(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 849 746 B1

(12) EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.12.2002 Patentblatt 2002/51

(51) Int Cl.[7]: **H01F 1/057**, H01F 1/055, H01F 1/08, C08L 77/00, C08K 3/08

(21) Anmeldenummer: **97121423.4**

(22) Anmeldetag: **05.12.1997**

(54) Thermoplastisch verarbeitbare Formmasse, Verfahren zur Herstellung einer thermoplastisch verarbeitbaren Formmasse und Verwendung derselben

Thermoplastic moulding composition, process of its prouction and use thereof

Composition de résine thermoplastique, procédé de sa fabrication et utilisation de cette composition

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL SE

(30) Priorität: **19.12.1996 DE 19653178**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.06.1998 Patentblatt 1998/26

(73) Patentinhaber: **EMS-INVENTA AG**
8002 Zürich (CH)

(72) Erfinder:
- **Schmid, Eduard, Dr.**
  7402 Bonaduz (CH)
- **Laudonia, Ivano**
  7430 Thusis (CH)
- **Jarvis, David**
  7013 Domat/Ems (CH)
- **Aepli, Etienne**
  9037 Speicherschwendi (CH)
- **Tuor, Gion Antoni**
  7403 Rhäzüns (CH)

(74) Vertreter: **Hotz, Klaus, Dipl.-El.-Ing./ETH**
c/o OK pat AG,
Patente Marken Lizenzen,
Chamerstrasse 50
6300 Zug (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 287 045
DE-A- 4 420 318
US-A- 4 462 919
US-A- 5 376 291

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 849 746 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine thermoplastisch verarbeitbare Formmasse für Magnetwerkstoffe. Sie betrifft insbesondere eine Formmasse aus thermoplastischen Polyamiden und einem darin homogen verteilten Füllstoff, welcher dauermagnetisch oder magnetisierbar ist.

[0002] Thermoplastisch verarbeitbare Formmassen mit einem hohen Volumenanteil an magnetisierbarem oder dauermagnetischem Füllstoff und einer Thermoplast-Matrix sind bekannt. Wichtige Füllstoffe sind dabei Seltenerdmetallverbindungen wie Nd/Fe/B in Polyamiden, wie Nylon-6, -11 und -12 oder Polyphenylensulfid oder auch Polybutylenterephthalat, als Matrix.

[0003] Zur Erzielung guter magnetischer Werte ist ein Volumenanteil von über 30 %, insbesondere von 50 und mehr % an magnetischem bzw. magnetisierbarem Füllstoff notwendig. Dies bereitet in der Praxis erhebliche Probleme, so dass in der Patentliteratur viele Lösungsansätze vorgeschlagen sind.

[0004] Für technische Einsatzgebiete, z.B. im Motorraum von Fahrzeugen, sind aber auch die Matrixeigenschaften von grosser Bedeutung.

[0005] Dafür werden insbesondere Matrixmaterialien mit guter Temperaturbeständigkeit und Methoden zur hinreichenden Durchmischung mit dem Magnetfüllstoff gesucht.Solche Methoden sind aufwendig und teuer und berücksichtigen Umweltaspekte nur ungenügend. Insbesondere bei den Nd/Fe/B-Verbindungen, den sogenannten Neodymiumtypen, kommt das Problem der Korrosion dazu. Die metallischen Neodymiumteilchen korrodieren unter der Einwirkung von Feuchtigkeit und/oder Sauerstoff. Diese Reaktion kann sogar spontan ablaufen und zu Selbstentzündung führen.

[0006] Es sind daher, insbesondere in der Patentliteratur, viele Methoden aufgeführt, um die Korrosion der Neodymiumpartikel, insbesondere mittels einer Schutzschicht (Coat), zu verzögern bzw. zu verhindern,
die Matrix über spezielle Zusätze, wie Esterverbindungen oder Amidverbindungen von Fettsäuren fliessfähig und benetzungsaktiv zu modifizieren,
die Matrix in eine Form zu bringen, die einen hohen Füllgrad ermöglicht, wie z.B. Feinmahlung der Matrix oder Lösen der Matrix und Beschichten der Magnetteilchen mit anschliessendem Verdampfen des Lösemittels,
eine Matrix mit speziellen Eigenschaften, wie z.B. guter Chemikalienbeständigkeit, bereitzustellen.

[0007] ***JP 04257203-A*** beinhaltet z.B. magnetisierbare Neodymiumteilchen, speziell beschichtet und mit Haftmittel gecoatet, in einer PA-12 Matrix, die Magnesiumstearat als inneres Gleitmittel enthält.
JP J03270201-A beschreibt Magnetpulver, wie Ba- und Sr-Ferrit in linearem Polyamid, wie Nylon-6, -66, -610, -11 und -12 als Matrix, welche Bishydroxicarbonsäureamide zur Verbesserung die Verarbeitbarkeit mitenthalten.
US 4,462,919 beschreibt das Aufbringen einer Beschichtung auf ferromagnetisches Samarium/Cobalt, das dann in einen Thermoplasten, wie z.B. Polyamid-12, eingearbeitet wird.
DE-OS 27 36 642 beschreibt die Zugabe von Thermoplast zu oxidationsempfindlichem Magnetmaterial über eine Lösung unter Schutzgas.

[0008] In ***DE 44 20 318 C2*** sind Zusammensetzungen beschrieben, die teilaromatische Thermoplaste der Art Polyester und Polyamid und dauermagnetische und/oder ferromagnetische, metallhaltige Verbindungen enthalten.

[0009] Mit einer Ausnahme handelt es sich bei den thermoplastischen Verbindungen um Polyester, insbesondere Polybutylenterephthalat, das rein oder als Polymerlegierung vorliegt. Im Beispiel 3 wird ein als Polyterephthalsäurehexamethylendiamid bezeichnetes Polymer verwendet und mit einem Schmelzpunkt von 236° C beschrieben. Der tiefe Schmelzpunkt zeigt jedoch, dass es sich um ein stark modifiziertes Produkt handeln muss, denn alle gebräuchlichen teilaromatischen Polyamide (Polyaramide) schmelzen bei einer Temperatur von ca. 300° C und darüber. Teilaromatisches Polyamid nach der Lehre dieser Patentschrift lässt sich beispielhaft dann einsetzen, wenn es so modifiziert vorliegt, so dass sein Schmelzpunkt, wie in Anwendungsbeispiel 3 mit 236°C beschrieben, deutlich herabgesetzt ist.

[0010] Wie bereits dargelegt und in ***DE 44 20 318 C2*** bestätigt, lassen sich die hochwertigen aromatischen bzw. teilaromatischen Thermoplaste als Matrix für Magnetwerkstoffe nur über teure, bzw. wenig umweltverträgliche Prozesse, wie z.B. durch Feinmahlung bzw. Anwendung in Form einer Lösung, einsetzen.
Es ist insbesondere schwierig, thermoplastisch verarbeitbare Magnetwerkstoffe mit einem hohen Füllgrad, insbesondere von über 50 Vol.% an magnetischer oder magnetisierbarer Metall-Verbindung in einer Matrix aus teilaromatischem Polyamid mit einem Schmelzpunkt von über 300°C herzustellen und zu verarbeiten.

[0011] Gefordert sind somit thermoplastisch umformbare Magnetwerkstoffe mit einer Matrix aus formstabilem, hydrolyse- und chemikalienbeständigen Polyamid von hoher Steifigkeit und einem hohen Schmelzpunkt, gefüllt mit einem hohen Volumenanteil, insbesondere von über 50 %, an magnetischer oder magnetisierbarer Metall-Legierung und/oder Metallverbindung, die sich gut im Spritzgussverfahren verarbeiten lassen und formstabile magnetische bzw. magnetisierbare Formkörper ergeben.

[0012] Gefordert sind ferner auf der Basis von thermoplastisch verarbeitbaren Polymermassen hergestellte Magnetwerkstoff-Formteile für spezielle Anwendungen, z.B. in Elektromotoren, für Funktionen im Automobil oder der Unterhaltungselektronik, insbesondere wenn die Dauergebrauchstemperatur bei 100° C oder auch darüber liegt und kurzzeitig auch Temperaturspitzen von 200° C erreicht werden.

[0013] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, diese Forderungen zu erfüllen und die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden.

[0014] Diese Aufgabe wird gelöst durch die thermoplastisch verarbeitbare Formmasse gemäss den Merkmalen des Anspruchs 2, durch das Verfahren zur Herstellung der Formmasse gemäss Anspruch 1 und durch die Verwendung der thermoplastisch verarbeitbaren Formmasse zur Herstellung von magnetischen oder magnetisierbaren Formteilen nach Anspruch 1.

[0015] Die Aufgabe wird insbesondere gelöst durch eine Formmasse, bestehend aus einem zweiphasigen Blend a) aus mindestens einem teilaromatischen Copolyamid und mindestens einem aliphatischen Polyamid oder Copolyamid als Matrix, welche mindestens eine dauermagnetische oder magnetisierbare Verbindung b) als Füllstoff in homoger Verteilung enthält.

[0016] Matrizes aus

a1) 70 - 97 Gew.% eines teilaromatischen Copolyamids mit einem Schmelzpunkt von mehr als 280° C
und
a2) 3 - 30 Gew.% eines aliphatischen Polyamids oder Copolyamids mit im statistischen Mittel mindestens 10-CH_2-Gruppen pro -CONH - Gruppe,
und
a3) 0 bis 10 Gew.% an eigenschaftsrelevanten und/oder verarbeitungsbedingten Additiven, wobei die Summe der Matrixkomponenten a1) bis a3) 100 Gew.% beträgt,

sind dafür bevorzugt, insbesondere wenn ihre Polyamid-Kettenenden einen Überschuss an NH_2-Gruppen aufweisen. Weil die Polyaramide a1) üblicherweise im Endgruppen-Gleichgewicht sind, kann der NH_2-Endgruppen-Überschuss in der Matrix durch das aliphatische Polyamid a2) allein erreicht werden. In der Mischung bilden die beiden Polyamide a1) und a2) zwei Phasen.

[0017] In besonders bevorzugten Varianten besteht die Matrix aus 80 bis 97 Gew.% teilaromatischem Copolyamid a1) und 3 bis 20 Gew.% aliphatischem Polyamid oder Copolyamid a2).
Die teilaromatischen Copolyamide der erfindungsgemässen Formmasse zeichnen sich dadurch aus, dass ein hoher Anteil der Dicarbonsäurekomponente aromatische Säuren, insbesondere Terephthalsäure, aber auch Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure sind. Daneben ist ein Anteil unter 50 Mol%, bezogen auf den gesamten Säureanteil, an aliphatischen Dicarbonsäuren, von denen Adipinsäure bevorzugt ist, vorteilhaft. Die Aminkomponente ist bevorzugt aliphatisch, wobei Hexamethylendiamin das bevorzugte Diamin ist. Auch Caprolactam wird oft als Comonomeres mitverwendet.

[0018] Da die kristallisationsfähigen, teilaromatischen Polyamide, deren Aminkomponente Hexamethylendiamin und deren Säurekomponente ausschliesslich aromatische Dicarbonsäure, wie z.B. Terephthalsäure, ist, Schmelzpunkte deutlich über 300° C besitzen und ausserordentlich hohe Schmelzviskositäten aufweisen, werden die Comonomere zwingend mitverwendet, um die Eigenschaften gezielt zu verändern, insbesondere den Schmelzpunkt herabzusetzen und die thermoplastische Verarbeitung zu ermöglichen. Marktgängige teilaromatische Polyamide sind z.B. die Ultramid®T-Typen der Firma BASF, Ludwigshafen (D), die Amodel®-Typen der Firma Amoco, Chicago (USA), die Zytel® HTN, Polyamide der Firma Du Pont, Wilmington (USA), die Arlen® Produkte von Mitsui Sekka, Tokio (J) sowie die Grivory® HT-Polyamide der Firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems (CH).

[0019] Teilaromatische Copolyamide a1) im Sinne der Erfindung sind teilkristalline Produkte mit einem Schmelzpunkt, der über 280°C, bevorzugt über 300°C und speziell bevorzugt im Bereich zwischen 310 bis 320°C liegt. Die Bezeichnung Polyaramide ist ein Oberbegriff für diese Klasse von Polyamiden.

[0020] Ein bevorzugtes und für technische Anwendungen gut geeignetes, und in der Folge als "Polyamid T" bezeichnetes Copolyamid besteht aus 55 Mol % Hexamethylenterephthalamid und 45 Mol % Hexamethylenadipamid-Einheiten und schmilzt bei 310 bis 315 °C.

[0021] Aliphatische Polyamide a2) im Sinne der Erfindung sind z.B. Polyamid 11 und 12, die Polyamide 1012, 1210 und 1212, Copolyamide a2) sind z.B. solche, die dimerisierte Fettsäuren mit 36 bis 44 C-Atomen mitenthalten und einen Schmelzpunkt oberhalb von 170°C aufweisen. Dabei ist es vorteilhaft, wenn diese aliphatischen Polyamide oder Copolyamide mehr NH_2-Endgruppen als COOH-Endgruppen besitzen. Speziell bevorzugt sind hochfliessfähige, aliphatische Polyamide und Copolyamide, die z.B. 50 -200 μAeq./g Amino-Endgruppen und 2 - 30 μAeq./g Carboxyl-Endgruppen besitzen.
Die erfindungsgemässe Formmasse enthält mindestens 30 Vol.% einer dauerhaft magnetischen bzw. magnetisierbaren Metallverbindung und/oder Legierung als homogen verteilten feinteiligen Füllstoff b).

[0022] In bevorzugten Produktvarianten beträgt dieser Füllstoffanteil mindestens 45 Vol.% und ganz besonders vorteilhaft sogar mindestens 55 Vol.% der gesamten Formmasse.
Als Füllstoffe sind Metalle oder Legierungen, insbesondere Seltenerdmetallpulver (inklusive Yttrium) des Typs Seltenerdmetall / Eisen / Bor bevorzugt, wobei Nd/Fe/B, auch als "Neodymium" bezeichnet, ganz besonders bevorzugt ist.

Vorteilhaft sind auch die für Magnetwerkstoffe bekannten Legierungen Samarium / Cobalt und Samarium / Thulium, Ferrite, wie Barium- und Strontiumferrit, sowie Carbonyleisenpulver. Geeignete Metallpulver sind z.B. beschrieben im Firmenprospekt DR 9632 MAG der Firma Delco Remy, Anderson, IN 46013, USA und tragen die Bezeichnung Magnequench® Products.

[0023] Hochwertige Magnetprodukte sind insbesondere Nd/Fe/B; SmTm, z.B. Sm_2 Tm_{17}; SmCo, z.B. $SmCo_5$. Prinzipiell kommen aber alle magnetischen und/oder magnetisierbaren Metallpulver und Metallverbindungen in Frage. Dabei ist es vorteilhaft, aber nicht erforderlich, dass sie gecoatet sind. Geignete Coats für Ferrite sind Stand der Technik.

[0024] Die Matrix der erfindungsgemässen Formmasse enthält vorteilhaft zusätzlich bis zu 10 Gew.% an verarbeitungs- und/oder eigenschaftsrelevanten Additiven a3), um ihren Einsatzbereich zu erweitern.

[0025] Es sind dies insbesondere Stabilisatoren z.B. Hitzestabilisatoren, wie sterisch gehinderte Phenole, Sulfidderivate oder aromatische Amine. Beispiele dazu sind Irganox® 1098, Irganox® 1076, Irganox® 245 oder Irganox® 1010 als Phenolderivate und Irganox® PS800 als Sulfidderivat. Hersteller dieser Produkte ist Ciba-Geigy, Basel. Ein Beispiel für ein geeignetes, aromatisches Amin ist Naugard® 445 der Firma Uniroyal, Herstal, Belgien.

[0026] Weitere vorteilhafte Additive sind Verarbeitungshilfsmittel, wie Metallstearate, partielle Glycerinester, Fettsäurester und Fettsäureamide und insbesondere Alkylamine, die eine primäre Aminogruppe tragen und/oder solche der Formel I,

$$R\text{-}(HN\text{-}CH_2CH_2CH_2)_n\text{-}NH_2 \qquad (I)$$

[0027] in der n = 1 bis 3 und R ein C12 bis C44-Alkylrest ist, der auch Heteroatome enthalten kann. Sie sind bevorzugt in Anteilen von 0,1 bis 7 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Matrix, enthalten.

[0028] Beispiele für solche Verarbeitungshilfsmittel, welche besonders auch die Verarbeitbarkeit im Spritzguss verbessern, sind z.B. Calciumstearat, Magnesiumstearat, Äthylenbisstearamid, Stearylstearat, Glycerinmonostearat und insbesondere Amine, wie N-Hexadecylamin, und Diamine, bei denen eine Aminofunktion sekundär ist.
Beispiele solcher Diamine, die sich von den entsprechenden Naturprodukten ableiten, mit dem Markennamen Duomeen® von der Fa. AKZO sind N-Coco-1.3-diaminopropan mit dem Coco-Rest (C_8 bis C_{18} mit 50% C_{12}) und N-Talk-1.3-diaminopropan mit dem Talk-Rest (hauptsächlich C_{18}). Ferner können alle nicht-oxidierend wirkenden Zusatzstoffe, wie sie für thermoplastisch verarbeitbaren Polyamidformmassen Verwendung finden, mitverwendet werden, wie z.B. Wachse, Lichtstabilisatoren und Oxidationsschutzmittel, wie Phosphite. Diese Aufzählung kann entsprechend dem bekannten Stand der Technik beliebig erweitert werden.

[0029] Von besonderem Vorteil ist die korrosionshemmende Wirkung der aminhaltigen Schmelze der erfindungsgemässen Formmasse gegenüber Metallverbindungen und Legierungen.

[0030] Die Herstellung der erfindungsgemässen Formmasse ist besonders vorteilhaft und einfach. Es werden keine speziellen und aufwendigen Vorbereitungsschritte oder Lösungsmittel benötigt.

[0031] Das Verfahren kann in einfacher Weise in einer für die Herstellung von Polyamidformmassen geeigneten Vorrichtung, z.B. einem Doppelwellenextruder, insbesondere einer ZSK-Maschine z.B. der Firma Werner und Pfleiderer, Stuttgart, direkt aus einer Mischung der Matrixkomponenten unter Einarbeitung des Metallpulvers in die geschmolzene Matrixformmasse durchgeführt werden.

[0032] Eine bevorzugte Verfahrensvariante besteht darin, dass man unter Inertgas in jeweils bekannter Weise zunächst die Polyamidkomponenten der Matrix mit den Additiven aufschmilzt und homogen mischt und nachfolgend den Füllstoff zu dieser Schmelze zugibt und darin ebenfalls homogen verteilt. Anschliessend wird die Formmasse ausgetragen, gekühlt, zerkleinert und getrocknet. Danach kann sie nach beliebigen Verfahren thermoplastisch weiterverarbeitet werden. Bevorzugt ist dabei die Herstellung von Formteilen nach dem Spritzgussverfahren.

[0033] Generell werden die Verfahrensschritte kontinuierlich und unter Schutzgas durchgeführt.

[0034] Eine bevorzugte Variante besteht darin, das Verfahren gesamthaft kontinuierlich, d.h. einstufig auf einer Maschine, z.B. auf einem Doppelwellenextruder, durchzuführen.

[0035] Eine andere bevorzugte Variante besteht darin, dass in einem ersten Schritt nur die Matrix hergestellt wird, und man erst später die granulierte Matrix auf einer zweiten Maschine oder in einem zweiten Extrusionsdurchgang wieder aufschmilzt und kontinuierlich füllt. Bei dieser zweiten bevorzugten Variante werden also die Verfahrensschritte einzeln gesehen auch kontinuierlich durchgeführt, aber vom Gesamtablauf her getrennt. Der Vorteil der zweiten Varante besteht darin, dass man bei Verwendung von einer Standardmatrix in der Produktion flexibler auf verschiedene Wünsche in bezug auf Art und Menge des Füllmaterials reagieren kann. Dabei wird die Schmelze vorteilhafterweise unter Schutzgas (Inertgas) gehalten.

[0036] Eine besonders bevorzugte Verfahrensvariante ist die Herstellung der Formmasse über das Mischen der Polyamid-Komponenten und der Additive im geschmolzenen Zustand mittels eines kontinuierlich arbeitenden Doppelwellenextruders, z.B. vom Typ ZSK von Werner und Pfleiderer und Einarbeitung der Metallpulver in einem zweiten

Extrusionsdurchgang jeweils unter Inertgas.

[0037] Von ganz besonderem Vorteil bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens ist die hohe Benetzungsfähigkeit der aminhaltigen Schmelze der erfindungsgemässen Matrix gegenüber Metalllegierungen.

[0038] Ein weiterer sehr grosser Vorteil ist neben der Einfachheit die Umweltfreundlichkeit des lösungsmittelfreien Verfahrens.

[0039] Die Erfindung beinhaltet auch die Verwendung der erfindungsgemässen thermoplastisch verarbeitberen Formmasse zur Herstellung von dauermagnetischen oder magnetisierbaren Formteilen durch thermoplastisches Umformen.

[0040] Ausserdem ist es von weiterem ganz entscheidenden Vorteil, dass die erfindungsgemässe Formmasse nicht nur in einfacher Weise thermoplastisch weiterverarbeitet werden kann, sondem dass sie und die aus ihnen hergestellte Formteile auch besonders hohen, insbesondere thermischen Anforderungen, z.B. Dauerbelastungen bei Temperaturen über 100°C standhalten können.
Ihr Kurzzeiteinsatzbereich kann sogar 200°C überschreiten, da HDT A-Werte über 200°C erreicht werden können.

[0041] Magnetwerkstoff-Formteile lassen sich aus der erfindungsgemässen Formmasse auf einfache Weise herstellen. Für hochwertige Präzisionsteile mit hervorragenden magnetischen und mechanischen Eigenschaften wird vorteilhaft das Spritzgussverfahren angewendet.

[0042] Bevorzugte Anwendungen sind zum Beispiel Rotoren und Statoren von Elektromotoren.

[0043] Die erfindungsgemässen Formteile werden bevorzugt als Fertigteil magnetisiert. Alternativ ist aber auch Magnetisierung während der Formteilherstellung nach den bekannten Verfahren der Technik möglich.

[0044] Die Formteile sind steif, dimensionsstabil, hervorragend temperatur- und chemikalienbeständig, insbesondere gegen Fette, Öle, Reinigungsmittel und neutrale und basische Medien. Sie sind bei Sauerstoff- und Feuchtigkeitseinwirkung korrosionsstabil.

Beispiele

[0045] Bei der Herstellung der Formmassen auf dem Doppelwellenextruder wurde unter Stickstoff als Inertgas gearbeitet.

Beispiele 1 bis 8

[0046] Teilaromatisches Polyamid T, bestehend aus 55 Mol.% Hexamethylenterephthalamid- und 45 Mol.% Hexamethylenadipamid-Einheiten, mit einem Schmelzpunkt von 310 bis 315°C, (DSC-Maximum), wurde auf einem Doppelwellenextruder der Fa. Werner und Pfleiderer, Stuttgart, vom Typ ZSK 30 mit unterschiedlichen aliphatischen Polyamiden, Gleitmittel und Hitzestabilisator in bekannter Weise compoundiert. In Tabelle 1 sind die Rezepturen und die Verfahrensparameter zusammengefasst.

[0047] Die im DSC untersuchten Compounds zeigen, dass der Schmelzpunkt von Polyamid T durch Zusätze von PA6 und PA66 herabgesetzt wird, deren eigene Schmelzbande nicht mehr auftritt. Die Compounds sind sind somit echte Legierungen ihrer Komponenten mit reduzierter Eignung als Matrix, weil insbesondere die Wärmeformbeständigkeit, wie zum Beispiel die Heat Distortion Temperature erniedrigt ist.

[0048] Im Gegensatz dazu sind die Compounds aus Polyamid T und aliphatischen Polyamiden mit 10 und mehr CH_2-Gruppen pro -CONH-Gruppe stabile 2-Phasen-Systeme, die selbst nach mehrmaligem Aufschmelzen unter Temperaturerhöhung bis 330°C noch 2-phasig erhalten bleiben. Die DSC-Schmelzpunkte in Tabelle 1, gemessen in mehreren Aufschmelz-Zyklen, belegen das eindrücklich.

[0049] So ist in den Beispielen 3 bis 8 die Schmelzbande von Polyamid T selbst beim dritten Aufschmelzen kaum verändert und auch die Schmelzbande der aliphatischen Polyamide mit 10 und mehr CH_2-Gruppen pro -CONH-Gruppe bleiben erhalten und sind in ihrem jeweiligen Maximum kaum verändert.

Tabelle 1

Beispiel	1[6]	2[6]	3	4	5	6	7	8
Zusammensetzung in Gewichts-Teilen								
PA T	84	84	84	84	84	84	90	90
PA 6	16							
PA 66		16						
PA 12 (C)			16				10	
PA 12 (N)				16				10
PA 1212 (C)					16			
PA 11 (N)						16		
Glycerinmonostearat	1	1	1		1			
Fettamin C16/18 [1]				1		1		1
Calciumstearat							1	
Irganox® 245	0.5	0.5						
DSC [2] (°C) PA T [3]								
1. Zyklus	307	311	304	306	310	308	313	312
2. Zyklus	299	300	312	313	312	307	308	308
3. Zyklus			312	309	308	307	309	309
DSC [2] (°C) PA aliph. [4]								
1. Zyklus	[5]	[5]	176	176	181	188	176	172
2. Zyklus			178	179	181	187	175	173
3. Zyklus			176	177	177	186	175	173

1) Fettamin mit 16/18 C-Atomen (Armeen® HTD; AKZO CHEMIE, Amersfoort, NL)
2) DSC-Messung an je 10 mg des Polyamids mit einer Aufheizrate von 20 °C/min auf 330°C; bei Mehrfachmessungen zwischendurch rasches Abkühlen und Wiederaufheizen auf 330°C (mit 20 °C/min)
3) Polyamid T
4) PA aliph : aliphatisches Polyamid
5) keine Schmelzbande detektierbar
6) Vergleichsbeispiel

[0050] Zur Überprüfung dieser überraschenden Stabilität der 2-phasigen Polyamid-Matrix und ihres Verhaltens, wur-

den in den Beispielen 7 und 8 je ein reduzierter Anteil von 10 Gew.% PA12, hochfliessfähig, mit COOH- bzw. mit NH_2-Endgruppen mit Polyamid T bei erhöhter Formmassetemperatur von 320°C und mit erhöhter Verweilzeit im Extruder compoundiert. Auch für diese verschärften Herstellbedingungen sind die Schmelzbanden von Polyamid T und dem reduzierten Anteil an PA12 selbst nach dem dritten Aufschmelzzyklus praktisch unverändert vorhanden.

Beispiele 9 und 10

[0051] Unter denselben Bedingungen und auf demselben Extruder wie in den Beispielen 1 - 8 wurden auf Basis des teilkristallinen teilaromatischen Polyamids T Matrixkomponenten, mitenthaltend (analog Beispiel 4) aminterminiertes PA-12 von hoher Fliessfähigkeit, Amin und Hitzestabilisator hergestellt.

[0052] Zur vergleichenden Messung der Fliessfähigkeit wurden jeweils reines Polyamid T und die Blends aus den Versuchen 9 und 10 in einer Spritzgussmaschine aufgeschmolzen und bei 328°C Massetemperatur unter identischen Maschineneinstellungen in eine als lange Spirale in einer Ebene ausgebildete und auf 140°C gehaltenen Spritzgussform gespritzt. Dabei konnte die Schmelze, entsprechend ihrer Viskosität, unterschiedlich weit fliessen, bis sie erstarrte. Am erstarrten spiralförmigen Spritzgussteil konnte die erreichte Fliessweglänge direkt gemessen werden. Sie ist zugleich ein Mass für die Verarbeitbarkeit der Formmasse zu komplizierten Teilen.

[0053] Rezeptur und Ergebnisse sind in Tabelle 2 (auf der folgenden Seite) dargestellt.

Tabelle 2

Zusammensetzung (Gew.%)	Beispiel 9	Beispiel 10
Polyamid T	90	93
Polyamid 12 [1]	8	4
Fettamin C16 - C18	1	
Amin: R-NH $(CH_2)_3NH_2$ [2]		2
Irganox® 245	1	1
DSC	[3]	[3]
Fliessweglänge (Fliessspirale) mm	400 [4]	614 [4]

1) NH_2-Endgruppen: 110 µAeq./g , COOH-Endgruppen: 5 µAeq./g
2) Diamin mit R = C8 - C18 ; Duomeen® C, AKZO CHEMIE
3) Zwei Schmelzbanden im DSC deutlich sichtbar, für PolyamidT bei ca. 310°C und für PA-12 bei ca. 176° C.
4) Zum Vergleich: Reines Polyamid T hatte eine Fliessweglänge von 346 mm.

Beispiele 11 und 12

[0054] Auf einem Doppelwellenkneter wurden bei Massetemperaturen von 320 - 330° C Matrixmaterialien entsprechend den Versuchen 9 und 10 hergestellt und deren Fliessfähigkeit über MFR-Messung (nach DIN ISO 1133 auf einem Messgerät Typ MP-D der Fa. Göttfert mit einer Düse von 0.8 cm Länge und 0.21 cm Durchmesser) sowie die Dichte, femer die Kerbschlagzähigkeit und die Zugwerte an durch Spritzguss hergestellten Prüfkörpern bestimmt. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse sind in Tabelle 3 (auf der folgenden Seite) dargestellt.

Tabelle 3

Zusammensetzung	Anteile	Beispiel 11	Beispiel 12
Polyamid T	Gew.%	90	82
Armeen® HTD Fettamin C16 - C18	Gew.%	1	1
Polyamid 12	Gew.%	8	16
Irganox® 245	Gew.%	1	1
Analytik:	**Einheit**		
DSC	°C	176 / 308	176 / 307
rel. Visk. (0,5% in m-Kresol)	-	1.615	1.602
MFR (320°C / 5 kg)	g / 10 Min.	164.1	284.6
Dichte	g / cm³	1.168	1.152
Materialprüfung:	**Einheit**		
KSZ nach Charpy 23° C	kJ/m²	2.5	3.4
Zug-E-Modul trocken	N/mm²	3661	3566
Zug-E-Modul kond.	N/mm²	3612	3363
Reissfestigkeit trocken	N/mm²	54.7	48.6
Reissfestigkeit kond.	N/mm²	61.1	57.6
Bruchdehnung trocken	%	1.6	1.4
Bruchdehnung kond.	%	1.8	1.8
HDT B trocken	°C	237	220
HDT B kond.	°C	221	208

[0055] Es zeigte sich, dass durch Erhöhung des Gewichtsanteils an Polyamid12 (PA12 analog Beispiel 4) die Fliessfähigkeit und die Kerbschlagzähigkeit erhöht werden können, während sich die übrigen mechanischen Werte nur unbedeutend änderten.

Beispiel 13

[0056] Auf einem gleichläufigen Doppelwellenextruder, Typ KF 540 der Firma Berstorff, Hannover, mit einem Schnekkendurchmesser von 32 mm wurde Neodymiumpulver, Typ Magnequench® MQP.B der Firma Delco Remy, Anderson, USA, in eine nicht vorextrudierte Matrixmischung der Komponenten entsprechend den Beispielen 11 und 12 eingearbeitet. Zusammensetzungen und Maschinenparameter sind in Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4

Zusammensetzung	Gew.%
Polyamid T	15.60
Polyamid 12	0.20
Amin C16 - C18	0.05
Irganox® B 1171	0.10
Magnequench® MQP.B	84.00
Bedingungen	
Stickstoffebeschleierung	+
Drehzahl [UpM]	100
T Formmasse [° C]	280 - 310
T Düse, Soll [° C]	310
Dosierung	Matrixkomponenten und Metallpulver getrennt
Durchsatz [kg / h]	60

Beispiel 14 bis 17

[0057] In eine Matrix aus Beispiel 12 wurde auf dem Extruder analog Beispiel 13 Magnequench® MQP.B-Pulver unter schrittweiser Erhöhung der Konzentration von 83, 87, 88 resp. 89 Gew.-% eingearbeitet. Dabei wurde ähnlich wie bei Beispiel 13 vorgegangen, ergänzend aber, mit zunehmendem Füllgrad die Temperatur der Schmelze und der Düse bis auf 325° C angehoben.

[0058] Die Einarbeitung von Magnequench® MQP.B-Pulver in die vorbereitete Matrix war gut möglich. 89 Gew.-% Magnequench® Pulver erwiesen sich als die obere Zugabegrenze unter den Bedingungen dieser Beispiele.

Die Zusammensetzung der Formmasse kann Tabelle 5 und deren Eigenschaften können Tabelle 6 entnommen werden.

Tabelle 5

Zusammensetzung, Beispiel	14	15	16	17
Matrix, gemäss Beisp.12; (Gew-%)	17	13	12	11
Magnequench® MQP.B; (Gew.%)	83	87	88	89

Tabelle 6

Beispiel		14	15	16	17
Dichte	[g/cm³]	3.95	4.38	4.51	4.68
Biege-E-Modul	[N/mm²]	14500	17700	19000	20000
Zugfestigkeit	[N/mm²]	100	95	95	95
Bruchdehnung	[%]	1.4	0.9	0.8	0.7
Schlagzähigkeit	[kJ/m²]	13	14	12	12
Kerbschlagzähigkeit	[kJ/m²]	3	3	3	3
HDT.A	[° C]	180	200	210	220
Remanenz	[T]	0.37	0.43	0.46	0.49
Energieprodukt	[kJ/m³]	25	31	35	41

Die mech. Werte wurden im trockenen Zustand bestimmt.

Beispiel 18

[0059] Mit demselben Extruder wie in Beispiel 13 wurde eine thermoplastisch verarbeitbare Formmasse mit der Zusammensetzung entsprechend Tabelle 7 hergestellt.

Tabelle 7

Zusammensetzung	Gew.%
Polyamid T	10.66
Polyamid 12*	2.08
Glycerinmonostearat	0.13
Irganox® 245	0.13
Magnequench® MQP.B	87

* PA-12, leichtfliessend mit COOH- Kettenenden.

Das resultierende Produkt wurde in Beispiel 20 im Salznebeltest mitverwendet.

Beispiel 19

[0060] Granulat aus Beispiel 13 wurde bei einer Massetemperatur von 320°C und einer Formtemperatur von 140°C zu Flachstäben der Dimension 80 x 10 x 4 mm verspritzt. Die Angüsse wurden regranuliert und zu 10 und 30 Gew.-%

dem Basisgranulat zugemischt und diese Mischung erneut zu Flachstäben verspritzt. Ergänzend wurden die Stäbe je vollständig zerkleinert und so 1x, 2x und 3x zu Flachstäben der gegebenen Dimension verspritzt.

[0061] Messung der Remanenz und des Energieproduktes lassen dabei keinerlei Abfall der magnetischen Werte erkennen. Auch die Zähigkeit ändert sich dabei nur unwesentlich. Sie sinkt von 3,2 lediglich auf 2,7 kJ/m^2 für 3x vollständig regranuliertes Material ab.

Nur beim Modul und bei der Zugfestigkeit ist bei der 2. vollständigen Regranulierung ein geringer Abfall der Werte zu bemerken, weil die Metallteilchen beim mehrmaligen Umformen der Formmasse zerkleinert werden, insbesondere Plättchen kleineren Durchmessers entstehen.

Der Modul fällt insgesamt von 19000 auf 16600 N/mm^2 und die Zugfestigkeit von 97 auf 70 N/mm^2 ab.

Beispiel 20

Beständigkeit im Salznebeltest

[0062] 4 mm dicke Zugstäbe, ISO 527, Typ 2, wurden während 8 Stunden einem Salznebeltest, wie er in der Vornorm DIN 50021 beschrieben ist, unterworfen, und die Stäbe danach optisch auf Korrosionserscheinungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8

Formmasse (gemäss Versuch)	Beurteilung, Rostbildung
Nr. 13	z.T. leichte Rotfärbung
Nr. 15	z.T. leichte Rotfärbung
Nr. 18	Rotfärbung

[0063] Bei länger dauernder Behandlung im Salznebel verstärkt sich die Rostbildung mit Rotfärbung. Bis zu einer Behandlung von 48 h (Testende) ist sie bei den Formulierungen gemäss Beispiel 13 und Beispiel 15 geringer als bei der Formmasse gemäss Beispiel 18. Dies belegt ergänzend, dass die erfindungsgemässen thermoplastisch umformbaren Magnetwerkstoffe durch Verwendung von amino-endgruppenhaltigem, linearem Polyamid und Aminverbindungen, die zugleich hervorragende Gleitmittel sind, auch Umwelteinflüssen in erhöhtem Masse widerstehen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastisch verarbeitbaren Formmasse umfassend einen Schmelzezyklus in der, bezogen auf das Gesamtvolumen der Formmasse, mindestens 30 Vol. % einer in eine zweiphasigen Matrix eingelagerten dauermagnetischen oder magnetisierbaren Metallverbindung und/oder Metall-Legierung als Füllstoff in homogener Verteilung der Matrix voliegt, wobei die zweiphasige Matrix a) bereit gestellt wird, aus

   a1) 70 bis 99 Gew.% eines teilaromatischen Copolyamids mit einem Anteil an aliphatischen Dicarbonsäuren von unter 50 Mol % an den gesamten Säure-Monomeren und einem Schmelzpunkt von mehr als 280°C,
   a2) 1 bis 30 Gew.% eines aliphatischen Polyamids oder Copolyamids mit, im statistischen Mittel, mindestens 10 -CH_2-Gruppen pro -CONH-Gruppe, und
   a3) 0 - 10 Gew.-% an eigenschaftsrelevanten und/oder verarbeitungsbedingten Additiven, und

   wobei die Summe der Matrixkomponenten a1) bis a3) 100 Gew.% beträgt und Matrixmaterialien von guter Temperaturbeständigkeit verwendet werden und diese mit einem Magnetfüllstoff b) durchmischt werden.

2. Thermoplastisch verarbeitbare Formmasse bestehend aus einer zweiphasigen Matrix a) aus

   a1) 70 bis 97 Gew.% eines teilaromatischen Copolyamids mit einem Anteil an aliphatischen Dicarbonsäuren von unter 50 Mol % an den gesamten Säure-Monomeren und einem Schmelzpunkt von mehr als 280°C,

a2) 3 bis 30 Gew.% eines aliphatischen Polyamids oder Copolyamids mit, im statistischen Mittel, mindestens 10-CH_2-Gruppen pro-CONH-Gruppe, und
a3) 0 - 10 Gew.-% an eigenschaftsrelevanten und/oder verarbeitungsbedingten Additiven,
wobei die Summe der Matrixkomponenten a1) bis a3) 100 Gew.% beträgt, sowie
b) bezogen auf das Gesamtvolumen der Formmasse, mindestens 30 Vol.% mindestens einer in die Matrix eingelagerten dauermagnetischen oder magnetisierbaren Metallverbindung und/oder Metall-Legierung als Füllstoff in homogener Verteilung in der Matrix.

3. Formmasse gemäss Anspruch **2, dadurch gekennzeichnet, dass** die Matrix a) aus
80 bis 97 Gew.% teilaromatischem Copolyamid a1) und
20 bis 3 Gew.% aliphatischem Polyamid oder Copolyamid a2) besteht

4. Formmasse gemäss Anspruch 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet, dass das teilaromatische Copolyamid a1) einen Schmelzpunkt von mindestens 300°C hat.

5. Formmasse gemäss einem der Ansprüche **2, 3** oder **4,**
dadurch gekennzeichnet, dass das teilaromatische Copolyamid a1) aus 55 Mol % Hexamethylenterephthalamideinheiten und 45 Mol %
Hexamethylenadipamideinheiten besteht.

6. Formmasse gemäss einem der Ansprüche **2, 3, 4** oder **5,**
dadurch gekennzeichnet, dass das aliphatische Copolyamid a2) dimerisierte Fettsäure mit 36 bis 44 C-Atomen als Comonomeres mitenthält.

7. Formmasse gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche **2** bis **6, dadurch gekennzeichnet, dass** das aliphatische Polyamid oder Copolyamid a2) Amino-Endgruppen im Überschuss besitzt.

8. Formmasse gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche **2** bis **7,**
dadurch gekennzeichnet, dass das aliphatische Polyamid oder Copolyamid a2) mehrheitlich Amino-Endgruppen der Form -NH_2 oder -NHR' aufweist, in denen R' ein Alkyl-Rest oder Cyclohexyl-Rest oder die Aminogruppe Bestandteil eines cycloaliphatischen Restes ist.

9. Formmasse gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche **2** bis **8, dadurch gekennzeichnet, dass** das aliphatische Polyamid oder Copolyamid a2) 50 bis 200 µAeq./g Amino-Endgruppen besitzt.

10. Formmasse gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche **2** bis **9, dadurch gekennzeichnet, dass** Additiv a3) mindestens ein Alkylamin ist.

11. Formmasse gemäss Anspruch **10, dadurch gekennzeichnet, dass** das Alkylamin a3) ein Amin der Formel I ist, in welcher n 1 bis 3 beträgt und R ein Alkylrest mit 12 bis 44 C-Atomen ist, der Heteroatome enthalten kann:

$$R\text{-}(HN\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}NH_2 \qquad (I)$$

12. Formmasse gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, **2** bis **11, dadurch gekennzeichnet, dass** die Metallverbindung oder Metall-Legierung b) in einem Volumenanteil von mindestens 45 % enthalten ist.

13. Formmasse gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche **2** bis **12, dadurch gekennzeichnet, dass** die Metallverbindung oder Metall-Legierung b) in einem Volumenanteil von mindestens 55 % enthalten ist.

14. Verfahren gemäss Anspruch **1**, **dadurch gekennzeichnet, dass** man, bezogen auf das Gesamtvolumen der Formmasse, mindestens 30 Vol.% mindestens einer dauermagnetischen oder magnetisierbaren Metallverbindung und/oder Metall-Legierung als Magnetfüllstoff über einen Schmelzemischprozess homogen in der Matrix verteilt.

15. Verfahren gemäss Anspruch **14, dadurch gekennzeichnet, dass** man jeweils in an sich bekannter Weise die Mischung der Matrixkomponenten und der Additive unter inertgas aufschmilzt, homogen mischt und nachfolgend

die Metallverbindung und/oder Metall-Legierung zugibt und homogen einmischt und die Schmelze anschliessend austrägt, kühlt, zerkleinert und trocknet.

16. Verfahren gemäss Anspruch **14** oder **15, dadurch gekennzeichnet, dass** gecoatete Metallverbindungen und/oder Metall-Legierungen verwendet werden.

17. Verwendung der thermoplastisch verarbeitbaren Formmasse gemäss Anspruch **2** zur Herstellung von Formteilen durch thermoplastisches Umformen.

Claims

1. Method for production of a thermoplastically processible moulding substance including a melt cycle with at least 30 vol.-%, relative to the total volume of the moulding substance, of at least one permanently magnetised or magnetisable metal compound embedded in a two-phase matrix and/or metal alloy as filler material in homogenous distribution in the matrix, and the two-phase matrix a) is made available of

a1) 70 to 99 weight-% of a partially aromatic copolyamide with a proportion of aliphatic dicarboxylic acids of less than 50 Mol-% in the total acid monomer and a melting point above 280°C;

a2) 1 to 30 weight-% of an aliphatic polyamide or copolyamide with, in a statistical average, at least 10 -CH_2- groups per -CONH-group; and

a3) 0 to 10 weight-% of additives relevant to characteristics and/or processing; and
the sum of the matrix components a1) to a3) is 100 weight-%, and

matrix materials of good temperature resistance are used and mixed through with a magnetic filler material b).

2. Thermoplastically processible moulding substance comprising
a two-phase matrix a) of

a1) between 70 and 97 weight-% of a partially aromatic copolyamide with a proportion of aliphatic dicarboxyl acids of below 50 Mol-% of the entire acid monomers and a melting point above 280°C;
a2) between 3 and 30 weight-% of an aliphatic polyamide or copolyamide with, in a statistical average, at least 10 -CH_2-groups per -CONH-group; and
a3) between 0 and 10 weight-% of characteristically relevant and/or processing additives; and
the sum of the matrix components a1) to a3) equals 100 weight-%; and
b) relative to the total volume of the moulding substance at least 30 vol.-% of at least one permanently magnetic or magnetisable metal compound embedded in the matrix and/or metal alloy as filler material in homogenous distribution in the matrix.

3. Moulding substance according to Claim 2, **characterised in that** the matrix a) is composed of
between 80 and 97 weight-% of partially aromatic copolyamide a1) and
between 20 and 30 weight-% aliphatic polyamide or copolyamide a2).

4. Moulding substance according to Claim 2 or 3, **characterised in that** the partially aromatic copolyamide a1) has a melting point of at least 300°C.

5. Moulding substance according to one of Claims 2, 3 or 4, **characterised in that** the partially aromatic copolyamide a1) is composed of 55 Mol-% hexamethylenterephtalamide units and 45 Mol-% hexamethyleneadipamide units.

6. Moulding substance according to one of Claims 2, 3, 4 or 5, **characterised in that** the aliphatic copolyamide a2) also includes dimerised fatty acid with between 36 and 44 C-atoms as comonomers.

7. Moulding substance according to one of Claims 2 to 6, **characterised in that** the aliphatic polyamide or copolyamide a2) includes amino end group in surplus.

8. Moulding substance according to one of the above Claims 2 to 7, **characterised in that** the aliphatic polyamide

or copolyamide a2) has a majority of amino end groups of type-NH_2 or -NHR', where R' is an alkyl residue or cyclohexyl residue or the amino group is part of a cycloaliphatic residue.

9. Moulding substance according to one of the above Claims 2 to 8, **characterised in that** the aliphatic polyamide or copolyamide a2) has between 50 and 200 μAeq./g amino end groups.

10. Moulding substance according to one of the above Claims 2 to 9, **characterised in that** additive a3) is at least an alkylamin.

11. Moulding substance according to Claim 10, **characterised in that** the alkylamin a3) is an amin of formula 1 where n = 1 to 3 and R is an alkyl residue with between 12 and 44 C-atoms, which can contain heteroatoms:

$$R\text{-}(HN\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}NH_2 \qquad (I)$$

12. Moulding substance according to one of the above Claims 2 to 11, **characterised in that** the metal compound or metal alloy b) is contained in a volume proportion of at least 45%.

13. Moulding substance according to one of the above Claims 2 to 12, **characterised in that** the metal compound or metal alloy b) is contained in a volume proportion of at least 55%.

14. Method according to Claim 1, **characterised in that**, relative to the total volume of the moulding substance, at least 30 vol.-% of at least one permanently magnetic or magnetisible metal compound and/or metal alloy is as magnet filler material homogenously distributed in the matrix via a melt mixing process.

15. Method according to Claim 14, **characterised in that** in a conventional manner the mixture of the matrix components and the additives is melted under inert gas, homogenously mixed, and subsequently the metal compound and/or metal alloy is added and homogenously mixed in, and the melt is subsequently released, cooled, reduced and dried.

16. Method according to Claims 14 or 15, **characterised in that** coated metal compounds and/or metal alloys are used.

17. Use of thermoplastically processible moulding substance according to Claim 2 in the production of moulded parts by thermoplastic reshaping.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une matière à mouler façonnable par procédé thermoplastique et comprenant un cycle de fusion dans lequel, sur la base du volume total de la matière à mouler, au moins 30 % en volume d'au moins un composé métallique et/ou un alliage métallique à aimantation permanente ou aimantable incorporé dans une matrice à deux phases, en tant que matière de charge, se présentent finement divisées et réparties de façon homogène, où la matrice à deux phases a) mise à disposition se compose de :

a1) 70 à 99 % en masse d'un copolyamide partiellement aromatique présentant une fraction d'acides dicarboxyliques aliphatiques inférieure à 50 % en mole du total des monomères acides et un point de fusion supérieur à 280 °C et de
a2) 1 à 30 % en masse d'un polyamide ou d'un copolyamide aliphatique présentant, selon une moyenne statique, au moins 10 groupes CH_2 par groupe CONH, et de
a3) 0 à 10 % en masse d'additifs appropriés pour leurs propriétés et/ou conditionnés par leur traitement,

la somme des composants de la matrice a1) à a3) étant égale à 100 % en masse, et les matériaux de matrice pouvant être utilisés pour leur bonne résistance à la température et étant mélangés avec une matière de charge magnétique (b).

2. Matière à mouler façonnable par un procédé thermoplastique composée d'une matrice à deux phases a) comportant :

a1) 70 à 97 % en masse d'un copolyamide partiellement aromatique présentant une fraction d'acides dicarboxyliques aliphatiques inférieure à 50 % en mole, sur la base du total des monomères acides, et un point de fusion supérieur à 280 °C, et
a2) 3 à 30 % en masse d'un polyamide ou d'un copolyamide aliphatique présentant, selon une moyenne statique, au moins 10 groupes CH_2 par groupe CONH, et
a3) 0 à 10 % en masse d'additifs appropriés pour leurs propriétés et/ou conditionnés par leur traitement,
la somme des composants de la matrice a1) à a3) étant égale à 100 % en masse, et
b) sur la base du volume total de la matière à mouler, au moins 30 % en volume d'au moins un composé métallique et/ou un alliage métallique à aimantation permanente ou aimantable incorporé dans la matrice en tant que matière de charge répartie uniformément dans la matrice.

3. Matière à mouler selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** la matrice a) se compose de 80 à 97 % en masse de copolyamide partiellement aromatique a1) et de 20 à 3 % en masse de polyamide ou copolyamide aliphatique a2).

4. Matière à mouler selon la revendication 2 ou 3, **caractérisée en ce que** le copolyamide partiellement aromatique a1) présente un point de fusion au moins égal à 300 °C.

5. Matière à mouler selon la revendication 2, 3 ou 4, **caractérisée en ce que** le copolyamide partiellement aromatique a1) se compose de 55 % en mole de motifs hexaméthylène-téréphtalamide et de 45 % en mole de motifs hexaméthylène-adipamide.

6. Matière à mouler selon la revendication 2, 3, 4 ou 5, **caractérisée en ce que** le copolyamide aliphatique a2) contient en tant que comonomère des acides gras dimérisés comportant 36 à 44 atomes de C.

7. Matière à mouler selon l'une des revendications 2 à 6 précédentes, **caractérisée en ce que** le polyamide ou le copolyamide aliphatique a2) possède un excès de groupes terminaux amino.

8. Matière à mouler selon l'une des revendications 2 à 7 précédentes, **caractérisée en ce que** le polyamide ou le copolyamide aliphatique a2) présente majoritairement des groupes terminaux amino de forme $-NH_2$ ou -NHR', dans lesquels R' représente un radical alkyle ou un radical cyclohexyle, ou le groupe amino est un composant d'un radical cycloaliphatique.

9. Matière à mouler selon l'une des revendications 2 à 8 précédentes, **caractérisée en ce que** le polyamide ou le copolyamide aliphatique a2) possède 50 à 200 µAeq./g de groupes terminaux amino.

10. Matière à mouler selon l'une des revendications 2 à 9 précédentes, **caractérisée en ce que** l'additif a3) est au moins une alkylamine.

11. Matière à mouler selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** l'alkylamine a3) est une amine de formule I dans laquelle n vaut 1 à 3 et R est un radical alkyle comportant 12 à 44 atomes de C, pouvant contenir des hétéroatomes,

$$R\text{-}(HN\text{-}CH_2CH_2CH_2)_n\text{-}NH_2 \qquad (I).$$

12. Matière à mouler selon l'une des revendications 2 à 11 précédentes, **caractérisée en ce que** le composé métallique ou l'alliage métallique b) est présent dans une proportion en volume au moins égale à 45 %.

13. Matière à mouler selon l'une des revendications 2 à 12 précédentes, **caractérisée en ce que** le composé métallique ou l'alliage métallique b) est présent dans une proportion en volume au moins égale à 55 %.

14. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on répartit de façon homogène dans la matrice, sur la base du volume total de la matière à mouler, au moins 30 % en volume d'au moins un composé métallique et/ou un alliage métallique à aimantation permanente ou aimantable en tant que matériau de charge magnétique, via un procédé de mélange par fusion.

15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** l'on fond, de façon connue en soi, le mélange des composants de matrice et des additifs sous un gaz inerte, que l'on mélange de façon homogène et que l'on ajoute ensuite le composé métallique et/ou l'alliage métallique, que l'on mélange par incorporation homogène, que l'on décharge ensuite la masse fondue, qu'on la refroidit, qu'on la broie et qu'on la sèche.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, **caractérisé en ce que** l'on utilise des composés métalliques et/ou des alliages métalliques enrobés.

17. Utilisation de la matière à mouler façonnable par procédé thermoplastique selon la revendication 2 pour fabriquer des pièces moulées par déformation thermoplastique.