, hvorved blandingsforholdet er vilkårlig.

Som komponent D3) kan formmassene ifølge oppfinnelsen inneholde 0,05 til 3, fortrinnsvis 0,1 til 1,5 og særlig 0,1 til 1 vekt-% av en Cu-stabilisator, fortrinnsvis et Cu-(I)-halogenid, særlig i blanding med et alkalihalogenid, fortrinnsvis KJ, særlig i forholdet 1 : 4, eller et sterisk hindret fenol eller blandinger derav.

30 Som salter av det enverdige kobberet er det fortrinnsvis aktuelt med kobber(I)-acetat, kobber(I)-klorid, -bromid og -jodid. Disse er inneholdt i mengder fra 5 til 500 ppm kobber, fortrinnsvis 10 til 250 ppm, med referanse til polyamid.

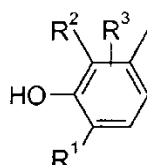
De fordelaktige egenskapene blir særlig oppnådd når kobberet foreligger i molekylær fordeling i polyamidet. Dette blir oppnådd, når man til formmassen tilsetter et konsentrat som inneholder polyamid, et salt av det enverdige kobberet og et alkaliha- 35 logenid i form av en fast, homogen løsning. Et typisk konsentrat består f.eks. av 79 til 95 vekt-% polyamid og 21 til 5 vekt-% av en blanding av kobberjodid eller -bromid og kaliumjodid. Konsentrasjonen av den faste homogene løsningen av kobber ligger fore-

trukket mellom 0,3 og 3, særlig mellom 0,5 og 2 vekt-%, med referanse til totalvekten av løsningen og det molare forholdet av kobber(I)-jodid til kaliumjodid ligger mellom 1 og 11,5, fortrinnsvis mellom 1 og 5.

Egnede polyamider for konsentratet er homopolyamider og kopolyamider, særlig polyamid 6 og polyamid 6.6.

Som sterisk hindrede fenoler D3) er det i prinsipp egnet med alle forbindelser med fenolisk struktur, som ved den fenoliske ringen oppviser minst én sterisk omfangsrik gruppe.

Fortrinnsvis er det aktuelt med f.eks. forbindelser med formelen



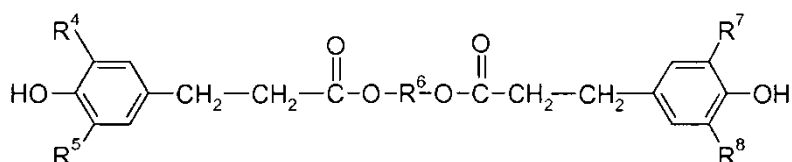
i denne betyr:

R^1 og R^2 en alkylgruppe, en substituert alkylgruppe eller en substituert triazolgruppe, hvorved restene R^1 og R^2 kan være like eller forskjellige og R^3 en alkylgruppe, en substituert alkylgruppe, en alkoksygruppe eller en substituert aminogruppe.

Antioksidanter av den nevnte typen blir for eksempel beskrevet i DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617).

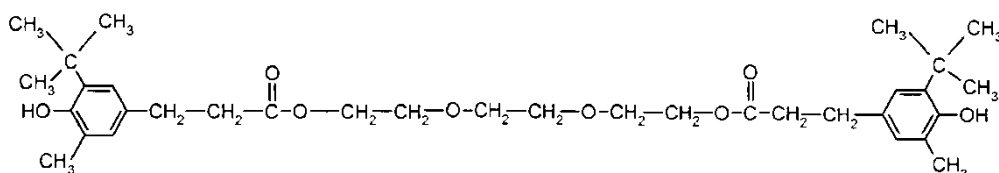
En videre gruppe av foretrukne sterisk hindrede fenoler avledes fra substituerte benzenkarboksylsyrer, særlig fra substituerte benzenpropionsyrer.

Spesielt foretrukne forbindelser av denne klassen er forbindelser med formel

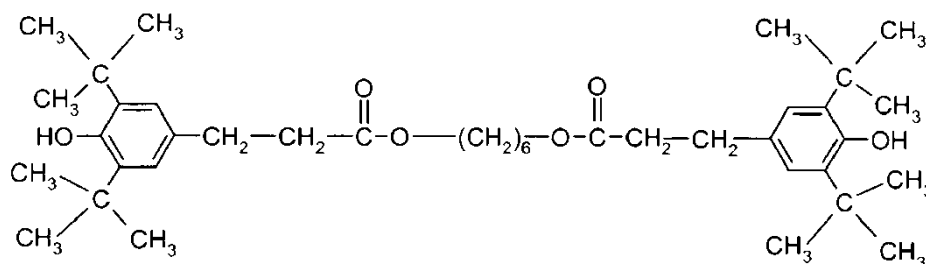


hvorved R^4 , R^5 , R^7 og R^8 uavhengig av hverandre utgjør C_1 - C_8 -alkylgruppen, som på sin side kan være substituert (minst én derav er en sterisk omfangsrik gruppe) og R^6 betyr en toverdig alifatisk rest med 1 til 10 C-atomer, som i hovedkjeden også kan oppvise C-O-bindinger.

Foretrukne forbindelser, som tilsvarer disse formlene, er



(Irganox® 245 fra firmaet Ciba-Geigy



(Irganox® 259 fra firmaet Ciba-Geigy)

Eksempelvis nevnt er samlet som sterisk hindrede fenoler:

2,2'-metylen-bis-(4-metyl-6-tert.-butylfenol), 1,6-heksandiol-bis[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat], pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat], distearyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksybenzylfosfonat, 2,6,7-trioksa-1-fosfabicyklo-[2.2.2]okt-4-yl-metyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyhydrocinnamat, 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl-3,5-distearyl-tiotriazylamin, 2-(2'-hydroksy-3'-hydroksy-3',5'-di-tert.-butylfenyl)-5-klorbenzotriazol, 2,6-di-tert.-butyl-4-hydroksymetyl-10 fenol, 1,3,5-trimetyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksybenzyl)-benzol, 4,4'-metylen-bis-(2,6-di-tert.-butylfenol), 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksybenzyl dimetylamin.

Som spesielt virksomt og som derfor fortrinnsvis blir anvendt har det vist seg 2,2'-metylen-bis-(4-metyl-6-tert.-butylfenyl), 1,6-heksandiol-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat (Irganox® 259), pentaerytrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat] samt N,N'-heksametylen-bis-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyhydrocinnamid (Irganox® 1098) og den tidligere beskrevne Irganox® 245 fra firmaet Ciba Geigy, som er spesielt godt egnet.

Antioksidantene D), som kan bli anvendt enkeltvis eller som blandinger, er inneholdt i en mengde fra 0,05 til inntil 3 vekt-%, fortrinnsvis fra 0,1 til 1,5 vekt-%, særlig 0,1 til 1 vekt-%, med referanse til totalvekten av formmassene A) til D).

I noen tilfeller har sterisk hindrede fenoler med ikke mer enn én sterisk hindret gruppe i orto-posisjon til den fenoliske hydroksygruppen vist seg som spesielt fordelaktig; særlig ved vurderingen av fargestabiliteten ved lagring i diffust lys over lengre tidsrom.

Som komponent D4) kan formmassene ifølge oppfinnelsen inneholde 0,05 til 5, fortrinnsvis 0,1 til 2 og særlig 0,25 til 1 vekt-% av et nigrosin.

Med nigrosiner forstås man generelt en gruppe av svarte eller grå fenazin-fargestoffer (azin-fargestoffer) beslektet med indulinene i forskjellige utførelsesformer (vannløselig, fettløselig, spritløselig), som finner anvendelse ved ullfarging og -trykk, ved svartfarging av silker, for fargingen av lær, skokrem, ferneris, plastmaterialer, brennlakk, blekk og lignende, samt som mikroskopifargestoffer.

Man utvinner nigrosinene teknisk ved oppvarming av nitrobenzen, anilin og saltsyresur anilin med metallisk jern og FeCl₃ (navn fra latinsk niger = svart).

Komponenten D4) kan bli anvendt som fri base eller som salt (f.eks. hydroklorid).

Ytterligere detaljer til nigrosiner kan for eksempel tas fra det elektroniske leksikonet Römpp Online, Versjon 2.8, Thieme-Verlag Stuttgart, 2006, stikkord "Nigrosin".

5 Ytterligere vanlige tilsatsstoffer D) er for eksempel i mengder inntil 25, fortrinnsvis inntil 20 vekt-% gummielastiske polymerisater (ofte også betegnet som slagfastmodifikator, elastomerer eller gummier).

Helt generelt handler det derved om kopolymerisater som foretrukket er bygget opp av minst to av de følgende monomerene: etylen, propylen, butadien, isobuten, 10 isopren, kloropren, vinylacetat, styren, akrylnitril og akryl- eller metakrylsyreestere med 1 til 18 C-atomer i alkoholkomponenten.

Slike polymerer blir f.eks. beskrevet i Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Sidene 392 til 406 og i monografien av C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977). 15

I det følgende presenteres enkelte foretrukne typer av slike elastomerer.

Foretrukne typer av slike elastomerer er de sk. etylen-propylen (EPM) eller etylen-propylen-dien-(EPDM)-gummiene.

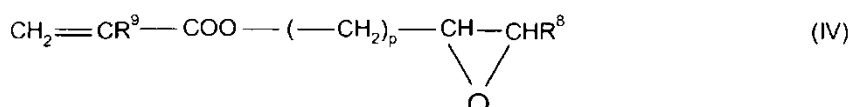
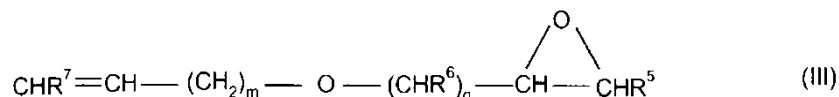
EPM-gummier har generelt praktisk talt ingen dobbeltbindinger lenger, mens 20 EPDM-gummier kan oppvise 1 til 20 dobbeltbindinger/100 C-atomer.

Som dien-monomerer for EPDM-gummier er det for eksempel nevnt konjugerte diener så som isopren og butadien, ikke-konjugerte diener med 5 til 25 C-atomer så som penta-1,4-dien, hekso-1,4-dien, hekso-1,5-dien, 2,5-dimetylhekso-1,5-dien og okta-1,4-dien, cykliske diener så som cyklopentadien, cykloheksadiener, cyklooktadiener og dicyklopentadien samt alkenylnorbornener så som 5-etyliden-2-norbornen, 5-butyliden-2-norbornen, 2-metallyl-5-norbornen, 2-isopropenyl-5-norbornen og tri- 25 cyklodieners så som 3-metyl-tricyklo(5.2.1.0.2.6)-3,8-dekadien eller blandinger derav. Foretrukket blir hekso-1,5-dien, 5-etylidennorbornen og dicyklopentadien. Dieninnholdet i EPDM-gummiene utgjør fortrinnsvis 0,5 til 50, særlig 1 til 8 vekt-%, med referanse til totalvekten av gummiene. 30

EPM- eller EPDM-gummier kan fortrinnsvis også være podet med reaktive karboksylsyrer eller deres derivater. Her er det nevnt f.eks. akrylsyre, metakrylsyre og deres derivater, f.eks. glysidyl(met)akrylat, samt maleinsyreanhydrid.

En videre gruppe av foretrukne gummier er kopolymerer av etylen med akrylsyre og/eller metakrylsyre og/eller esterene av disse syrene. I tillegg kan gummiene 35 også inneholde dikarboksylsyrer så som maleinsyre og fumarsyre eller derivater av disse syrene, f.eks. estere og anhydrider, og/eller monomerer som inneholder epoksygrupper. Disse dikarboksylsyrederivatene eller monomerene som inneholder epoksy-

grupper blir fortrinnsvis bygget inn i gummien ved tilsats av dikarboksylsyre- eller epoksygruppe-inneholdende monomerer med de generelle formler I eller II eller III eller IV til monomerblandingen



hvorved R^1 til R^9 er hydrogen eller alkylgrupper med 1 til 6 C-atomer og m er et heltall fra 0 til 20, g et heltall fra 0 til 10 og p et heltall fra 0 til 5.

Fortrinnsvis betyr restene R^1 til R^9 hydrogen, hvorved m står for 0 eller 1 og g står for 1. De tilsvarende forbindelsene er maleinsyre, fumarsyre, maleinsyreanhydrid, allylglysidyleter og vinylglysidyleter.

Foretrukne forbindelser med formlene I, II og IV er maleinsyre, maleinsyreanhydrid og epoksygruppe-inneholdende estere av akrylsyren og/eller metakrylsyren, så som glysidylakrylat, glysidylmetakrylat og esterene med tertiære alkoholer, så som t-butylakrylat. Sistnevnte oppviser riktignok ingen frie karboksylgrupper, men er i sin opptreden nær de frie syrene og blir derfor betegnet som monomerer med latente karboksylgrupper.

Fordelaktig består kopolymerene av 50 til 98 vekt-% etylen, 0,1 til 20 vekt-% epoksygruppe-inneholdende monomerer og/eller metakrylsyre og/eller syreanhydridgruppe-inneholdende monomerer samt den resterende mengden av (met)akrylsyreestere.

Spesielt foretrukket er kopolymerisater av

50 til 98,	særlig 55 til 95 vekt-% etylen,
0,1 til 40,	særlig 0,3 til 20 vekt-% glysidylakrylat og/eller glysidylmetakrylat,
	(met)akrylsyre og/eller maleinsyreanhydrid, og
1 til 45,	særlig 5 til 40 vekt-% n-butylakrylat og/eller 2-etylheksylakrylat.

Ytterligere foretrukne estere av akryl- og/eller metakrylsyren er metyl-, etyl-, propyl- og i- eller t-butylestere.

Ved siden av disse kan også vinylestere og vinyletere bli anvendt som komonomerer.

De tidligere beskrevne etylenkopolymerene kan bli fremstilt ifølge fremgangsmåter kjent i seg selv, fortrinnsvis ved statistisk kopolymerisering under høyt trykk og forhøyet temperatur. Tilsvarende fremgangsmåter er generelt kjent.

Foretrukne elastomerer er også emulsjonspolymerisater, fremstilling derav blir
5 beskrevet f.eks. ved Blackley i monografien "Emulsion Polymerization". De anvendbare emulgatorene og katalysatorene er kjent i seg selv.

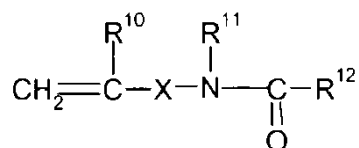
I prinsipp kan det bli anvendt homogent oppbyggede elastomerer men også slike med en skalloppbygning. Den skallaktige oppbygningen blir bestemt ved tilsetningsrekkefølgen av de enkelte monomerene; også morfologien av polymerene blir
10 påvirket av denne tilsetningsrekkefølgen.

Bare representativt er det her nevnt akrylater som monomerer for fremstillingen av gummidelen av elastomerene så som f.eks. n-butylakrylat og 2-etylheksylakrylat, tilsvarende metakrylater, butadien og isopren samt deres blandinger. Disse monomerene kan bli kopolymerisert med videre monomerer så som f.eks. styren,
15 akrylnitril, vinyletere og ytterligere akrylater eller metakrylater så som metylmetakrylat, metylakrylat, etylakrylat og propylakrylat.

Den myke eller gummifasen (med en glassovergangstemperatur på under 0 °C) av elastomeren kan utgjøre kjernen, det ytre hylsteret eller et midtre skall (ved elastomerer med mer enn to-skalls-oppbygning); ved elastomerer mer flere skall kan
20 det også være flere skall av en gummifase.

Hvis, ved siden av gummifasen, også én eller flere harde komponenter (med glassovergangstemperaturer på mer enn 20 °C) er delaktige ved oppbygningen av elastomerene, så blir disse generelt fremstilt ved polymerisering av styren, akrylnitril, metakrylnitril, α -metylstyren, p-metylstyren, akrylsyreestere og metakrylsyreestere så
25 som metylakrylat, etylakrylat og metylmetakrylat som hovedmonomerer. Ved siden av dette kan det også her bli anvendt mindre andeler av ytterligere komonomerer.

I enkelte tilfeller har det vist seg som fordelaktig å anvende emulsjonspolymerisater, som ved overflaten oppviser reaktive grupper. Slike grupper er f.eks. epoksy-, karboksyl-, latente karboksyl-, amin- eller amidgruppen samt funksjonelle grupper,
30 som kan bli innført ved samtidig anvendelse av monomerer med den generelle formelen

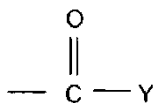


hvorved substituentene kan ha følgende betydning:

- R¹⁰ hydrogen eller en C₁- til C₄-alkylgruppe,
35 R¹¹ hydrogen, en C₁- til C₈-alkylgruppe eller en arylgruppe, særlig fenyl,
R¹² hydrogen, en C₁- til C₁₀-alkyl-, en C₆- til C₁₂-arylgruppe eller -OR¹³

R¹³ en C₁- til C₈-alkyl- eller C₆- til C₁₂-arylgruppe, som eventuelt kan være substitu-
ert med O- eller N-holdige grupper,

X en kjemisk binding, en C₁- til C₁₀-alkylen- eller C₆-C₁₂-arylengruppe eller



5 Y O-Z eller NH-Z og

z Z en C₁- til C₁₀-alkylen- eller C₆- til C₁₂-arylengruppe.

Også podemonomerene beskrevet i EP-A 208 187 er egnet for innføringen av
reaktive grupper ved overflaten.

10 Som videre eksempler er det også nevnt akrylamid, metakrylamid og substitu-
erte estere av akrylsyren eller metakrylsyren så som (N-t-butylamino)-etylmetakrylat,
(N,N-dimetylamino)etylakrylat, (N,N-dimetylamino)-metylakrylat og (N,N-dietyl-
amino)etylakrylat.

15 Dessuten kan partiklene av gummifasen også være kryssbundet. Som mono-
merer som virker som kryssbinder er for eksempel buta-1,3-dien, divinylbenzen, dial-
lylfthalat og dihydrodicyklopentadienylakrylat samt forbindelsene beskrevet i EP-A 50
265.

Videre kan det også bli anvendt såkalte pode-kryssbindende monomerer (graft-
linking monomers), dvs. monomerer med to eller flere polymeriserbare dobbeltbin-
20 dinger, som reagerer med forskjellige hastigheter ved polymeriseringen. Fortrinnsvis
blir det anvendt slike forbindelser, hvori minst én reaktiv gruppe polymeriserer med
omtrent samme hastighet som de øvrige monomerene, mens den andre reaktive
gruppen (eller reaktive gruppene) f.eks. polymeriserer betydelig langsommere. De
forskjellige polymeriseringshastighetene medfører en bestemt andel av umettede dob-
25 beltbindinger i gummien. Blir det deretter podet på en ytterligere fase på en slik
gummi, så reagerer dobbeltbindingene som foreligger i gummien i det minste delvis
med podemonomerene under utforming av kjemiske bindinger, dvs. den påpodede
fasen er i det minste delvis over kjemisk bindinger knyttet til podegrunnlaget.

30 Eksempler på slike pode-kryssbindende monomerer er monomerer som inne-
holder allylgrupper, særlig allylestere av etylensk umettede karboksylsyrer så som
allylakrylat, allylmetakrylat, diallylmaleat, diallylfumarat, diallylitakonat eller de tilsva-
rende monoallylforbindelsene av disse dikarboksylsyrene. Ved siden av dette finnes
det et mangfold av ytterligere egnede pode-kryssbindende monomerer; for nærmere
detaljer henvises det her for eksempel til US-PS 4 148 846.

35 Generelt utgjør andelen av disse kryssbindende monomerene ved den slagfast
modifiserende polymeren inntil 5 vekt-%, fortrinnsvis ikke mer enn 3 vekt-%, med
referanse til den slagfast modifiserende polymeren.

Etterfølgende er det oppført enkelte foretrukne emulsjonspolymerisater. Først skal det her nevnes podepolymerisater med en kjerne og minst ett ytre skall som har følgende oppbygning:

Type	Monomerer for kjernen	Monomerer for hylsteret
I	Buta-1,3-dien, isopren, n-butylakrylat, etylheksylakrylat eller blandinger derav	styren, akrylnitril, metylmetakrylat
II	som I men under samtidig anvendelse av kryssbindere	som I
III	som I eller II	n-butylakrylat, etylakrylat, metylakrylat, buta-1,3-dien, isopren, etylheksylakrylat
IV	som I eller II	som I eller III men under samtidig anvendelse av monomerer med reaktive grupper som beskrevet heri
V	styren, akrylnitril, metylmetakrylat eller blandinger derav	første hylster av monomerer som beskrevet under I og II for kjernen andre hylster som beskrevet under I eller IV for hylster et

5 Istedenfor podepolymerisater med en oppbygning med flere skall kan det også bli anvendt homogene, dvs. ettskalls-elastomerer av buta-1,3-dien, isopren og n-butylakrylat eller deres kopolymerer. Også disse produktene kan bli fremstilt ved samtidig anvendelse av kryssbindende monomerer eller monomerer med reaktive grupper.

10 Eksempler på foretrukne emulsjonspolymerisater er n-butylakrylat/(met)akrylsyre-kopolymerer, n-butylakrylat/glysidylakrylat- eller n-butylakrylat/glysidylmetakrylat-kopolymerer, podepolymerisater med en indre kjerne av n-butylakrylat eller på butadienbasis og et ytre hylster av de tidligere nevnte kopolymerene og kopolymerer av etylen med komonomerer som leverer reaktive grupper.

15 De beskrevne elastomerene kan også bli fremstilt ifølge andre vanlige fremgangsmåter, f.eks. ved suspensjonspolymerisasjon.

Silikongummier, som beskrevet i DE-A 37 25 576, EP-A 235 690, DE-A 38 00 603 og EP-A 319 290, er likeledes foretrukket.

Selvfølgelig kan også blandinger av de tidligere oppførte gummitypene bli anvendt.

20 Som komponent D) kan de termoplastiske formmassene ifølge oppfinnelsen inneholde vanlige bearbeidelseshjelpemidler så som stabilisatorer, oksidasjonshemmere, middel mot varmenedbrytning og nedbrytning ved ultrafiolett lys, glide- og formslippmiddel, fargemiddel så som fargestoffer og pigmenter, kimdannelsesmiddel, mykgjørere, osv.

Som eksempler på oksidasjonshemmere og varmestabilisatorer er det nevnt sterisk hindrede fenoler og/eller fosfitter og aminer (f.eks. TAD), hydrokinoner, aromatiske sekundære aminer så som difenylaminer, forskjellige substituerte representanter for disse gruppene og deres blandinger i konsentrasjoner på inntil 1 vekt-%, med referanse til vekten av de termoplastiske formmassene.

Som UV-stabilisatorer, som generelt blir anvendt i mengder på inntil 2 vekt-%, med referanse til formmassen, er det nevnt forskjellige substituerte resorcinoler, salicylater, benzotriazoler og benzofenoner.

Det kan bli tilsatt uorganiske pigmenter, så som titandioksid, ultramarinblått, jernoksid og sot, dessuten organiske pigmenter, så som ftalocyaniner, kinakridoner, perylener samt fargestoffer, så som antrakiner som fargemiddel.

Som kimdannelsesmiddel kan det bli anvendt natriumfenylfosfinat, aluminiumoksid, silisiumdioksid samt foretrukket talkum.

De termoplastiske formmassene ifølge oppfinnelsen kan bli fremstilt ifølge fremgangsmåter kjent i seg selv, hvor man blander og påfølgende ekstruderer utgangskomponentene i vanlige blandeinnretninger så som skruuekstrudere, brabendermøller eller banbury-møller. Etter ekstrusjonen kan ekstrudatet bli avkjølt og findelt. Enkelte komponenter kan også bli forhåndsblandet og så blir de resterende utgangsstoffene tilsatt enkeltvis og/eller likeledes blandet. Blandetemperaturen ligger som regel ved 230 til 320 °C.

Ifølge en ytterligere foretrukken arbeidsmåte kan komponentene B) til C) samt eventuelt D) bli blandet med en prepolymer, konfeksjonert og granulert. Det oppnådde granulatet blir deretter fast-fase-kondensert under inert gass, kontinuerlig eller diskontinuerlig ved en temperatur under smeltepunktet for komponenten A) til den ønskede viskositet.

De termoplastiske formmassene ifølge oppfinnelsen utmerker seg ved en god bearbeidbarhet ved samtidig god mekanikk, samt en tydelig forbedret bindesømstyrke og termisk stabilitet.

Disse egner seg for fremstillingen av fibere, folier og formlegemer av enhver type. I det etterfølgende er det nevnt enkelte eksempler: sylindrhodedeksler, motorsykkeldeksler, innsugningsrør, ladeluftkjølerkappe, pluggkontakt, tannhjul, kjølevifterør, kjølevannntanker.

I E/E-området kan det med flyteforbedrede polyamider bli fremstilt stikkere, stikkerdeler, pluggkontakter, membranbrytere, kretskortmoduler, mikroelektroniske komponenter, spoler, I/O pluggkontakter, stikkere for kretskort (PCB), stikkere for fleksible kretskort (FPC), stikkere for fleksible integrerte bryterkretser (FFC), High-Speed pluggforbindelser, klemmlister, koplingsplugg, apparatinntak, kabelbuntkomponenter, koplingsbærer (Schaltungsträger), koplingsbærerkomponenter, tredimensjo-

nalt sprøytetøpte koplingsbærere, elektriske kopplingselementer, mekatroniske komponenter.

I bilinteriør er det mulig med en anvendelse for instrumentbord, rattstammebryter, setedeler, hodestøtter, midtkonsoller, gir-komponenter og dørmoduler, i bil-
 5 eksteriør for dørhåndtak, ytterspeilkomponenter, vinduspusserkomponenter, vinduspusserbeskyttelseshus, grill, takskinner, soltakrammer, motordeksler, sylinderrhode-
 deksler, innsugningsrør (særlig innsugningsmanifold), vinduspusser samt karosseriyterdeler.

For kjøkken- og husholdningsområdet er det mulig å anvende flytforbedrede
 10 polyamider for fremstillingen av komponenter for kjøkkenutstyr, så som f.eks. fritøser, strykejern, knapper, samt anvendelser i hage-fritidsområdet, f.eks. komponenter for vanningsystemer eller hageutstyr og dørhåndtak.

Eksempler

De følgende komponentene ble anvendt:

15 Komponent A/1

Polyamid 66 med et viskositetstall VZ på 148 ml/g, målt som 0,5 vekt-% løsning i 96 vekt-% svovelsyre ved 25 °C ifølge ISO 307. (Det ble anvendt Ultramid® A27 fra BASF SE).

20 Komponent B/1

jernpulver CAS-Nr. 7439-89-6:

Fe	g/100 g	min. 97,7	IR deteksjon
C	g/100 g	maks. 1,0	IRS
N	g/100 g	maks. 1,0	TCD
O	g/100 g	maks. 0,6	IRS

Partikkelstørrelsesfordeling: (laserdiffraksjon med Beckmann LS13320)

d_{10} 1,4 til 2,7 μm

d_{50} 3,4 til 5,2 μm

d_{90} 6,4 til 9,2 μm

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

25

Komponent C

2:1 blanding av aluminium-dietylfosfinat og melaminpolyfosfat, i tillegg 5 % sinkborat (Exolit® OP1312 fra firmaet Clariant GmbH)

30 Komponent D/1

Glassfibere

Komponent D/2

Al-di/tristearat (Alugel® 30 DF fra firmaet Baerlocher)

5 Komponent D/31

CuJ/KJ i forholdet 1:4 (20 % ansats i PA6)

Komponent D/32

Irganox® 1098 fra firmaet BASF SE

10

Formmassene ble fremstilt på en ZSK 26 ved en gjennomstrømning på 25 kg/h og ca. 280 °C flat temperaturprofil.

De følgende målingene ble gjennomført:

15

Trekkprøve ifølge ISO 527, mekaniske parametere før og etter varmelagring ved 200 °C i omluftovnen

VZ: c = 5 g/l i 96 % svovelsyre, ifølge ISO 307

Flammebeskyttelsesegenskaper ifølge UL 94

20

Sammensetningene av formmassene og resultatene av målingene kan tas ut fra tabellene.

Tabell 1: Sammensetninger

	Komponenter [vekt-%]						
Eks.	A/1	B/1	C	D/1	D/2	D/31	D/32
1V	54,6	-	20	25	0,2	-	0,2
2	53,6	1	20	25	0,2	-	0,2
3	53,3	1	20	25	0,2	0,3	0,2

Tabell 2: Mekaniske egenskaper

	Strekfasthet (bruddspenning)				
Eks.	0h	250h	500h	750h	1000h
1V	152	125	101	74	46
2	139	120	101	83	71
3	135	125	115	95	79

	Forlengelse ved brudd (bruddforlengelse)				
Eks.	0h	250h	500h	750h	1000h
1V	2,97	2,10	1,30	0,91	0,68

2	2,79	2,40	1,58	1,29	1,37
3	2,57	2,50	1,88	1,55	1,36

Tabell 3: Flammebeskyttelse UL 94

Eks.	1,6 mm tykkelse
1 V	V0
2	V1
3	V0

P a t e n t k r a v

1. Termoplastiske formmasser, som inneholder
 - A) 10 til 98 vekt-% av et polyamid
 - B) 0,001 til 20 vekt-% jernpulver med en partikkelstørrelse på maksimalt 10 μm (d₅₀-verdi; bestemt ved hjelp av laserdiffraksjon ifølge beskrivelsen) og en spesifikk BET-overflate på 0,1 til 5 m²/g ifølge DIN ISO 9277
 - C) 1 til 40 vekt-% av et halogenfritt flammebeskyttelsesmiddel fra gruppen av de fosforholdige eller nitrogenholdige forbindelsene eller P-N-kondensater eller blandinger derav
 - D) 0 til 70 vekt-% av ytterligere tillsatsstoffer,
 hvorved summen av vektsprosentene av komponentene A) til D) resulterer i 100 %.

2. Termoplastiske formmasser ifølge krav 1, som inneholder som komponent D3) 0,05 til 3 vekt-% av en Cu-stabilisator eller et sterisk hindret fenol eller blandinger derav.

3. Termoplastiske formmasser ifølge kravene 1 eller 2, hvori komponenten B) oppviser en d₁₀-verdi på 1 til 5 μm .

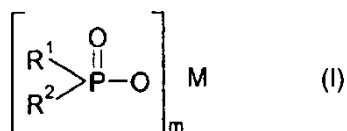
4. Termoplastiske formmasser ifølge kravene 1 til 3, hvori komponenten B) oppviser en d₉₀-verdi på 3 til 35 μm .

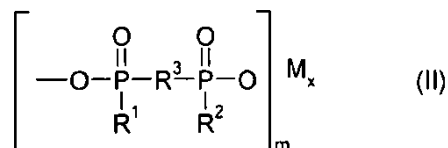
5. Termoplastiske formmasser ifølge kravene 1 til 4, hvori komponenten B) oppviser et C-innhold fra 0,05 til 1,2 g/100 g (ifølge ASTM E 1019).

6. Termoplastiske formmasser ifølge kravene 1 til 5, hvori komponenten B) kan oppnås ved termisk nedbrytning av jernpentakarbonyl.

7. Termoplastiske formmasser ifølge kravene 1 til 6, hvori komponenten B) oppviser en dunketetthet på 2,5 til 5 g/cm³.

8. Termoplastiske formmasser ifølge kravene 1 til 7, hvori komponenten C) er oppbygget av fosfinsyresalter med formel (I) og/eller difosfinsyresalter med formel (II) og/eller deres polymerer





hvorved substituentene har følgende betydning:

- 5 R^1, R^2 hydrogen, C_1 - til C_8 -alkyl, fortrinnsvis C_1 - til C_4 -alkyl, lineær eller forgrenet, f.eks. metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, tert-butyl, n-pentyl; fenyl; hvorved foretrukket minst én rest R^1 eller R^2 , særlig R^1 og R^2 er hydrogen;
- R^3 C_1 - til C_{10} -alkylen, lineær eller forgrenet, f.eks. metylen, etylen, n-propylen, iso-propylen, n-butylen, tert.-butylen, n-pentylen, n-oktylen, n-dodekylen; arylen, f.eks. fenylene, naftylene; alkylarylen, f.eks. metyl-fenylene, etyl-fenylene, tert.-butyl-fenylene, metyl-naftylene, etyl-naftylene, tert.-butyl-naftylene;
- 10 arylalkylen, f.eks. fenyl-metylen, fenyl-etylen, fenyl-propylen, fenyl-butylen;
- M et jordalkali-, alkalimetall, Al, Zn, Fe, bor;
- m et heltall fra 1 til 3;
- n et heltall fra 1 til 3 og
- 15 x 1 eller 2.

9. Anvendelse av de termoplastiske formmassene ifølge kravene 1 til 8 for fremstillingen av fibere, folier og formlegemer.

- 20 10. Fibere, folier og formlegemer som kan oppnås fra de termoplastiske formmassene ifølge kravene 1 til 8.