



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 09 862 T2 2007.01.04**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 227 131 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 09 862.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 290 018.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **07.01.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.07.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.01.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08L 77/00 (2006.01)**  
**A63C 5/00 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:  
**0101114            26.01.2001        FR**

(73) Patentinhaber:  
**ARKEMA, Puteaux, FR**

(74) Vertreter:  
**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:  
**Montanari, Thibaut, 27300 Bernay, FR; Recoquille,  
Christelle, 27550 Nassandres, FR**

(54) Bezeichnung: **Transparente, Polyamid enthaltende Zusammensetzung**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

[Technisches Gebiet]

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine transparente Zusammensetzung auf Basis von Polyamid. Die vorliegende Erfindung betrifft auch aus dieser Zusammensetzung erhaltene Gegenstände. Polyamide sind Polymere, die wegen ihrer zahlreichen Eigenschaften breite Anwendung finden. Polyamide weisen nämlich bestimmte oder alle der nachfolgend aufgeführten Eigenschaften auf: Transparenz, Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit und/oder Druckfestigkeit, hohe Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen, wie Kälte, Wärme, chemischen Agentien und Strahlung, insbesondere UV-Strahlung. So sind auf Polyamiden basierende Gegenstände in Erscheinung getreten, wie beispielsweise Brillenrahmen, verschiedene Gehäuse, Ausstattungsteile für Autos, chirurgisches Material, Verpackungen, Sportartikel und Skis, insbesondere Skioberseiten. Diese Gegenstände müssen meistens verschiedene Schriftzüge tragen, beispielsweise im Fall einer Verpackung aus Polyamid die Merkmale des verkauften Produkts.

**[0002]** Ein Beispiel für ein Produkt, das dekoriert werden muß, ist ein Ski, insbesondere die Oberseite. Es ist natürlich versucht worden, die Polyamide nach den gewöhnlich verwendeten Techniken und insbesondere durch Sublimation zu dekorieren. Bei dieser Technik, die als Dekoration durch Sublimation oder Wärmetransfer bekannt ist, wird der zu dekorierende Gegenstand bei einer Temperatur zwischen 80 und 220°C mit einer Pigmentschicht bedeckt und die Anordnung auf eine gegebene Temperatur erhitzt. Die Pigmente werden als sublimierbar bezeichnet, aber diese Technik ist mit Pigmenten effizient, die in die Struktur des Polymers einwandern können. In der Tat versteht der Fachmann diesen Begriff "Dekoration durch Sublimation", ohne daß hier näher darauf eingegangen werden muß. Die Temperatur, auf die ein zu dekorierender Gegenstand gebracht wird, muß hoch genug sein, um die Sublimation oder den Wärmetransfer der Pigmente herbeizuführen, welche dann durch Diffusion in die Struktur des Polymers eindringen können, wenn dieses eine entsprechende Morphologie aufweist. Das Polymer muß natürlich auch der bei der Dekoration durch Sublimation verwendeten Temperatur widerstehen können.

[Stand der Technik und technisches Problem]

**[0003]** Die Polyamide des Standes der Technik besitzen nicht immer die für die Dekoration durch Sublimation geforderten Eigenschaften. Wenn das Polymer kristallin oder teilkristallin ist, widersteht es hohen Temperaturen und den oft scharfen Bedingungen der Durchführung der Dekoration durch Sublimation, die mit diesem Polyamid verwendet werden können. Kristalline oder teilkristalline Polyamide sind jedoch nicht transparent und wegen ihrer Opazität für eine Anwendung, bei der Transparenz gewünscht ist, ungeeignet. Wenn das Polyamid amorph ist, ist es daher transparent und kann aus diesem Grund für Anwendungen geeignet sein, bei denen diese Eigenschaft der Transparenz gewünscht ist. Wenn die für die Sublimation verwendete Temperatur unter der Glasübergangstemperatur liegt, hat das Polyamid jedoch keine ausreichend ungeordnete Struktur, und die sublimierbaren Pigmente diffundieren nur schwer in die Polyamidmasse ein. Die erhaltene Farbe ist blaß und somit für die Vermarktung ungeeignet. Wenn die für die Sublimation verwendete Temperatur über der Glasübergangstemperatur liegt, verformt sich das Polyamid stark und ist daher für die Verwendung, für die es normalerweise vorgesehen ist, ungeeignet.

**[0004]** In den Patentschriften FR-A-2 575 756 und FR-A-2 606 416 werden amorphe Polyamidzusammensetzungen auf Basis von BACM (Bis(4-aminocyclohexyl)methan), BAMCM (Bis(3-methyl-4-aminocyclohexyl)methan) oder anderen cycloaliphatischen Diaminen, Iso- oder Terephthalsäure und anderen Polyamiden beschrieben. Diese Polyamide besitzen Transparenzeigenschaften und sind zur Verwendung für die Herstellung von Formkörpern geeignet. In diesem Dokument wird eine Formgebungstemperatur angegeben, die bis zu 310°C betragen kann.

**[0005]** In den Patentschriften JP-60-215053 und 60-215054 werden Legierungen beschrieben und beansprucht, die zum einen ein transparentes Polyamid und zum anderen ein kristallines Polyamid enthalten. Das transparente Polyamid besteht aus aliphatischen Einheiten als wesentlicher Monomerkomponente, die unter Lauryllactam, 12-Aminododecansäure und 11-Aminoundecansäure ausgewählt sind, und cyclischen Einheiten. Die für diese transparenten Polyamide aufgeführten Beispiele enthalten als cyclische Einheiten das cycloaliphatische Diamin Bis(4-aminocyclohexyl)methan und die aromatische Disäure Isophthalsäure. Das kristalline Polyamid besteht aus Polyamid-12 und/oder -11 oder aus Copolyamid mit einer 12- und/oder 11-Einheit als wesentlichem Monomer.

**[0006]** In der FR-A-2 021 910 werden Polyamidzusammensetzungen beschrieben, die 40 bis 99 Gew.-% ei-

nes amorphen Polyamids auf Basis von aromatischen Säuren und 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin und 60 bis 1 Gew.-% eines aliphatischen Polyamids enthalten. Die erhaltenen Gegenstände sind transparent, haben eine gute Steifigkeit und sind schlagzäh und wasserbeständig. Die Polyamide werden zur Herstellung von Hohlkörpern, wie Flaschen, durch Abformen verwendet. Hierbei arbeitet man bei herkömmlichen Temperaturen.

**[0007]** In der US-A-4 404 317 werden Polyamidzusammensetzungen wie 6,I/6,T/BACM,I/BACM,T beschrieben, die zur Herstellung von Gegenständen geeignete Eigenschaften aufweisen. Diese Polyamide werden durch Mischen bei einer Temperatur zwischen 270 und 300°C erhalten. Gemäß diesem Dokument sind die Mischungen lösungsmittelbeständig und wärmostabil und behalten unter feuchten Bedingungen ihre mechanischen Eigenschaften. In der US-A-4 404 317 werden die Mischbedingungen, wie die Temperatur, für verschiedene Polyamide beschrieben; insbesondere wird empfohlen, wegen des Abbaus des kristallinen Polyamids sowie des amorphen Polyamids eine Temperatur von 300°C nicht zu überschreiten. Es ist auch bekannt, daß kristalline Polyamide (einschließlich PA-12 oder PA-6,12) sowohl für den Spritzguß als auch für die Extrusion eine Abbautemperatur von etwa 270°C aufweisen. Diese Temperatur kann sehr kurzfristig oder in Gegenwart eines Stabilisators auf eine Temperatur von ungefähr 300°C erhöht werden.

**[0008]** In der EP 628602 werden Mischungen von amorphem Polyamid und teilkristallinem Polyamid beschrieben. Die Beispiele wurden auf einem Werner-30-Doppelschneckenextruder mit einem Mischprofil bei einer Substanztemperatur von 330 bis 340°C ausgehend von teilkristallinem Polyamid PA-11 mit einer inhärenten Viskosität von 1,38 dl/g und amorphem teilaromatischem Polyamid PA-12/BMACM, T/BMACM,I hergestellt. Letzteres wird durch Polykondensation in der Schmelze aus Bis(3-methyl-4-aminocyclohexyl)methan (BMACM), Lauryllactam (L12) und Iso- und Terephthalsäure (IA und TA) in einem Molverhältnis von 1/1/0,3/0,7 hergestellt. Dieses amorphe Polyamid weist eine Glasübergangstemperatur von 170°C und eine inhärente Viskosität von 1,05 dl/g auf. Die am Ausgang der Düse des Werner-Extruders erhaltenen Mischungen werden in Form von Stäben in einen mit kaltem Wasser gefüllten Behälter abgekühlt, zu Granulat geschnitten und zur Entfernung der Feuchtigkeit unter Vakuum 12 Stunden auf 80°C erhitzt.

**[0009]** Im Stand der Technik sind teilkristalline Polyamide, amorphe Polyamide oder auch Mischungen davon beschrieben worden. Teilkristalline Polyamide und amorphe Polyamide eignen sich nicht für Gegenstände, die durch Sublimation dekoriert werden müssen. Was die Mischungen von teilkristallinen Polyamiden und amorphem Polyamid angeht, so enthält das amorphe Polyamid immer aromatische Einheiten, im allgemeinen Iso-phthalsäure oder Terephthalsäure, was die Verwendung von hohen Temperaturen für deren Vermischung bedingt, was zu einem Abbaurisiko und zu Kosten führt, die umso höher sind, je höher die Temperatur ist. Darüber hinaus haben diese Polyamide mit aromatischen Einheiten einen hohen Biegemodul und sind somit steif und schwierig zu verwenden, beispielsweise zum Aufbringen auf einen Ski bei der Herstellung des Skis.

**[0010]** Es wurde nun eine transparente Zusammensetzung auf Basis von Polyamid gefunden, die im wesentlichen aus einer Mischung von aliphatischem Polyamid und einem Polyamid mit cycloaliphatischen Einheiten, aber keinen aromatischen Einheiten besteht.

#### [Kurze Darstellung der Erfindung]

**[0011]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine transparente Zusammensetzung, enthaltend, bezogen auf das Gewicht, wobei sich die Summe auf 100% beläuft:

- 5 bis 40% eines amorphen Polyamids (B), das cycloaliphatische Einheiten, aber keine aromatischen Einheiten enthält und sich aus der Kondensation von:
  - entweder mindestens einem unter cycloaliphatischen Diaminen und aliphatischen Diaminen ausgewählten Diamin und mindestens einer unter cycloaliphatischen Disäuren und aliphatischen Disäuren ausgewählten Disäure, wobei mindestens eine der Diamin- oder Disäure-Einheiten cycloaliphatisch ist,
  - oder einer cycloaliphatischen alpha, omega-Aminocarbonsäure
  - oder einer Kombination dieser beiden Möglichkeiten
  - und gegebenenfalls mindestens einem unter alpha, omega-Aminocarbonsäuren oder den möglichen entsprechenden Lactamen, aliphatischen Disäuren und aliphatischen Diaminen ausgewählten Monomer ergibt,
- 0 bis 40% eines unter Copolymeren mit Polyamidblöcken und Polyetherblöcken und Copolyamiden ausgewählten flexiblen Polyamids (C),
- 0 bis 20% eines Verträglichkeitsvermittlers (D) für (A) und (B),
- 0 bis 40% eines flexiblen Modifizierungsmittels (M),
- mit der Maßgabe, daß (C) + (D) + (M) zwischen 0 und 50% liegt,

- Rest auf 100% teilkristallines Polyamid (A).

**[0012]** Der Begriff "transparent" entspricht einem bei 560 nm und für eine Dicke von 2 mm gemessenen Nicht-durchlässigkeitskoeffizienten größer gleich 50%. Er beträgt vorzugsweise  $\geq 80\%$ .

**[0013]** Der in der vorliegenden Beschreibung verwendete Begriff "Polyamid" deckt auch Copolyamide ab, die dritte Monomere in einem Anteil enthalten können, der die wesentlichen Qualitäten der Polyamide nicht beeinträchtigt.

**[0014]** Der Begriff "teilkristallin" deckt (Co)polyamide ab, die sowohl eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  als auch eine Schmelztemperatur  $T_f$  aufweisen.

**[0015]** Der Begriff "amorph" deckt Polyamide ab, die in den flüssigen oder schmelzflüssigen Zustand übergehen und somit oberhalb ihrer  $T_g$  verwendet werden können. Diese Polymere haben a priori keine  $T_f$  im DSC. Sie können zwar eine haben, aber dann ist ihre Intensität vernachlässigbar und beeinträchtigt den im wesentlichen amorphen Charakter des Polymers nicht.

**[0016]** Die erfindungsgemäßen Definitionen entsprechen den in der Technik allgemein anerkannten. Vorteilhafterweise sei auf die Veröffentlichung "ENPLAs, Booklet on Engineering Plastics", Abschnitt 2.1, S. 12–13, Ausgabe 1991, veröffentlicht von "The Japan Engineering Association", verwiesen.

**[0017]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist zahlreiche Vorteile auf: Sie ist teilkristallin wie das Polyamid (A), d.h. sie kann durch Sublimation dekoriert werden. Die kristallinen Strukturen sind klein genug, daß die Zusammensetzung transparent wird.

**[0018]** Sie ist nicht zu steif wie die halbaromatischen Polyamide des Standes der Technik. Ihr Biegemodul kann zwischen 1400 und 600 MPa liegen, wobei die Messung an einer 15 Tage bei 23°C und 50% RF (relativer Feuchtigkeit) konditionierten Probe durchgeführt wird. PA 11 hat nämlich ein Biegemodul von 1000 MPa, das im Vergleich mit einem steifen Polyamid mit einem Biegemodul von 2000 MPa und einem flexiblen Polyamid mit einem Biegemodul von 500 MPa als durchschnittlich erachtet wird.

**[0019]** Sie ist duktil, hat eine gute Schlagzähigkeit und eine gute Rissfestigkeit sowie eine gute Abriebfestigkeit. Ein Gegenstand wie eine Folie eignet sich gut für verschiedene Formgebungsoperationen (Kaltformgebung, Ziehen), die zum Erhalt eines Endprodukts wie eines Skis erforderlich sein können.

**[0020]** Außerdem weist sie eine geringe Feuchtigkeitsempfindlichkeit auf, im wesentlichen insofern, als für (A) die verwendeten Monomere mindestens 9 Kohlenstoffatome enthalten, beispielsweise: PA11, PA12, PA10.12, coPA10/9.12. Dank des teilkristallinen Charakters von (A) hat sie eine gute chemische Beständigkeit und eine gute Spannungsrißbeständigkeit sowie eine gute Alterungsbeständigkeit.

**[0021]** Sie ist leicht herzustellen, da die Temperatur, ab der sich ein transparentes Material bildet, so niedrig ist, daß sie der üblichen Compoundierungstemperatur (Mischen in schmelzflüssigem Zustand in einem Extruder oder einem Mischer) von (A) sehr nahe kommt und sogar damit identisch ist oder gar darüber liegt. Diese Temperatur liegt in der Regel bei ungefähr 270°C. Diese Temperatur ist umso niedriger, je größer die Menge von (D) ist. Im Stand der Technik müssen das aliphatische Polyamid und das teilaromatische Polyamid bei Temperaturen um 310°C oder 340°C compoundiert werden. Der Vorteil dieser niedrigeren Temperatur besteht darin, daß dieses neue Material unter den üblichen Compoundierungsbedingungen hergestellt werden kann, kein Abbau auftritt, die Zusammensetzung nicht vergilbt, keine oder wenige neuralgische Punkte oder Gele vorliegen und die Zusammensetzung leichter recycelbar ist (sie kann leichter einer neuen Verwendung unterworfen werden).

**[0022]** Sie wird sehr leicht verwendet, in der Regel durch Extrusion. Die Eigenschaften des schmelzflüssigen Materials sind adäquat (ausreichende Viskosität) und stabil (keine Fluktuation bei der Herstellung des Gegenstands), es gibt keine Dämpfe oder Abscheidungen im Gegensatz zu bestimmten transparenten Polyamidzusammensetzungen des Standes der Technik.

**[0023]** Die Erfindung betrifft auch Gegenstände aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wie Platten, Filme, Folien, Rohre und Profile, wobei diese Gegenstände durch Spritzguss erhalten werden, und insbesondere Filme und Folien, die dann auf Skier aufgeklebt werden.

**[0024]** Die Erfindung betrifft auch die obigen Gegenstände, die dekoriert sind, beispielsweise durch Sublimation, und mit einer transparenten Schutzschicht aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bedeckt sind.

[Nähere Beschreibung der Erfindung]

**[0025]** Was das teilkristalline Polyamid (A) angeht, so seien genannt: (i) aliphatische Polyamide, bei denen es sich um die Produkte der Kondensation einer aliphatischen alpha, omega-Aminocarbonsäure, eines Lactams oder die Produkte der Kondensation eines aliphatischen Diamins und einer aliphatischen Disäure handelt, und (ii) andere Polyamide, vorausgesetzt, daß sie teilkristallin sind. Bevorzugt sind von diesen anderen teilkristallinen Polyamiden diejenigen mit kristallinen Strukturen, die so klein sind, daß sie Transparenz nahekommen; als Beispiel sei PA PACM-12 aufgeführt, wobei PACM für para-Aminodicyclohexylmethan und 12 für die C-12-Disäure steht.

**[0026]** Als Beispiele für aliphatische alpha, omega-Aminocarbonsäuren seien Aminocaprinsäure, 7-Aminoheptansäure, 11-Aminoundecansäure und 12-Aminododecansäure genannt. Als Beispiele für Lactame seien Caprolactam, Oenantholactam und Lauryllactam genannt. Als Beispiele für aliphatische Diamine seien Hexamethyldiamin, Dodecamethyldiamin und Trimethylhexamethyldiamin genannt. Als Beispiele für aliphatische Disäuren seien Adipinsäure, Azelainsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure genannt.

**[0027]** Von den aliphatischen Polyamiden seien beispielhaft und nicht einschränkend die folgenden Polyamide genannt: Polycaprolactam (PA-6); Polyundecanamid (PA-11); Polylauryllactam (PA-12); Polybutylenadipamid (PA-4,6); Polyhexamethylenadipamid (PA-6,6); Polyhexamethylenazelamid (PA-6,9); Polyhexamethylen-sebazamid (PA-6,10); Polyhexamethylen-dodecanamid (PA-6,12); Polydecamethylen-dodecanamid (PA-10,12); Polydecamethylen-sebazanamid (PA-10,10) und Polydodecamethylen-dodecanamid (PA-12,12).

**[0028]** Vorteilhafterweise stammt (A) aus der Kondensation eines Lactams mit mindestens 9 Kohlenstoffatomen, einer alpha, omega-Aminocarbonsäure mit mindestens 9 Kohlenstoffatomen oder einem solchen Diamin und einer solchen Disäure, daß das Diamin oder die Disäure mindestens 9 Kohlenstoffatome enthalten. Vorteilhafterweise handelt es sich bei (A) um PA-11 und PA-12 und vorzugsweise um PA-12. Es fällt auch in den Schutzbereich der Erfindung, daß (A) eine Mischung von aliphatischen Polyamiden ist.

**[0029]** Gemäß einer weiteren vorteilhaften Form ist (A) ein ausbalanciertes Polyamid. Die Bezeichnungen der Polyamide gemäß ihren Endgruppen sind unten aufgezählt.

**[0030]** Die Polyamide können gemäß ihrem Herstellungsverfahren und/oder dem verwendeten Kettenabbruchmittel einen Überschuß an Säure- oder Aminendgruppen oder auch einen Teil von Alkylgruppen oder anderen Endgruppen, beispielsweise Aryl oder eine beliebige andere Funktion, die sich aus der Struktur des verwendeten Kettenabbruchmittels ableitet, aufweisen. Der Überschuß an Säureendgruppen stammt aus einem Disäure-Kettenabbruchmittel. Der Überschuß an Aminendgruppen stammt aus einem Diamin-Kettenabbruchmittel. Ein primäres Amin als Kettenabbruchmittel führt zu einer Polyamidkette mit einer Alkylendgruppe und einer Aminendgruppe.

**[0031]** Als Polyamid mit zwei Aminendgruppen PAdiNH<sub>2</sub> wird hier ein Polyamid bezeichnet, das den folgenden Kriterien entspricht:

- \* es weist eine bestimmte Menge von Ketten, die auf beiden Seiten eine Aminendgruppe (NH<sub>2</sub>) aufweisen
- \* die Menge der auf beiden Seiten eine Aminendgruppe (NH<sub>2</sub>) enthaltenden Ketten ist größer als die Menge der Ketten mit zwei Säureendgruppen (sofern vorhanden)
- \* die Amingruppenkonzentration ist insgesamt größer als die Säuregruppenkonzentration
- \* ein PAdiNH<sub>2</sub> wird durch Zusatz eines Diamins als Kettenabbruchmittel oder im Fall von Polyamiden auf Basis von Diamin und Disäure, wie beispielsweise PA-6,6, durch Zusatz von mehr Diamin-Comonomer als Disäure-Comonomer erhalten.

**[0032]** Die Polyamide werden der Einfachheit halber auch als PA-Diamin oder PAdiNH<sub>2</sub> bezeichnet.

**[0033]** Aus den entgegengesetzten Gründen wird ein Polyamid als Polyamid mit zwei Säureendgruppen bezeichnet.

**[0034]** Ein Polyamid ist ausbalanciert, wenn

- \* kein Kettenabbruchmittel bzw. kein Überschuß eines der Comonomere zugegeben worden ist

\* wenn die Amin- und Säurekonzentration im wesentlichen äquivalent ist.

**[0035]** Zur Bestimmung der Beschaffenheit der Endgruppen eines Polyamids und des Prozentanteils an Ketten mit diesen Endgruppen kann man sich bekannter Methoden zur Bestimmung der Molmassen bedienen, wie beispielsweise der SEC (Größenausschlußchromatographie) und der Methoden zur quantitativen Bestimmung von Amin- und Säurefunktionen. In der vorliegenden Anmeldung bezeichnet der Begriff SEC die Messung der Molmassen von Polymeren mittels Größenausschlußchromatographie.

**[0036]** Diese Technik und insbesondere ihre Anwendung auf Polyamide und Polyetherblockpolyamide wird in "Journal of Liquid Chromatography, 11(16), 3305–3319 (1988)", beschrieben. Was die Bestimmung der Endgruppen, beispielsweise für PA-6, angeht, so löst man die Probe in einer Lösung von Phenol in Methanol und titriert die Amine mit einer Lösung von para-Toluolsulfonsäure in Methanol. Für die Säureendgruppen, wiederum für PA-6, löst man die Probe in Benzylalkohol und titriert die Säurefunktionen mit einer Lösung von Kaliumhydroxid in Benzylalkohol.

**[0037]** Was das amorphe Polyamid mit einer cycloaliphatischen Einheit (B) angeht, so können die cycloaliphatischen Diamine Isomere von Bis (4-aminocyclohexyl)methan (BACM), Bis(3-methyl-4-aminocyclohexyl)methan (BMACM) und 2,2-Bis(3-methyl-4-aminocyclohexyl)propan (BMACP) und para-Aminodicyclohexylmethan (PACM) sein. Andere Diamine, die häufig verwendet werden, können Isophorondiamin (IPDA) und 2,6-Bis(aminomethyl)norbornan (BAMN) sein. Die aliphatischen Disäuren sind weiter oben erwähnt worden. Als Beispiel sei PA-IPDA,12 aufgeführt, das sich aus der Kondensation von Isophorondiamin mit Dodecandicarbonsäure ergibt. Das amorphe Polyamid (B) kann gegebenenfalls mindestens ein unter:

alpha, omega-Aminocarbonsäuren,  
aliphatischen Disäuren und  
aliphatischen Diaminen

ausgewähltes Monomer oder Comonomer enthalten, wobei diese Produkte weiter oben beschrieben worden sind. Als Beispiele für (B) seien PA-IPDA,10, coPA-IPDA,10/12 und PA-IPDA,12 aufgeführt. Es fällt auch in den Schutzbereich der Erfindung, daß (B) eine Mischung von mehreren amorphen Polyamiden ist.

**[0038]** Was das flexible Polyamid (C) und zunächst die Copolymere mit Polyamidblöcken und Polyetherblöcken angeht, so ergeben sie sich aus der Copolykondensation von Polyamidsequenzen mit reaktiven Endgruppen mit Polyethersequenzen mit reaktiven Endgruppen, wie u.a.:

- 1) Polyamidsequenzen mit Diamin-Kettenenden mit Polyoxyalkylensequenzen mit Dicarbonsäure-Kettenenden
- 2) Polyamidsequenzen mit Dicarbonsäure-Kettenenden mit Polyoxyalkylensequenzen mit Diamin-Kettenenden, die durch Cyanoethylierung und Hydrierung von aliphatischen alpha, omega-dihydroxylierten Polyoxyalkylensequenzen, den sogenannten Polyetherdiolen, erhältlich sind.
- 3) Polyamidsequenzen mit Dicarbonsäure-Kettenenden mit Polyetherdiolen, wobei es sich bei den erhaltenen Produkten in diesem speziellen Fall um Polyetheresteramide handelt. Die Copolymere (C) sind vorteilhafterweise von diesem Typ.

**[0039]** Die Polyamidsequenzen mit Dicarbonsäure-Kettenenden stammen beispielsweise aus der Kondensation von alpha-omega-Aminocarbonsäuren, Lactamen oder Dicarbonsäuren und Diaminen in Gegenwart einer Dicarbonsäure als Kettenabbruchmittel.

**[0040]** Die zahlenmittlere Molmasse  $M_n$  der Polyamidsequenzen liegt zwischen 300 und 15000 und vorzugsweise zwischen 600 und 5000. Die Masse  $M_n$  der Polyethersequenzen liegt zwischen 100 und 6000 und vorzugsweise zwischen 200 und 3000.

**[0041]** Die Polymere mit Polyamidblöcken und Polyetherblöcken können auch statistisch verteilte Einheiten enthalten. Diese Polymere sind durch gleichzeitige Umsetzung des Polyethers und der Vorläufer für die Polyamidblöcke erhältlich.

**[0042]** So kann man beispielsweise das Polyetherdiol, ein Lactam (oder eine alpha, omega-Aminocarbonsäure) und eine Disäure eines Kettenabbruchmittels in Gegenwart von etwas Wasser umsetzen. Dabei erhält man ein Polymer, das im wesentlichen Polyetherblöcke, Polyamidblöcke sehr unterschiedlicher Länge, aber auch die verschiedenen, nach dem Zufallsprinzip abreagierten Reaktanden in statistischer Verteilung entlang der Polymerkette aufweist.

**[0043]** Diese Polymere mit Polyamidblöcken und Polyetherblöcken, ob sie nun aus der Copolykondensation

von vorher hergestellten Polyamid- und Polyethersequenzen oder einer einstufigen Umsetzung stammen, haben beispielsweise Shore-D-Härten, die zwischen 20 und 75 und vorteilhafterweise zwischen 30 und 70 liegen können, und eine in meta-Cresol bei 250°C für eine Anfangskonzentration von 0,8 g/100 ml gemessene inhärente Viskosität zwischen 0,8 und 2,5. Die MFI-Werte können zwischen 5 und 50 liegen (235°C unter einer Last von 1 kg).

**[0044]** Die Polyetherblöcke werden als solche verwendet und mit Polyamidblöcken mit Carbonsäureendgruppen copolykondensiert oder durch Aminierung in Polyetherdiamine umgewandelt und mit Polyamidblöcken mit Carbonsäureendgruppen kondensiert. Sie können auch mit Polyamidvorläufern und einem Kettenabbruchmittel vermischt werden, um Polymere mit Polyamidblöcken und Polyetherblöcken mit statistisch verteilten Einheiten herzustellen.

**[0045]** Polymere mit Polyamid- und Polyetherblöcken werden in den Patentschriften US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 und US 4 332 920 beschrieben.

**[0046]** Man kann drei Arten von Copolymeren mit Polyamid- und Polyetherblöcken unterscheiden. Gemäß einer ersten Art stammen die Polyamidblöcke mit Dicarbonsäurekettenenden beispielsweise aus der Kondensation von alpha, omega-Aminocarbonsäuren, Lactamen oder Dicarbonsäuren und Diaminen in Gegenwart einer Dicarbonsäure als Kettenabbruchmittel. Als Beispiel für alpha, omega-Aminocarbonsäuren sei Aminoundecansäure genannt, als Beispiele für Lactame seien Caprolactam und Lauryllactam genannt, als Beispiele für die Carbonsäuren seien Adipinsäure, Decandisäure und Dodecandisäure genannt, und als Beispiel für Diamine sei Hexamethylendiamin genannt. Vorteilhafterweise bestehen die Polyamidblöcke aus Polyamid-12 oder Polyamid-6.

**[0047]** Gemäß einer zweiten Art ergeben sich die Polyamidsequenzen aus der Kondensation einer oder mehrerer alpha, omega-Aminocarbonsäuren und/oder eines oder mehrerer Lactame mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen in Gegenwart einer Carbonsäure mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und weisen eine kleine Masse, d.h. einen Mn-Wert von 400 bis 1000, auf. Als Beispiele für alpha, omega-Aminocarbonsäuren seien Aminoundecansäure und Aminododecansäure genannt. Als Beispiele für Dicarbonsäuren seien Adipinsäure, Sebacinsäure, Isophthalsäure, Butandisäure, 1,4-Cyclohexyldicarbonsäure, Terephthalsäure, das Natrium- oder Lithiumsalz von Sulfoisophthalsäure, dimerisierte Fettsäuren (diese dimerisierten Fettsäuren weisen einen Dimergehalt von mindestens 98% auf und sind vorzugsweise hydriert) und Dodecandisäure HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-COOH genannt. Als Beispiele für Lactame seien Caprolactam und Lauryllactam genannt. Durch Kondensation von Lauryllactam in Gegenwart von Adipinsäure oder Dodecandisäure hergestellte Polyamidsequenzen mit einem Mn-Wert von 750 haben einen Schmelzpunkt von 127–130°C.

**[0048]** Gemäß einer dritten Art ergeben sich die Polyamidsequenzen aus der Kondensation mindestens einer alpha, omega-Aminocarbonsäure (oder eines Lactams), mindestens eines Diamins und mindestens einer Dicarbonsäure. Die alpha, omega-Aminocarbonsäure, das Lactam und die Dicarbonsäure können unter den weiter oben aufgeführten ausgewählt werden. Das Diamin kann ein aliphatisches Diamin mit 6–12 Kohlenstoffatomen sein und arylisch und/oder gesättigt cyclisch sein. Als Beispiele seien Hexamethylendiamin, Piperazin, 1-Aminoethylpiperazin, Bisaminopropylpiperazin, Tetramethylendiamin, Octamethylendiamin, Decamethylendiamin, Dodecamethylendiamin, 1,5-Diaminohexan, 2,2,4-Trimethyl-1,6-diaminohexan, Polyoldiamine, Isophorondiamin (IPD), Methylpentamethylendiamin (MPDM), Bis(aminocyclohexyl)methan (BACM) und Bis(3-methyl-4-aminocyclohexyl)methan (BMACM) genannt.

**[0049]** Bei der zweiten und dritten Art werden die verschiedenen Bestandteile der Polyamidsequenz und ihr Anteil so gewählt, daß sich eine Schmelztemperatur von weniger als 150°C und vorteilhafterweise zwischen 90 und 135°C ergibt.

**[0050]** Copolyamide mit niedriger Schmelztemperatur werden in den Patentschriften US 4 483 975, DE 3 730 504 und US 5 459 230 beschrieben, in denen die gleichen Anteile der Bestandteile für die Polyamidblöcke verwendet werden.

**[0051]** Die Polyetherblöcke können 5 bis 85 Gew.-% des Copolymers mit Polyamid- und Polyetherblöcken ausmachen. Die Polyetherblöcke können andere Einheiten enthalten, wie Ethylenoxideinheiten, wie beispielsweise Propylenoxid oder Polytetrahydrofuran (das zu Polytetramethylenglykol-Verknüpfungen führt). Man kann auch gleichzeitig PEG-Blöcke, d.h. Blöcke aus Ethylenoxideinheiten, PPG-Blöcke, d.h. Blöcke aus Propylenoxideinheiten, und PTMG-Blöcke, d.h. Blöcke aus Tetramethylenglykoleinheiten, die auch als Polytetrahydrofuran bezeichnet werden, verwenden. Vorteilhafterweise verwendet man PPG- oder PTMG-Blöcke. Die

Menge der Polyetherblöcke in diesen Copolymeren mit Polyamid- und Polyetherblöcken beträgt vorteilhafterweise 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer, und vorzugsweise 35 bis 50%.

**[0052]** Die Copolymere mit Polyamidblöcken und Polyetherblöcken können auf jedem Weg hergestellt werden, der die Verknüpfung der Polyamidblöcke und der Polyetherblöcke ermöglicht. In der Praxis kommen im wesentlichen zwei Verfahren zur Anwendung, nämlich ein zweistufiges Verfahren und ein einstufiges Verfahren.

**[0053]** Bei dem zweistufigen Verfahren stellt man zunächst durch Kondensation von Polyamidvorläufern in Gegenwart einer Dicarbonsäure als Kettenabbruchmittel Polyamidblöcke mit Carbonsäureendgruppen her und setzt dann in einem zweiten Schritt den Polyether und einen Katalysator zu.

**[0054]** Nach der Herstellung des Polyamids mit Carbonsäureendgruppen setzt man dann den Polyether und einen Katalysator zu. Der Polyether kann in einer oder mehreren Portionen zugegeben werden, was auch für den Katalysator gilt.

**[0055]** Der Katalysator ist als ein beliebiges Produkt definiert, das die Verbindung der Polyamidblöcke und der Polyetherblöcke durch Veresterung erleichtert. Bei dem Katalysator handelt es sich vorteilhafterweise um ein Derivat eines aus der Gruppe Titan, Zirconium und Hafnium ausgewählten Metalls (M).

**[0056]** Dieses Verfahren und diese Katalysatoren werden in den Patentschriften US 4,332,920, US 4,230,838, US 4,331,786, US 4,252,920, JP 07145368A, JP 06287547A und EP 613919 beschrieben.

**[0057]** Was das einstufige Verfahren angeht, so vermischt man alle bei dem zweistufigen Verfahren verwendeten Reaktanden, d.h. die Polyamidvorläufer, das Dicarbonsäure-Kettenabbruchmittel, den Polyether und den Katalysator. Hierbei handelt es sich um die gleichen Reaktanden und den gleichen Katalysator wie bei dem weiter oben beschriebenen zweistufigen Verfahren. Wenn es sich bei den Polyamidvorläufern nur um Lactame handelt, ist der Zusatz von etwas Wasser vorteilhaft.

**[0058]** Die Copolymere weisen im wesentlichen die gleichen Polyetherblöcke und die gleichen Polyamidblöcke, aber auch einen kleinen Teil der verschiedenen, nach dem Zufallsprinzip abreagierten Reaktanden in statistischer Verteilung entlang der Polymerkette auf.

**[0059]** Vorteilhafterweise ist (C) so gewählt, daß es "als Bonus" die Verwendung von weniger (B) zum Erhalt einer transparenten Zusammensetzung ermöglicht.

**[0060]** Was das flexible Polyamid (C) aus Copolyamid angeht, so ergibt es sich entweder aus der Kondensation von mindestens einer alpha, omega-Aminocarbonsäure (oder eines Lactams), mindestens eines Diamins und mindestens einer Dicarbonsäure oder aus der Kondensation von mindestens zwei alpha, omega-Aminodicarbonsäuren (oder deren eventuellen entsprechenden Lactamen oder einem Lactam und der anderen alpha, omega-Aminocarbonsäureform). Diese Bestandteile sind weiter oben bereits definiert worden.

**[0061]** Als Beispiele für Copolyamide seien Copolymere von Caprolactam und Lauryllactam (PA-6/12), Copolymere von Caprolactam, Adipinsäure und Hexamethylendiamin (PA-6/6,6), Copolymere von Caprolactam, Lauryllactam, Adipinsäure und Hexamethylendiamin (PA 6/12/6,6), Copolymere von Caprolactam, Lauryllactam, 11-Aminoundecansäure, Acelainsäure und Hexamethylendiamin (PA-6/6,9/11/12), Copolymere von Caprolactam, Lauryllactam, 11-Aminoundecansäure, Adipinsäure und Hexamethylendiamin (PA-6/6,6/11/12), Copolymere von Lauryllactam, Acelainsäure und Hexamethylendiamin (PA-6,9/12) genannt. Bevorzugt sind Copolyamide mit ausgeprägtem Copolymercharakter, d.h. mit im wesentlichen äquivalenten Anteilen der verschiedenen Comonomere, was zu Eigenschaften führt, die am weitesten von den entsprechenden Polyamid-Homopolymeren entfernt sind. Es fällt auch in den Schutzbereich der Erfindung, daß (C) eine Mischung verschiedener Copolymere mit Polyamidblöcken und Polyetherblöcken oder verschiedener Copolyamide oder beliebiger Kombinationen dieser Möglichkeiten ist.

**[0062]** Was den Verträglichkeitsvermittler (D) für (A) und (B) angeht, so handelt es sich um ein beliebiges Produkt, das die zum Transparentmachen der Mischung von (A) und (B) erforderliche Temperatur herabsetzt. Vorteilhafterweise handelt es sich dabei um ein Polyamid. Beispielsweise handelt es sich dann, wenn (A) PA-12 ist, bei (D) um PA-11. Vorzugsweise handelt es sich um ein katalysiertes aliphatisches Polyamid.

**[0063]** Was das katalysierte Polyamid (D) angeht, so handelt es sich dabei um ein Polyamid gemäß obiger

Beschreibung für (A), das aber einen Polykondensationskatalysator, wie eine anorganische oder organische Säure, beispielsweise Phosphorsäure, enthält. Der Katalysator kann dem Polyamid (D) nach seiner Herstellung nach einem beliebigen Verfahren zugegeben werden, oder es kann sich ganz einfach und vorzugsweise um den Rest des für seine Herstellung verwendeten Katalysators handeln. "Katalysiertes Polyamid" bedeutet, daß die Chemie über die Schritte zur Synthese des Grundharzes hinaus und somit im Lauf der nachfolgenden Schritte der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weiterläuft. Im Lauf des Mischens der Polyamide (A) und (B) und (D) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können Polymerisations- und/oder Depolymerisationsreaktionen in sehr wesentlichem Maße stattfinden. Typischerweise wird angenommen (ohne Festlegung auf diese Erklärung), daß die Ketten weiter polymerisieren (Kettenverlängerung) und sich verzweigen (beispielsweise Verbrückung über Phosphorsäure). Des weiteren kann dies als Neigung zur Wiedereinstellung des Polymerisationsgleichgewichts und somit als eine Art von Homogenisierung betrachtet werden. Es wird jedoch empfohlen, die Polyamide gründlich zu trocknen (und vorteilhafterweise die Feuchtigkeitsniveaus sorgfältig zu steuern), um Depolymerisationen zu vermeiden. Die Katalysatormenge kann zwischen 5 ppm und 15000 ppm Phosphorsäure, bezogen auf das Harz (D), liegen. Für andere Katalysatoren, beispielsweise Borsäure, sind die Gehalte anders und können gemäß den üblichen Techniken der Polykondensation von Polyamiden entsprechend gewählt werden.

**[0064]** Was das flexible Modifizierungsmittel (M) angeht, so seien als Beispiele funktionalisierte Polyolefine, gefropfte aliphatische Polyester, gegebenenfalls gefropfte Copolymere mit Polyetherblöcken und Polyamidblöcken, Copolymere von Ethylen und einem Alkyl(meth)acrylat und/oder einem Vinylester einer gesättigten Carbonsäure genannt. Die Copolymere mit Polyetherblöcken und Polyamidblöcken können unter den weiter oben für (C) aufgeführten ausgewählt werden, und eher verwendet man flexible Copolymere, d.h. Copolymere mit einem Biegemodul von weniger als 200 MPa.

**[0065]** Bei dem Modifizierungsmittel kann es sich auch um eine Polyolefinkette mit Polyamid- oder Polyamidoligomer-Pfropfanteilen handeln. Somit hat es Affinität zu den Polyolefinen und den Polyamiden.

**[0066]** Bei dem flexiblen Modifizierungsmittel kann es sich auch um ein Blockcopolymer mit mindestens einem mit (A) verträglichen Block und mindestens einem mit (B) verträglichen Block handeln.

**[0067]** Bei dem funktionalisierten Polyolefin handelt es sich um ein Polymer mit alpha-Olefin-Einheiten und Epoxid- oder Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrideinheiten.

**[0068]** Als Beispiele seien Polyolefine oder SBS-Blockpolymere, SIS-Blockpolymere, SEBS-Blockpolymere, EPR-Blockpolymere (die auch als EPM-Blockpolymere bezeichnet werden) oder EPDM-Blockpolymere, die mit ungesättigten Epoxiden wie Glycidyl(meth)acrylat oder Carbonsäuren wie (Meth)acrylsäure oder ungesättigten Carbonsäureanhydriden wie Maleinsäureanhydrid gefropft sind. EPR steht für Ethylen-Polypropylen-Elastomere und EPDM für Ethylen-Polypropylen-Dien-Elastomere.

**[0069]** Unter Polyolefin versteht man ein Polymer mit Olefineinheiten, wie beispielsweise Ethylen-, Propylen-, 1-Buten- oder beliebigen anderen alpha-Olefin-Einheiten. Als Beispiele seien aufgeführt:

- Polyethylene, wie LDPE, HDPE, LLDPE oder VLDPE, Polypropylen, Ethylen/Propylen-Copolymere oder auch Metallocen-PE;
- Copolymere von Ethylen mit mindestens einem unter Salzen oder Estern von ungesättigten Carbonsäuren oder Vinylestern von ungesättigten Carbonsäuren ausgewählten Produkt.

**[0070]** Vorteilhafterweise wird das Polyolefin unter LLDPE, VLDPE, Polypropylen, Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren oder Ethylen/Alkyl(meth)acrylat-Copolymeren ausgewählt. Die Dichte kann vorteilhafterweise zwischen 0,86 und 0,965 liegen, der Schmelzflußindex (MFI) kann zwischen 0,3 und 40 liegen.

**[0071]** Als Beispiele für flexible Modifizierungsmittel seien außerdem genannt:

- Copolymere von Ethylen, einem ungesättigten Epoxid und gegebenenfalls einem Ester oder einem Salz einer ungesättigten Carbonsäure oder einem Vinylester einer ungesättigten Carbonsäure. Dies sind beispielsweise Ethylen/Vinylacetat/Glycidyl(meth)acrylat-Copolymere oder Ethylen/Alkyl(meth)acrylat/Glycidyl(meth)acrylat-Copolymere.
- Copolymere von Ethylen mit einem Anhydrid einer ungesättigten Carbonsäure und/oder einer ungesättigten Carbonsäure, die teilweise mit einem Metall (Zn) oder einem Alkali (Li) neutralisiert sein kann, und gegebenenfalls einem Ester einer ungesättigten Carbonsäure oder einem Vinylester einer gesättigten Carbonsäure. Dies sind beispielsweise Ethylen/Vinylacetat/Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Ethylen/Alkyl(meth)acrylat/Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder auch Ethylen/Zn- oder Li-(Meth)acrylat/Maleinsäu-

reanhydrid-Copolymere.

– Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen-Copolymere, die mit einem ungesättigten Carbonsäureanhydrid gefropft oder copolymerisiert und dann mit einem eine Aminendgruppe aufweisenden Polyamid (oder Polyamidoligomer) kondensiert worden sind. Diese Produkte werden in der EP 342 066 beschrieben.

**[0072]** Vorteilhafterweise wird das funktionalisierte Polyolefin unter Ethylen/Alkyl(meth)acrylat/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, alleine oder im Gemisch mit Copolymeren von Ethylen und einem Alkyl(meth)acrylat, Ethylen/Vinylacetat/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, hauptsächlich aus Propylen bestehenden Ethylen-Propylen-Copolymeren, die mit Maleinsäureanhydrid gefropft und dann mit einem eine Aminogruppe aufweisenden Polyamid-6 oder eine Aminendgruppe aufweisenden Caprolactamoligomeren kondensiert worden sind, ausgewählt.

**[0073]** Vorteilhafterweise handelt es sich hierbei um ein Ethylen/Alkyl(meth)acrylat/Maleinsäureanhydrid-Copolymer mit bis zu 40 Gew.-% Alkyl(meth)acrylat und bis zu 10 Gew.-% Maleinsäureanhydrid. Das Alkyl(meth)acrylat kann unter Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Cyclohexylacrylat, Methylmethacrylat und Ethylmethacrylat ausgewählt werden.

**[0074]** Als gefropfte aliphatische Polyester seien mit Maleinsäureanhydrid, Glycidylmethacrylat, Vinylestern oder Styrol gefropftes Polycaprolacton genannt. Diese Produkte werden in der Anmeldung EP 711 791 beschrieben.

**[0075]** Es wird empfohlen, ein flexibles Modifizierungsmittel auszuwählen, das die Transparenz der Zusammensetzung nicht verringert. Der Vorteil der oben erwähnten Zusammensetzungen (A) + (B), (A) + (B) + (C) und (A) + (B) + (C) + (D) besteht darin, daß sie einen resultierenden Brechungsindex aufweisen, der in der Nähe des größten Teils der erwähnten Modifizierungsmittel (M) liegt. Daher ist es möglich, ein Modifizierungsmittel (M) mit dem gleichen (oder einem sehr nahe liegenden) Brechungsindex zuzusetzen. Dies war bei den im Stand der Technik aufgeführten transparenten Polyamidzusammensetzungen nicht der Fall, da deren Brechungsindizes in der Regel viel höher sind als der Brechungsindex der meist verwendeten Modifizierungsmittel (M).

**[0076]** Allgemein eignet sich das Modifizierungsmittel (M) zur weiteren Erweichung oder zur Verleihung einer besonderen Eigenschaft (daher der Name Modifizierungsmittel) jedoch ohne Verlust von vorteilhaften Eigenschaften in bezug auf Transparenz, Herstellung bei niedriger T° und Sublimationstauglichkeit. Zu diesen zusätzlichen Eigenschaften, die das Modifizierungsmittel beibringen kann, seien genannt: Schlagzähigkeitsmodifizierungsmittel zur Verbesserung der Schlagzähigkeit, Modifizierungsmittel mit reaktiven Funktionen zur Verbesserung der Haftung des Materials auf den Substraten, Modifizierungsmittel zur Verleihung eines matten Aussehens Modifizierungsmittel zur Verleihung eines seidigen oder rutschigen Griffs, Modifizierungsmittel zur Erhöhung der Viskosität des Materials zwecks Verwendung beim Blasformen. Vorteilhafterweise werden die Modifizierungsmittel zur Kombination ihrer Wirkungen vermischt.

**[0077]** Vorteilhaft sind diejenigen Zusammensetzungen, die die folgenden Anteile der Bestandteile enthalten (wobei sich die Summe auf 100% beläuft) und in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt sind:

Tabelle 1

A	B	C+D+M	C	D	M
Rest auf 100%	5 bis 40	0 bis 50	0 bis 40	0 bis 20	0 bis 40
Rest auf 100%	20 bis 30	0 bis 50	0 bis 40	0 bis 20	0 bis 40
Rest auf 100%	5 bis 40	0 bis 30	0 bis 30	0 bis 20	0 bis 30
Rest auf 100%	10 bis 30	0 bis 30	0 bis 30	0 bis 20	0 bis 30
Rest auf 100%	20 bis 30	0 bis 30	0 bis 30	0 bis 20	0 bis 30
Rest auf 100%	10 bis 30	0 bis 20	0 bis 20	0 bis 20	0 bis 20
Rest auf 100%	10 bis 30	5 bis 15	0 bis 15	0 bis 15	0 bis 15
Rest auf 100%	20 bis 30	0 bis 20	0 bis 20	0 bis 20	0 bis 20
Rest auf 100%	20 bis 30	5 bis 15	0 bis 15	0 bis 15	0 bis 15

**[0078]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt durch Vermischen der verschiedenen Bestandteile in der Schmelze (Doppelschnecken-, BUSS®- oder Einschneckenextruder) gemäß den für Thermoplaste üblichen Techniken. Die Zusammensetzungen können im Hinblick auf eine spätere Verwendung granuliert werden (es reicht aus, sie wieder aufzuschmelzen) oder auch sofort zur Herstellung von Rohren, Platten, Filmen oder Profilen in eine Form oder ein Extrusions- oder Coextrusionswerkzeug eingespritzt werden. Der Fachmann kann die Compoundierungstemperatur leicht so einstellen, daß sich ein transparentes Material ergibt; in der Regel reicht es aus, die Compoundierungstemperatur beispielsweise auf etwa 280 oder 290°C zu erhöhen.

**[0079]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können Stabilisatoren, Antioxidantien und UV-Stabilisatoren enthalten.

[Beispiele]

**[0080]** Es wurden die folgenden Produkte verwendet:

- PASA: amorphes teilaromatisches Polyamid PA-12/BMACM, TA/BMACM,IA, synthetisiert durch Polykondensation in der Schmelze aus Bis(3-methyl-4-aminocyclohexyl)methan (BMACM), Lauryllactam (L12) und Iso- und Terephthalsäure (IA und TA) im Molverhältnis 1/1/0,3/0,7.
- PA 11: Polyamid-11 mit einem Mw-Wert von 45000 bis 55000.
- PA 11 cata: Polyamid-11 mit einem Mw-Wert von 45000 bis 55000 und 3700 ppm Phosphorsäure-Katalysator.
- PEBA: Copolymer mit PA-12 Blöcken mit einem Mn-Wert von 5000 und PTMG-Blöcken mit einem Mn-Wert von 650 und einem MFI-Wert von 4 bis 10 (g/10 min bei 235°C unter 1 kg).
- L3210: Lotader® 3210, ein Ethylen/Butylacrylat/Maleinsäureanhydrid-Copolymer mit den Gewichtsanteilen 90/7/3 und einem MFI-Wert bei 190°C unter 2,16 kg zwischen 4 und 6, bei dem es sich um ein durch Radikalkatalyse unter hohem Druck erhaltenes statistisches Copolymer handelt.
- PA-12: Ein Polyamid-12 mit einem Mw-Wert von 45000 bis 55000.
- AX8840: Lotader® AX8840, ein Ethylen-Glycidylmethacrylat-Copolymer mit den Gewichtsanteilen 92/8 und einem MFI-Wert bei 190°C unter 2,16 kg zwischen 4 und 6.
- Lyl: Lotyl® 7BA01, ein Ethylen/Butylacrylat-Copolymer mit den Gewichtsanteilen 93/7 und einem MFI-Wert bei 190°C unter 2,16 kg zwischen 0,5 und 2.
- L/Lyl: eine Mischung von AX8840 und Lyl in den Gewichtsanteilen 25/75.

**[0081]** Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt. Das amorphe Polyamid (B) ist IP-DA,12, das Produkt der Kondensation von Isophorondiamin und C-12-Säure. Die Kristallinität wird durch die Schmelzwärme dividiert durch eine Konstante ausgedrückt. Der Biegemodul wird an einer 15 Tage bei 23°C und 50% RF (relativer Feuchtigkeit) konditionierten Probe gemessen. Der visuelle Eindruck und die Empfindung bei Berührung werden an der in Folienform extrudierten Zusammensetzung bestimmt. In der Spalte "Beispiele" bedeutet die Zahl gefolgt von "V", daß es sich um ein Vergleichsbeispiel handelt.

Tabelle 2

Beispiele	(A) Teilkristal- lines PA, Rest auf 100%	(B) Amorphes PA mit cycloalipha- tischen Einheiten	(C) Flexibles Polyamid	(D) Verträglichkeits- vermittler	(M) Flexible Modifizierungs- mittel	Lichtdurch- lässigkeit (560 nm, Dicke 2 mm)	T <sub>0</sub> der Compoundierung	Tf
1 V			PA11 + 25%PASA			> 80%	320	185
2 V	PA11					< 50%		189
3	PA11	10%				> 80%	<=270	189
4	PA11	25%				> 80%	<=270	189
5	PA11	40%				> 80%	<=270	185
6	PA11	25%	10% PEBA			> 80%	<=270	189
7	PA11	25%			6% L3210	> 80%	<=270	189
8	PA11	25%			6% AX8840	> 80%	<=270	189
9	PA11	25%	10% PEBA		6% L3210	> 80%	<=270	189
10	PA11	25%	10% PEBA		36% L/Ly1	> 60%	<=270	189
11 V	PA12					< 50%		178

13 V	PA12	25%	(A)	(B)	(C)	(D)	(M)	< 30%	<=270	Tf
Beispiele	Teilkristal- lines PA, Rest auf 100%	Amorphes PA mit cycloalipha- tischen Einheiten	Flexibles Polyamid	Verträglichkeits- vermittler	Flexible Modifizierungs- mittel	Lichtdurch- lässigkeit (560 nm, Dicke 2 mm)	Compoundierung			
14	PA12	10%			12% PA11cata			> 60%	<=270	178
15	PA12	25%			12% PA11cata			> 80%	<=270	178
16	PA12	25%			12%PA11			> 80%	<=270	
17	PA12	25%	10% PEBA		12% PA11cata			> 80%	<=270	
18	PA12	25%			12% PA11cata	6% L3210		> 80%	<=270	
19	PA12	25%	10% PEBA		12% PA11cata	6% L3210		> 80%	<=270	
20	PA12	25%	10% PEBA		12% PA11cata	36% L/Lyl		> 60%	<=270	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiele	(A) Teilkristal- lines PA, Rest auf 100%	(B) Amorphes PA mit cycloalipha- tischen Einheiten	(C) Flexibles Polyamid	(D) Verträglich keitsver- mittler	(M) Flexible Modifizie- rungs- mittel	Kristal- linität	Biege modul	Substrat- haftung	Visuelle r Eindruck	Empfindu ng beim Berühren
1 V			PA11 + 25%PASA			19%	1350			
2 V	PA11					22%	1100	nein		
3	PA11	10%				22%	1250			
4	PA11	25%				21%	1350			
5	PA11	40%								
6	PA11	25%	10% PEBA			21%	1250			
7	PA11	25%			6% L3210	21%	1250	ja	matt	
8	PA11	25%			6% AX8840	21%	1250	ja	glänzend	
9	PA11	25%	10% PEBA		6% L3210	21%	1150	ja	matt	
10	PA11	25%	10% PEBA		36% L/Lyl	21%	600			weich
11 V	PA12					24%	1200	nein		
13 V	PA12	25%								
14	PA12	10%		12%		23%				

	(A)	(B)	(C)	PALLcata (D)	(M)	Kristal- linität	Biege modul	Substrat- haftung	Visuelle Eindruck	Empfindu ng beim Berühren
Beispiele	Teilkristal lines PA, Rest auf 100%	Amorphes PA mit cycloalipha- tischen Einheiten	Flexibles Polyamid	Verträglich - keitsver- mittler	Flexible Modifizie- rungs- mittel					
15	PA12	25%		12% PALLcata		21%				
16	PA12	25%		12%PA11						
17	PA12	25%	10% PEBA	12% PALLcata			1250			
18	PA12	25%		12% PALLcata	6% L3210		1250	ja	matt	
19	PA12	25%	10% PEBA	12% PALLcata	6% L3210		1250	ja	matt	
20	PA12	25%	10% PEBA	12% PALLcata	36% L/Ly1		600			weich

### Patentansprüche

1. Transparente Zusammensetzung, enthaltend, bezogen auf das Gewicht, wobei sich die Summe auf 100% beläuft:

- 5 bis 40% eines amorphen Polyamids (B), das cycloaliphatische Einheiten, aber keine aromatischen Einheiten enthält und sich aus der Kondensation von:
  - entweder mindestens einem unter cycloaliphatischen Diaminen und aliphatischen Diaminen ausgewählten Diamin und mindestens einer unter cycloaliphatischen Disäuren und aliphatischen Disäuren ausgewählten Disäure, wobei mindestens eine der Diamin- oder Disäure-Einheiten cycloaliphatisch ist,
  - oder einer cycloaliphatischen alpha, omega-Aminocarbonsäure
  - oder einer Kombination dieser beiden Möglichkeiten
  - und gegebenenfalls mindestens einem unter alpha, omega-Aminocarbonsäuren oder den möglichen entsprechenden Lactamen, aliphatischen Disäuren und aliphatischen Diaminen ausgewählten Monomer ergibt,
- 0 bis 40% eines unter Copolymeren mit Polyamidblöcken und Polyetherblöcken und Copolyamiden ausgewählten flexiblen Polyamids (C),
- 0 bis 20% eines Verträglichkeitsvermittlers (D) für (A) und (B),
- 0 bis 40% eines flexiblen Modifizierungsmittels (M),
- mit der Maßgabe, daß (C) + (D) + (M) zwischen 0 und 50% liegt,
- Rest auf 100% teilkristallines Polyamid (A), wobei der Begriff „transparent“ einem bei 560 nm und für eine Dicke von 2 mm gemessenen Lichtdurchlässigkeitskoeffizienten größer gleich 50% entspricht.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin (A) aus der Kondensation eines Lactams mit mindestens 9 Kohlenstoffatomen, einer alpha, omega-Aminocarbonsäure mit mindestens 9 Kohlenstoffatomen oder einem solchen Diamin und einer solchen Disäure, daß das Diamin oder die Disäure mindestens 9 Kohlenstoffatome enthalten, stammt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin es sich bei (A) um PA-11 oder PA-12 handelt.

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin es sich bei (A) um ein ausbalanciertes Polyamid handelt.

5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin es sich bei dem cycloaliphatischen Diamin des amorphen Polyamids (B) um Isophorondiamin handelt.

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin es sich bei (C) um ein Copolymer mit Polyamidblöcken und Polyetherblöcken handelt.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin das Copolymer mit Polyamidblöcken und Polyetherblöcken aus PA-6- oder PA-12-Blöcken aufgebaut ist und die Polyetherblöcke aus PTMG sind.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin es sich bei (C) um ein Copolyamid handelt.

9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin es sich bei (A) um PA-12 und bei (D) um PA-11 handelt.

10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin es sich bei dem Verträglichkeitsvermittler (D) um ein katalysiertes Polyamid handelt.

11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin es sich bei (A) um PA-12 und bei (D) um katalysiertes PA-11 handelt.

12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das flexible Modifizierungsmittel (M) ausgewählt ist aus Ethylen-Polypropylen-Copolymeren (EPR), mit Maleinsäureanhydrid gepropftem EPDM-Copolymeren und Ethylen-Alkyl-(meth)acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, wobei letztere mit Copolymeren von Ethylen und einem Alkyl(meth)acrylat vermischt sind.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin die Bestandteile in den folgenden Anteilen vorliegen (wobei sich die Summe auf 100% beläuft):  
Rest auf 100% (A)

20 bis 30% (B)  
0 bis 40% (C)  
0 bis 20% (D)  
0 bis 40% (M),  
wobei (C) + (D) + (M) zwischen 0 und 50% liegt.

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin die Bestandteile in den folgenden Anteilen vorliegen (wobei sich die Summe auf 100% beläuft):

Rest auf 100% (A)  
5 bis 40% (B)  
0 bis 30% (C)  
0 bis 20% (D)  
0 bis 30% (M),  
wobei (C) + (D) + (M) zwischen 0 und 30% liegt.

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin die Bestandteile in den folgenden Anteilen vorliegen (wobei sich die Summe auf 100 beläuft):

Rest auf 100% (A)  
10 bis 30% (B)  
0 bis 30% (C)  
0 bis 20% (D)  
0 bis 30% (M),  
wobei (C) + (D) + (M) zwischen 0 und 30% liegt.

16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin die Bestandteile in den folgenden Anteilen vorliegen (wobei sich die Summe auf 100% beläuft):

Rest auf 100% (A)  
20 bis 30% (B)  
0 bis 30% (C)  
0 bis 20% (D)  
0 bis 30% (M),  
wobei (C) + (D) + (M) zwischen 0 und 30% liegt.

17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin die Bestandteile in den folgenden Anteilen vorliegen (wobei sich die Summe auf 100 beläuft):

Rest auf 100% (A)  
10 bis 30% (B)  
0 bis 20% (C)  
0 bis 20% (D)  
0 bis 20% (M),  
wobei (C) + (D) + (M) zwischen 0 und 20% liegt.

18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin die Bestandteile in den folgenden Anteilen vorliegen (wobei sich die Summe auf 100% beläuft):

Rest auf 100% (A)  
10 bis 30% (B)  
0 bis 15% (C)  
0 bis 15% (D)  
0 bis 15% (M),  
wobei (C) + (D) + (M) zwischen 5 und 15% liegt.

19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin die Bestandteile in den folgenden Anteilen vorliegen (wobei sich die Summe auf 100 beläuft):

Rest auf 100% (A)  
20 bis 30% (B)  
0 bis 20% (C)  
0 bis 20% (D)  
0 bis 20% (M),  
wobei (C) + (D) + (M) zwischen 0 und 20% liegt.

20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin die Bestandteile in den folgenden Anteilen vorliegen (wobei sich die Summe auf 100 beläuft):

Rest auf 100% (A)

20 bis 30% (B)

0 bis 15% (C)

0 bis 15% (D)

0 bis 15% (M),

wobei  $(C) + (D) + (M)$  zwischen 5 und 15% liegt.

21. Gegenstände aus einer Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wie Platten, Filme, Folien, Rohre und Profile, wobei diese Gegenstände durch Spritzguß erhalten werden, und insbesondere Filme und Folien, die dann auf Skier aufgeklebt werden.

22. Gegenstände nach Anspruch 21, die dekoriert sind, beispielsweise durch Sublimation, und mit einer transparenten Schutzschicht aus der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20 bedeckt sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen