

公告本

申請日期	91 年 1 月 10 日
案 號	91100259
類 別	C08L 17/00

(以上各欄由本局填註)

 97.10.14
 修正
 年 月 日
 補充

發 明 專 利 說 明 書

新 型

一、發明 名稱	中 文	以聚醯胺為主的透明組成物
	英 文	Polyamide-based transparent composition
二、發明 創作人	姓 名	(1) 辛保特·蒙特安瑞 Montanari, Thibaut (2) 克里斯多·瑞可奎爾 Recoquille, Christelle
	國 籍	(1) 法國 (2) 法國
	住、居所	(1) 法國倍內嘉斯頓福羅伯街二十五號 25, rue Gaston Folloppe, 27300 Bernay, France (2) 法國納珊德雷斯傑奎丹維爾路九號 9bis, rue Jacques Daviel, 27550 Nassandres, France
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 阿托芬娜公司 ATOFINA
	國 籍	(1) 法國
	住、居所 (事務所)	(1) 法國普克斯密契勒特路四 / 八號 4/8, cours Michelet, 92800 Puteaux, France
	代 表 人 姓 名	(1) 亨利·尼爾 Neel, Henry

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

法國 2001年 1月 26日 01 01114 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 1 ）

[發明範圍]

本發明係關於以聚醯胺為主的透明組成物。本發明亦係關於自此組成物得到的物件及用以製造這樣的物件之方法。聚醯胺是聚合物，其因其多種性質而被廣泛使用。特定言之，聚醯胺具有下列的一些或全部性質：透光性、耐撞擊強度、抗張強度和 / 或壓縮強度、耐外部衝擊強度（如：冷、熱、化學品、特別是 UV 照射之類）高。因此，已經有以聚醯胺為主的物件（如：眼鏡框、襯墊、汽車設備、手術設備、包裝、運動和滑雪物件（特別是滑雪板表板（ski topsheer））。這些物件通常有各式各樣的刻印文字，如：聚醯胺製得包裝盒中銷售的產物特性。這些產品通常也經裝飾。

須要裝飾的一個產品例是滑雪板，特別是表板。當然希望能夠以常用的技巧（特別是昇華）裝飾聚醯胺。此技巧（藉昇華作用或熱轉移而裝飾）包含於介於 80°C 至 220°C 的溫度以顏料層塗覆欲裝飾的物件及將組合品加熱至選定溫度。據稱此顏料可昇華，但使用能夠遷入聚合物結構中的顏料亦可利用此技巧。事實上，嫻於此技藝者瞭解所謂的“藉昇華作用裝飾”，所以不須進一步詳述。欲裝飾的物件達到的溫度應高至能夠引發顏料的昇華作用或熱轉移，如果此聚合物處於適當形態，其之後藉擴散滲透進入聚合物結構中。無須贅言，聚合物必須要能忍受藉昇華作用裝飾期間內所用溫度。

五、發明說明(2)

[以前的技術和技巧問題]

以前技術的聚醯胺並非都具有藉昇華作用裝飾所須的性質。如果聚醯胺是晶狀或半晶狀，其能夠忍受可用於此聚合物之藉昇華作用裝飾之高溫和通常嚴苛的條件。但是，晶狀或半晶狀聚醯胺不透明，它們的不透光性使得它們不適用於須透光的應用上。如果聚醯胺為非晶狀，則其透明，因此透明性而能夠用於要求透光性的應用上。但當昇華所用溫度低於玻璃化轉變溫度時，聚醯胺的結構錯亂性不足，可昇華的顏料擴散進入聚醯胺整體有困難存在。所得顏色淡並因此不適用於市場上。當昇華所用溫度高於玻璃轉變溫度時，聚醯胺的變形情況無法被接受並因此不適用於其一般用途。

專利案 FR-A-2 575 756 和 FR-A-2 606 416 提出非晶狀聚醯胺組成物，其以 BACM(雙(4-胺基環己基)甲烷)、BAMCM(雙(3-甲基-4-胺基環己基)甲烷)或其他環脂族二胺、異苯二甲酸或對苯二甲酸及其他聚醯胺為主。這些聚醯胺具透光性且可用以製造模製物件。該文獻描述模製溫度可高至 310°C。

專利案 JP-60-215 053 和 60-215 054 提出和聲明合金專利，其另一方面包含透明聚醯胺和晶狀聚醯胺。此透明聚醯胺含括脂族單元作為基礎單元組份(其選自月桂基內醯胺、12-胺基十二酸和 11-胺基十一酸)及環狀單元。這些透明聚醯胺的例子包括，作為環狀單元的環脂族二胺(雙(4-胺基環己基)甲烷)和芳族二酸(異苯二甲酸)。晶狀聚

訂

五、發明說明 (3)

醯胺包含尼龍-12 和 / 或尼龍-11，或具 12 和 / 或 11 單元作為基礎單體的共聚醯胺。

專利案 FR-A-2 021 910 提出聚醯胺組成物，其包含 40 至 99 重量%以脂族酸和 2,2,4-和 / 或 2,4,4-三甲基己二胺為主的非晶狀聚醯胺和 60 至 1 重量%脂族聚醯胺。所得物件透明，展現良好剛性、耐撞擊性和耐水性。此聚醯胺用以藉模製法製造中空物件，如：瓶。所用溫度是慣用溫度。

專利案 US - A - 4 404 317 提出聚醯胺組成物，如：6、I/6、T / BACM、I / BACM、T，其具有可用以製造物件的性質。這些聚醯胺係藉由於介於 270 °C 和 300 °C 之間的溫度摻合而得。根據該文獻，此摻合物於濕潤條件下具有耐溶劑性，熱安定性並保留機械性質。US - A-4 404 317 提出各式各樣聚醯胺的摻合條件，如：溫度；特別地，其考慮晶狀聚醯胺和非晶狀聚醯胺分解作用而建議不超過 300°C。也已經知道在注模或壓出時，晶狀聚醯胺（包括 PA-12 或 PA-6,12）的分解溫度約 270 °C。此溫度的提高範圍非常有限，或者在有穩定劑存在下可提高至約 300°C。

專利案 EP 0 628 602 描述非晶狀聚醯胺和半晶狀聚醯胺之摻合物。實例於配備摻合組件的 Werner 30 雙股螺旋壓出機中於材料溫度 330 至 340 °C 進行，其先使用固有黏度 1.38 分升 / 克的半晶狀聚醯胺 PA-11，之後使用非晶狀半芳族聚醯胺 PA-12 / BMACM、T / BMACM、I。後

五、發明說明 (4)

者藉熔融聚縮反應合成，起始物是雙(3-甲基-4-胺基環己基)甲烷(BMACM)、月桂基內醯胺(L12)、異對苯二甲酸和對苯二甲酸(IA和TA)，莫耳比是1/1/0.3/0.7。此非晶狀聚醯胺的玻璃化轉變溫度是170°C，固有黏度是1.05分升/克。離開Werner壓出機的摻合物在填滿冷水的槽中冷卻成條狀，切成顆粒並於80°C真空加熱12小時，以移除水氣。

以前技術曾提出半晶狀聚醯胺或非晶狀聚醯胺或它們的混合物。半晶聚醯胺和非晶狀聚醯胺不適用於需藉昇華作用裝飾的物件。至於半晶狀聚醯胺和非晶狀聚醯胺之摻合物，非晶狀聚醯胺常含有芳族單元(通常是異苯二甲酸或對苯二甲酸)，須以高溫摻合，會有分解的危險且成本也隨著溫度的提高而提高。此外，這些含有芳族單元的聚醯胺的撓曲模量高，因此堅硬且難使用(如：製造滑雪板期間內，施用於滑雪板之時)。

現發現以聚醯胺為主的透明組成物，其基本上包含脂族聚醯胺和含有環脂族單元但不含芳族單元的聚醯胺之摻合物。

[發明簡述]

本發明係關於透明組成物，包含以重量計的下列物種，總計是100%：

● 5至40%非晶狀聚醯胺(B)，其基本上得自縮合反應：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

* 至少一種二胺(選自環脂族二胺和脂族二胺)和至少一種二酸(選自環脂族二酸和脂族二酸)，這些二胺或二酸單元的至少一者屬環脂族，

* 環脂族 α, ω -胺基羧酸，

* 這兩種可能物種之組合，

* 選用之選自 α, ω -胺基羧酸或可能的對應內醯胺、脂族二酸和脂族二胺中之至少一種單體，

● 0 至 40%軟性聚醯胺(C)，選自含有聚醯胺嵌段和聚醚嵌段之共聚物及共聚醯胺，

● 0 至 20%用於(A)和(B)的相容劑(D)，

● 0 至 40%軟性修飾劑(M)，

● (C)+(D)+(M)介於 0 和 50%之間，

● 至 100%的餘者是半晶狀聚醯胺(A)。

所謂"透明"是指於 560 奈米測定 2 毫米厚者的透光率高於或等於 50%。以高於或等於 80%為佳。

此描述中所謂"聚醯胺"亦包括共聚醯胺，其可以含有比例不會影響聚醯胺基本品質的第三種單體。

所謂"半晶狀"包括具有玻璃化轉變溫度 T_g 和熔解溫度 m_p 的(共)聚醯胺。

所謂"非晶狀"包括改變至液態或熔融態的聚醯胺，因此可於高於其 T_g 使用。基本上，這些聚合物的 DSC 中未見其 m_p 。但它們有一強度可被忽略且不會影響聚合物的基礎非晶狀本質。

根據本發明之定義係此技藝一般接受的定義。可以參

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明（ 6 ）

考"ENPLAs, Booklet on Engineering Plastics", 2.1 節, 12-13 頁, 1991 年編輯, "The Japan Engineering Association" 印行。

本發明之組成物具有許多優點：

其為半晶狀，類似於聚醯胺(A)，即，其可藉昇華作用裝飾。晶狀結構小至使得組成物透明。

其不會過於堅硬，如同以前技術的半芳族聚醯胺一般。其撓曲模量可介於 1400 和 600 MPa 之間(此於樣品於 23 °C、50 %RH 適應 15 天之後測得)。特定言之，PA11 模量是 1000 MPa，相較於堅硬聚醯胺的撓曲模量是 2000 MPa 及軟性聚醯胺的撓曲模量是 500 MPa，其被視為平均值。

其具延展性，具良好撞擊強度和耐破裂性及良好的耐蝕性。希望物件(如：板)適用於各式各樣成形操作(冷模製、拉伸)以得到最終產物(如：滑雪板)。

此外，其水氣敏感度低，這基本上是因為(A)所用單體含至少 9 個碳原子，如：PA11、PA12、PA10.12、CoPA9/10.2。憑藉(A)的半晶狀本質，其具有良好耐化學品性、良好耐破裂性和良好的抗老化性。

因為形成透明材料的溫度低至非常接近或甚至相同或甚至低於(A)的一般混合溫度(在壓出機或混合機中熔融摻合)，使得透明材料易於製造。基本上，此溫度約 270 °C。(D)量越高，此溫度越低。以前技藝中，脂族聚醯胺和半芳族聚醯胺必須於約 310 °C 或 340 °C 混合。

五、發明說明(7)

溫度較低的優點在於：可於一般混合條件下製得此新材料，不會分解，組成物不會變黃，問題少或者具有膠凝溫度(若有的話)，組成物較易回收(可以更容易地用於新用途)。

非常易於使用(基本上壓出使用)。熔融材料的性質足夠(黏度足夠)且穩定(產製物件期間內不會變動)且沒有煙霧或沉積物，此與以前技藝的某些透明聚醯胺組成物不同。

本發明亦係關於含括本發明之組成物的物件，如：板、膜、片、管和外框，係關於藉注模法製得的物件，特別是之後結合於滑雪板上的膜和片。

本發明亦係關於前述物件，其係經本發明之組成物所構成之透明保護層裝飾(例如，藉由昇華作用)和塗覆。

[發明詳述]

關於半晶狀聚醯胺(A)，可提及的有(i)脂族聚醯胺，其為脂族 α, ω -胺基羧酸、內醯胺之縮合產物或脂族二胺和脂族二酸之縮合產物，和(ii)其他聚醯胺，只要它們為半晶狀即可。這些其他的半晶狀聚醯胺中，較佳者是晶狀結構小至足以接近透明者；其例子有 PA PACM-12，其中，PACM 代表對-胺基二環己基甲烷，而 12 代表 C12 二酸。

脂族 α, ω -胺基羧酸的例子有胺基己酸、7-胺基庚酸

五、發明說明（ 8 ）

、11-胺基十一酸和12-胺基十二酸。內醯胺的例子有：己內醯胺、庚內醯胺和月桂內醯胺。脂族二胺的例子有：己二胺、伸十二基二胺和三甲基己二胺。脂族二酸的例子有：己二酸、壬二酸、癸二酸、辛二酸和十二基二羧酸。

脂族聚醯胺中，其非限制例有下列聚醯胺：聚己內醯胺 (PA-6)、聚十一內醯胺 (PA-11)、聚月桂內醯胺 (PA-12)、聚伸丁基己二醯胺 (PA-4,6)、聚伸己基己二醯胺 (PA-6,6)、聚伸己基壬二醯胺 (PA-6,9)、聚伸己基癸二醯胺 (PA-6,10)、聚伸己基十二醯胺 (PA-6,12)、聚伸癸基十二醯胺 (PA-10,12)、聚伸癸基癸二醯胺 (PA-10,10)及聚伸十二基十二醯胺 (PA-12,12)。

較佳情況中，(A)衍生自含有至少9個碳原子的內醯胺、含有至少9個碳原子的 α, ω -胺基羧酸或二胺和二酸之縮合反應，使得二胺或二酸含有至少9個碳原子。較佳情況中，(A)是PA-11或PA-12，以PA-12為佳。(A)是脂族聚醯胺之摻合物的情況亦屬本發明範圍內。

根據另一較佳形式，(A)是平衡的聚醯胺。根據它們的末端基團賦予聚醯胺名稱。

根據其製法和/或所用的鏈限制劑，聚醯胺可能具有過多酸或胺末端基團或者甚至可能具有衍生自選用限制劑結構的一部分烷基或其他末端基團，例如：芳基或任何其他官能性。過多的酸末端基團衍生自二胺鏈限制劑。主要的胺鏈限制劑導致聚醯胺鏈具有烷基末端和胺末端。

所謂的二胺聚醯胺， $PA_{di}NH_2$ ，是指滿足下列標準的

五、發明說明（ 9 ）

聚醯胺：

*其具有某些量的鏈末端位於胺基(NH₂)的兩側

*位於胺基(NH₂)的兩側上的鏈末端量比位於二酸鏈上的量(如果有的話)來得多

*胺基濃度高於酸基的總濃度

*添加二胺作為鏈限制劑，或者，在聚醯胺以二胺和二酸為主(如：PA6-6)時，添加其量比二酸共聚單體來得多的二胺共聚單體，得到 PA_{di}NH₂。

因此這些聚醯胺被簡稱為 PA 二胺或 PA_{di}NH₂。

將因素對立的聚醯胺被稱為二酸。

聚醯胺達平衡，如果：

*未添加限制劑或未過量添加共聚單體之一

*胺和酸的濃度基本上相等。

欲定出聚醯胺末端本質和具這些末端的鏈百分比，可以使用已知方法測定分子量，如：SEC(立體排斥層析法)和用以分析胺和酸官能性的方法。本申請案中，所謂 SEC 是指聚合物分子量藉立體排斥層析法測定，此技巧及更特別是其於聚醯胺和聚醯胺團聯聚醚方面之使用揭示於 "Journal of Liquid Chromatography, 11 (16) , 3305 - 3319 (1988)"。至於末端基團之測定，如：用於 PA - 6，樣品溶解於酚的甲醇溶液中，胺以對-甲苯磺酸的甲醇溶液滴定。用於酸末端基團時(再度以 PA - 6 為例)，樣品溶解於苯甲醇中，以氫氧化鉀於苯甲醇中之溶液滴定酸官能基。

五、發明說明 (10)

關於含有環脂族單元的非晶狀聚醯胺(B)，環脂族二胺可以是雙(4-胺基環己基)甲烷(BACM)、雙(3-甲基-4-胺基環己基)甲烷(BMACM)和 2,2-雙(3-甲基-4-胺基環己基)丙烷(BMACP)和對-胺基二環己基甲烷(PACM)之異構物。可用的其他二胺可以是異佛酮二胺(IPDA)和 2,6-雙(胺基甲基)原冰片烷(BAMN)。之前已描述脂族二酸。例如，PA-IPDA,12 製自異佛酮二胺與十二基二酸之縮合反應。非晶狀聚醯胺(B)可以視情況地含有至少一種選自如下的單體或共聚單體：

α, ω -胺基羧酸，

脂族二酸，

脂族二胺；

之前曾描述這些產物。至於(B)的例子，可提及的有 PA-IPDA,10、coPA-IPDA、10/12 和 PA-IDPA,12。(B)為數種非晶狀聚醯胺之摻合物的情況亦屬本發明之範圍內。

關於軟性聚醯胺(C)及含有聚醯胺嵌段和聚醚嵌段的第一種共聚物，這些得自含有反應性末端的聚醯胺嵌段與含有反應性末端的聚醚嵌段之共聚縮合反應，例如，特別是：

1) 含有二胺鏈末的聚醯胺嵌段與含有羧酸鏈末的聚環氧烷嵌段。

2) 含有二羧酸鏈末的聚醯胺嵌段與含有二胺鏈末的聚環氧烷嵌段(得自脂族二羟基化的 α, ω -聚環氧烷(被稱為聚醚二醇)之氰基乙基化反應和氫化反應)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

3) 含有二羧酸鏈末的聚醯胺嵌段與聚醚二醇，此處得到的產物特別是聚醚酯醯胺。共聚物(C)以此類型為佳。

含有二羧酸鏈末的聚醯胺嵌段衍生自，例如，有限制鏈的二羧酸存在時， α, ω -胺基羧酸、內醯胺或二羧酸和二胺之縮合反應。

聚醯胺嵌段的數均分子量 M_n 介於 300 和 15000 之間，以介於 600 和 5000 之間為佳。聚醚嵌段的分子量 M_n 介於 100 和 6000 之間，以介於 200 和 3000 之間為佳。

含有聚醯胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物亦可包含不規則分佈的單元。這些聚合物可藉聚醚和聚醯胺嵌段先質之同時反應而製得。

例如，聚醚二醇、內醯胺(或 α, ω -胺基酸)和限制鏈的二酸可以在有少量水存在時反應。所得聚合物基本上含有不同長度的聚醚嵌段、聚醯胺嵌段，亦有各種不規則地反應的物劑，它們不規則地分佈於聚合物鏈中。

無論這些含有聚醯胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物是衍生自事先製得之聚醯胺和聚醚嵌段之共聚縮合反應或者是衍生自單槽反應，它們的，如：Shore D 硬度介於 20 和 75 之間，以介於 30 和 70 之間為佳，固有黏度介於 0.8 和 2.5 之間(於間-甲酚中於 250°C，初濃度是 0.8 克 / 100 毫升的條件下測得)。MFI 介於 5 和 50 之間(235°C，1 公斤載重)。

五、發明說明 (12)

聚醚二醇嵌段未經修飾地使用並與含有羧酸末端的聚醯胺共聚縮合，或者，它們經胺化以轉變成聚醚二胺及與含有羧酸末端的聚醯胺嵌段縮合。它們亦可與聚醯胺先質和鏈限制劑摻合，而製得單元不規則分佈之含聚醯胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物。

含聚醯胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物揭示於美國專利案第 4 331 786、US4 115 475、US4 195 015、US4 839 441、US4 864 014、US4 230 838 和 US4 332 920。

可以區分為含有聚醯胺嵌段和聚醚嵌段的三種類型共聚物。根據第一種類型，含有二羧酸鏈末的聚醯胺嵌段衍生自，如：在限制鏈的二羧酸存在時， α, ω -胺基羧酸、內醯胺或二羧酸和二胺之縮合產物或脂族二胺和脂族二酸之縮合反應。 α, ω -胺基羧酸的例子有：胺基十一酸；內醯胺的例子有：己內醯胺和月桂內醯胺；二羧酸的例子有：己二酸、癸二酸和十二基二酸；二胺的例子有：己二胺。較佳情況中，聚醯胺嵌段製自聚醯胺 12 或聚醯胺 16。

根據第二種類型，聚醯胺嵌段源自於有具 4 至 12 個碳原子的二羧酸存在時，一或多種 α, ω -胺基羧酸和 / 或一或多種具 6 至 12 個碳原子的內醯胺之縮合反應，其分子量低，即， M_n 由 400 至 1,000。 α, ω -胺基羧酸的例子有：胺基十一酸和胺基十二酸。二羧酸的例子有：己二酸、癸二酸、異-苯二甲酸、丁二酸、1,4-環己二羧酸、對-苯二甲酸、硫代異-苯二甲酸的鈉或鋰鹽、二聚合的脂肪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

酸(這些二聚合的脂肪酸的二聚體含量至少 98%，以經氫化者為佳)和十二基二酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ 。內醯胺的例子有：己內醯胺和月桂內醯胺。在己二酸或十二基二酸存在時，藉月桂內醯胺之縮合反應得到聚醯胺嵌段，其 M_n 是 750，熔點是 127-130°C。

根據第三個類型，聚醯胺嵌段源自於至少一種 α, ω -胺基羧酸(或內醯胺)、至少一種二胺和至少一種二羧酸之縮合反應。 α, ω -胺基羧酸、內醯胺和二羧酸可以選自前述者。此二胺可以是具 6 至 12 個碳原子的脂族二胺並可為芳系和 / 或飽和環狀物。其例子有：己二胺、哌嗪、1-胺基乙基哌嗪、雙胺基丙基哌嗪、丁二胺、辛二胺、癸二胺、伸十二基二胺、1,5-二胺基己烷、2,2,4-三甲基-1,6-二胺基己烷、二胺多元醇、異佛酮二胺(IPD)、甲基戊二胺(MPDM)、雙(胺基環己基)甲烷(BACM)和雙(3-甲基-4-胺基環己基)甲烷(BMACM)。

第二和第三個類型中，選擇聚醯胺嵌段的各種構份和它們的比例，以得到熔點低於 150°C 者，以介於 90°C 和 135°C 之間為佳。

熔點低的共聚醯胺揭示於 US 4 483 975、DE 3 730 504 和 US 5 459 230，相同比例的比例構份用於聚醯胺嵌段。

聚醚嵌段可佔含有聚醯胺和聚醚嵌段之共聚物的 5 至 85 重量%。聚醚嵌段可以含有環氧乙烷單元以外的單元，如：環氧丙烷或聚四氫呋喃(其形成聚丁二醇序列)。也可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

以同時使用 PEG 嵌段(即，由環氧乙烷單元構成者)、PPG 嵌段(即，由環氧丙烷單元構成者)及 PTMG 嵌段(即，由丁二醇單元構成者，亦稱為聚四氫呋喃)。以使用 PPG 或 PTMG 嵌段為佳。含有聚醯胺和聚醚嵌段的這些共聚物中的聚醚嵌段量以佔共聚物的 10 至 50 重量%為佳，35 至 50 重量%較佳。

含聚醯胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物可製自任何用以使聚醯胺嵌段和聚醚嵌段接合的方法。實施上，基本上使用兩種方法，一者是二步驟法，另一者是單步驟法。

二步驟法包括：先在有限制鏈的二羧酸存在時，藉聚醯胺先質之縮合反應，製得含有羧酸末端的聚醯胺嵌段，之後，在第二個步驟中，添加聚醚和觸媒。

一旦製得含有羧酸末端的聚醯胺，就添加聚醚和觸媒。聚醚可以單次或分多次添加，觸媒亦同。

觸媒定義為有助於聚醯胺嵌段與聚醚嵌段藉酯化反應結合的任何物劑。觸媒以選自鈦、鋯和鉛的金屬(M)衍生物為佳。

此方法和這些觸媒揭示於 US 4 332 920、US 4 230 838、US 4 331 786、US 4 252 920、JP 07145368A、JP 06287547A 和 EP613919。

至於單步驟法，用於二步驟法的所有物劑(即，聚醯胺先質、限制鏈的二羧酸、聚醚和觸媒)摻合。這些是與前述二步驟法中相同的物劑和相同的觸媒。聚醯胺先質僅有內醯胺時，添加少量水較有利。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

此共聚物基本上具有相同的聚醚嵌段和相同的聚醯胺嵌段，但亦有少部分不同物劑不規則地反應且不規則地分佈於聚合物鏈中。

較有利的情況中，選擇(C)以便能夠使用較少量的(B)得到透明組成物。

關於構成共聚醯胺的軟性聚醯胺 (C)，此得自至少一種 α, ω -胺基羧酸(或內醯胺)、至少一種二胺和至少一種二羧酸之縮合反應，或得自至少一種 α, ω -胺基羧酸(或其可能的對應內醯胺或一種內醯胺和其他 α, ω -胺基羧酸形式)之縮合反應。這些構份如前面所定義者。

共聚醯胺的例子有：己內醯胺和月桂基內醯胺之共聚物(PA6/12)，己內醯胺、己二酸和己二胺之共聚物(PA6/6-6)，己內醯胺、月桂內醯胺、己二酸和己二胺之共聚物(PA6/12/6-6)，己內醯胺、月桂內醯胺、11-胺基十一酸、壬二酸和己二胺之共聚物(PA6/6-9/11/12)，己內醯胺、月桂基內醯胺、11-胺基十一酸、己二酸和己二胺之共聚物(PA6/6-6/11-12)，月桂內醯胺、壬二酸和己二胺之共聚物(PA6-9/12)。較佳共聚物是具顯著共聚本質(即，各種共聚單體比例相當)的共聚醯胺，其性質與對應聚醯胺均聚物的差距最大。(C)是數種含聚醯胺嵌段和聚醚嵌段之共聚物或數種共聚醯胺之摻合物或任何這些可能性之組合情況亦屬本發明之範圍內。

關於(A)和(B)的相容劑(D)，其為降低使得(A)和(B)之

五、發明說明 (16)

摻合物透明所須溫度的物劑。以聚醯胺為佳。例如，如果(A)是 PA-12，則(D)是 PA-11。其以經催化的脂族聚醯胺為佳。

至於經催化的聚醯胺(D)，如前述關於(A)所述聚醯胺，但含有聚縮反應觸媒，如：無機或有機酸，如：磷酸。製得聚醯胺(D)之後，觸媒可以，如，利用相當簡單的方式，加至聚醯胺(D)中，較佳情況中，其為製備時所用觸媒剩餘者。所謂“經催化的聚醯胺”是指合成基礎樹脂的步驟之後，在製備本發明之組成物的後續步驟期間內，化學反應持續進行者。摻合聚醯胺(A)和(C)和(D)以製備本發明之組成物的期間內，聚合反應和 / 或去聚合反應可以極實質方式進行。基本上，申請人相信(但不欲限於此解釋)：鏈持續聚合(鏈增長)及枝化(如，藉由磷酸而橋連)。此外，可以認為：有重新平衡聚合反應平衡的趨勢，因此是一種均質化類型。但建議徹底乾燥聚醯胺(以小心地控制水氣含量為佳)以免發生去聚合反應。相對於樹脂(D)，觸媒量可介於 5ppm 和 15,000ppm 磷酸之間。就其他觸媒(如：硼酸)而言，內容物不同且可以根據用於聚醯胺之聚縮反應之一般技巧地適當選擇。

至於軟性修飾劑(M)，其例子有：官能基化的聚烯烴、已接枝的脂族聚酯、視情況經接枝之含有聚醚嵌段和聚醯胺嵌段的共聚物及乙烯和(甲基)丙烯酸烷酯和 / 或飽和乙烯基羧酸酯之共聚物。此含聚醚嵌段和聚醯胺嵌段的共聚物可以選自前述用於(C)者，軟性共聚物選自撓曲模量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

低於 200MPa 者。

此修飾劑亦可以是具聚醯胺分枝的聚烯烴鏈或聚醯胺低聚物；因此，其與聚烯烴和聚醯胺具親和力。

此軟性修飾劑亦可以是含有至少一個能夠與(A)相配伍之嵌段和至少一個能夠與(B)相容之嵌段的團聯共聚物。

官能化的聚烯烴是包含 α -烯烴單元和環氧基或羧酸或羧酸酐單元的聚合物。

其例子有：聚烯烴或 SBS、SIS、SEBS、ERP (亦稱為 EPM) 或 EPDM 團聯聚合物，其接有不飽和環氧化物(如：(甲基)丙烯酸縮水甘油酯)或羧酸(如：(甲基)丙烯酸)或不飽和羧酸酐(如：順-丁烯二酸酐)。EPR 代表乙烯-聚丙烯彈料，EPDM 代表乙烯-聚丙烯-二烯彈料。

所謂“聚烯烴”是指包含烯烴單元(如：乙烯、丙烯、1-丁烯)或任何其他 α -烯烴單元的聚合物。其例子有：

— 聚乙烯，如：LDPE、HDPE、LLDPE 或 VLDPE、聚丙烯、乙烯/丙烯共聚物或二茂金屬 PE；

— 乙烯與選自不飽和羧酸酯或鹽或不飽和乙烯基羧酸酯產物中之至少一者之共聚物。

較佳情況中，聚烯烴選自 LLDPE、VLDPE、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和乙烯/(甲基)丙烯酸烷酯共聚物。密度以介於 0.86 和 0.965 之間為佳，熔融指數(MFI)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

可以介於 0.3 和 40 之間。

軟性修飾劑的例子有：

— 乙烯、不飽和環氧化物和選用之不飽和羧酸鹽或酯或飽和乙烯基羧酸酯之共聚物。這些是，例如，乙烯 / 乙酸乙烯酯 / (甲基)丙烯酸縮水甘油酯共聚物或乙烯 / (甲基)丙烯酸烷酯 / (甲基)丙烯酸縮水甘油酯共聚物；

— 乙烯、不飽和羧酸酐和 / 或不飽和羧酸(其可經金屬(Zn)或鹼金屬(Li)部分中和)及選用之不飽和羧酸酯或飽和乙烯基羧酸酯的共聚物。這些是，例如，乙烯 / 乙酸乙烯酯 / 順-丁烯二酸酐共聚物或乙烯 / (甲基丙烯酸)烷酯 / 順-丁烯二酸酐共聚物或交替的乙烯 / (甲基)丙烯酸 Zn 或 Li / 順-丁烯二酸酐共聚物；

— 聚乙烯、聚丙烯、乙烯 / 丙烯共聚物，其經不飽和羧酸酐接枝或共聚，之後與一胺基聚醯胺(或聚醯胺低聚物)縮合。這些產物揭示於 EP 342 066。

較佳情況中，官能化的聚烯烴選自乙烯 / (甲基)丙烯酸烷酯 / 順-丁烯二酸酐共聚物、乙烯 / 乙酸乙烯酯 / 順-丁烯二酸酐共聚物、乙烯 / 丙烯共聚物，其主要含有被順-丁烯二酸酐接枝的丙烯，之後，與一胺基聚醯胺 6 或己內醯胺的一胺基低聚物縮合。

較佳情況中，其為乙烯 / (甲基)丙烯酸烷酯 / 順-丁烯二酸酐共聚物，包含高至 40 重量%(甲基)丙烯酸酯和高至 10 重量%順-丁烯二酸酐。此(甲基)丙烯酸烷酯可以選

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸環己酯、異丁烯酸甲酯和異丁烯酸乙酯。

接枝的脂族聚酯有：經順-丁烯二酸酐、異丁烯酸縮水甘油酯、乙烯酯或苯乙烯接枝的聚己內酯。這些產物揭示於 EP711 791。

建議選擇不會降低組成物之透明度的軟性修飾劑。前述組成物 (A) + (B)、(A) + (B) + (C) 和 (A) + (B) + (C) + (D) 的優點在於：所得的折射指數與前述大多數修飾劑 (M) 差距不大。因此能夠添加折射指數相同（或非常類似）的修飾劑 (M)。以前技藝的透明聚醯胺組成物因為折射指數基本上比大多數一般修飾劑來得高，所以情況並非如此。

通常，修飾劑 (M) 用以進一步軟化或賦予特別的性質（因此被稱為“修飾劑”）且不會喪失有利的透明性、低溫製造性和可昇華性。修飾劑能夠提供的這些額外性質中，可提及的有：撞擊修飾劑用以改善撞擊強度，帶有反應性官能的修飾劑用以改善材料與底質之黏合性，修飾劑提供無光澤外觀，修飾劑用以提供絲般或滑順感，修飾劑用以使得材料更黏稠以用於吹模法。

摻合修飾劑以合併它們的效果較有利。

有利的組成物是其中的構份比（共 100%）如下面的表 1 所示者：

五、發明說明 (20)

表 1

A	B	C+D+M	C	D	M
100%之差值	5 to 40	0 to 50	0 to 40	0 to 20	0 to 40
100%之差值	20 to 30	0 to 50	0 to 40	0 to 20	0 to 40
100%之差值	5 to 40	0 to 30	0 to 30	0 to 20	0 to 30
100%之差值	10 to 30	0 to 30	0 to 30	0 to 20	0 to 30
100%之差值	20 to 30	0 to 30	0 to 30	0 to 20	0 to 30
100%之差值	10 to 30	0 to 20	0 to 20	0 to 20	0 to 20
100%之差值	10 to 30	5 to 15	0 to 15	0 to 15	0 to 15
100%之差值	20 to 30	0 to 20	0 to 20	0 to 20	0 to 20
100%之差值	20 to 30	5 to 15	0 to 15	0 to 15	0 to 15

根據熱塑料的一般技巧，本發明之組成物藉熔融摻合各式各樣構份(雙股螺旋，BUSS®或單股螺旋壓出機)製得。組成物可以製成顆粒以利於後續使用(滿足再熔解的需求)或者它們可以直接注入壓出機或共壓出模具或製造管、板、膜或外框的裝置中。關於此技藝者可以簡便地調整混合溫度以得到透明材料；一般而言，其能夠提高混合溫度，如：至約 280 或 290℃。

本發明之組成物可以包含穩定劑、抗氧化劑或 UV 安定劑。

[實例]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

使用下列產品：

ASAP：非晶狀半芳族聚醯胺 PA-12/BMACM、TA/BMACM、IA，其係使用雙(3-甲基-4-胺基環己基)甲烷(BAMCM)、月桂基內醯胺(L12)和異苯二甲酸和對-苯二甲酸(IA和TA)以莫耳比 1/1/0.3/0.7 藉熔融聚縮反應合成得到。

PA-11：Mw 是 45,000 至 55,000 的聚醯胺 11。

PA-11 cata：Mw 是 45,000 至 55,000 並含 3,700ppm 異磷酸(isophosphoric acid)觸媒的聚醯胺 11。

PEBA：含 Mn 為 5,000 的 PA-12 嵌段和 Mn 是 650 的 PTMG 嵌段之共聚物，其 MFI 是 4 至 10(克 / 10 分鐘，235 °C，1 公斤)。

L3210：Lotader®3210，一種乙烯 / 丙烯酸丁酯 / 順-丁烯二酸酐共聚物(重量比 90/7/3)，其 MFI (190°C、2.16 公斤)介於 4 和 6 之間，其為藉高壓自由基媒介催化反應得到的無規共聚物。

PA-12：Mw 是 45,000 至 55,000 的聚醯胺 12。

AX8840：Lotader®AX8840，一種乙烯 - 異丁烯酸縮水甘油酯共聚物(重量比 92/8)，其 MFI (190°C、2.16 公斤)介於 4 和 6 之間。

Lyl：Lotryl®7BA01，一種乙烯 / 丙烯酸丁酯共聚物(重量比 93/7)，其 MFI (190°C、2.16 公斤)介於 0.5 和 2 之間。

L/Lyl：AX8840 和 Lyl 的重量比 25/75 摻合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

所得結果示於下面的表 2。非晶狀聚醯胺(B)是 IPDA-12，其為異佛耳酮二胺和 C12 酸的縮合產物。結晶度以熔解熱除以常數表示。撓曲模量係樣品於 23°C、50%RH 適應 15 天測得。外觀和手感係於組成物壓成的片上測得。”實例”欄中，數字後的”c”代表其為比較例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (23)

表 2

實例	補足至 100%的 (A)半晶狀 PA	(B)含有環脂族單元的非晶狀 PA	(C)軟性 聚醯胺	(D) 相容劑	(M)軟性 修飾劑	透光率(560 奈米, 2 毫米/厚)	混合溫度	熔點
1c	PA11+25% PASA					>80%	320	185
2c	PA11					<50%		189
3	PA11	10%				>60%	≤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/Lyl	>60%	≤270	189
11c	PA12					<50%		178
12c	PA12	25%				>80%	350	
13c	PA12	25%				<30%	270	
14	PA12	10%		12% Pallcata		>60%	≤270	178
15	PA12	25%		12% Pallcata		>80%	≤270	178
16	PA12	25%		12% Pall		>80%	≤300	
17	PA12	25%	10% PEBA	12% Pallcata		>80%	≤270	
18	PA12	25%		12% Pallcata	6% L3210	>80%	≤270	
19	PA12	25%	10% PEBA	12% Pallcata	6% L3210	>80%	≤270	
20	PA12	25%	10% PEBA	12% Pallcata	36% L/Lyl	>60%	≤270	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：以聚醯胺爲主的透明組成物)

本發明係關於一種透明組成物，其包含以重量計的下列物種，總計是 100%：

● 5 至 40%非晶狀聚醯胺(B)，其基本上得自下列物種之縮合反應：

* 至少一種二胺(選自環脂族二胺和脂族二胺)和至少一種二酸(選自環脂族二酸和脂族二酸)，這些二胺或二酸單元的至少一者屬環脂族，

* 環脂族 α, ω -胺基羧酸，

* 這兩種可能物種之組合，

* 選用之選自 α, ω -胺基羧酸或可能的對應內醯胺、脂族二酸和脂族二胺中之至少一種單體，

● 0 至 40%軟性聚醯胺(C)，選自含有聚醯胺嵌段和聚醚嵌段之共聚物及共聚醯胺，

● 0 至 20%用於(A)和(B)的相容劑，

● 0 至 40%軟性修飾劑(M)，

● (C)+(D)+(M)介於 0 和 50%之間(D)，

● 至 100%的餘者是半晶狀聚醯胺(A)。

英文發明摘要(發明之名稱：POLYAMIDE-BASED TRANSPARENT COMPOSITION)

The invention relates to a transparent composition comprising, by weight, the total being 100%:

• 5 to 40% of an amorphous polyamide (B) which results essentially from the condensation:

➢ either of at least one diamine chosen from cycloaliphatic diamines and aliphatic diamines and of at least one diacid chosen from cycloaliphatic diacids and aliphatic diacids, at least one of these diamine or diacid units being cycloaliphatic,

➢ or of a cycloaliphatic α, ω -aminocarboxylic acid,

➢ or of a combination of these two possibilities, and

➢ optionally of at least one monomer chosen from α, ω -aminocarboxylic acids or the possible corresponding lactams, aliphatic diacids and aliphatic diamines,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

本發明亦係關於所得物件，如：板、膜、片、管和外框，此物件藉注模法得到，特別是之後結合於滑雪板上的膜和片。

本發明亦係關於經本發明之組成物所構成的透明保護層裝飾(如：藉由昇華作用)及塗覆的前述物件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

- 0 to 40% of a supple polyamide (C) chosen from copolymers containing polyamide blocks and polyether blocks and copolyamides,
- 0 to 20% of a compatabilizer (D) for (A) and (B),
- 0 to 40% of a supple modifier (M),
- with the condition that (C)+(D)+(M) is between 0 and 50%,
- the remainder to 100% being a semi-crystalline polyamide (A).

The invention also relates to the articles obtained, such as plates, films, sheets, tubes and profiles, the articles obtained by injection moulding and in particular the films and sheets which are then bonded to skis.

The invention also relates to the above articles decorated, for example, by sublimation, and coated with a transparent protective layer consisting of the composition of the invention.

訂

線

六、申請專利範圍

1
補充

1. 一種透明組成物，其包含以重量計的下列物種，總計是 100%：

(1) 5 至 40% 非晶狀聚醯胺 (B)，其基本上得自下列物種之縮合反應：

(i) 至少一種二胺 (選自環脂族二胺和脂族二胺) 或至少一種二酸 (選自環脂族二酸和脂族二酸)，這些二胺或二酸單元的至少一者為環脂族，

(ii) 或環脂族 α, ω -胺基羧酸，

(iii) 或至少一種二胺 (選自環脂族二胺和脂族二胺)、至少一種二酸 (選自環脂族二酸和脂族二酸) 和環脂族 α, ω -胺基羧酸，這些二胺或二酸單元的至少一者為環脂族，和

(2) 0 至 40% 軟性聚醯胺 (C)，選自含有聚醯胺嵌段和聚醚嵌段之共聚物及共聚醯胺，

(3) 0 至 20% 用於 (A) 和 (B) 的相容劑 (D)，

(4) 0 至 40% 軟性修飾劑 (M)，

條件為 (C)+(D)+(M) 介於 0 和 50% 之間 (但不包括兩個端值)。

(5) 至 100% 的剩餘物是半晶狀聚醯胺 (A)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，聚醯胺 (B) 包含至少一種選自 α, ω -胺基羧酸或對應的內醯胺、脂族二酸和脂族二胺之單體。

3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，(A) 衍生自含有至少 9 個碳原子的內醯胺、含有至少 9 個碳原子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍 2

的 α, ω -胺基羧酸或二胺和二酸之縮合反應，使得二胺或二酸含有至少 9 個碳原子。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其中，(A)是 PA-11 或 PA-12。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其中，(A)是平衡的聚醯胺。

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其中，非晶狀聚醯胺(B)的環脂族二胺是異佛酮二胺。

7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其中，(C)是含聚醯胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物。

8. 如申請專利範圍第 7 項之組成物，其中，含聚醯胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物係由 PA-6 或 PA-12 嵌段構成，且聚醚嵌段是 PTMG 嵌段。

9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其中，(C)是共聚醯胺。

10. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其中，(A)是 PA-12 而 (D)是 PA-11。

11. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其中，相容劑(D)是經催化的聚醯胺。

12. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其中，(A)是 PA-12，且 (D)是經催化的 PA-11。

13. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其中，軟性修飾劑(M)選自乙烯-聚丙烯(EPR)共聚物，經順-丁烯二酸酐接枝之 EPDM 共聚物、乙烯/(甲基)丙

六、申請專利範圍 3

烯酸烷酯 / 順-丁烯二酸酐共聚物，後者共聚物與乙烯和(甲基)丙烯酸烷酯之共聚物混合。

14. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其中，構份比例如下(總計 100%)：

補足至 100%的(A)，

20 至 30%(B)，

0 至 40%(C)，

0 至 20%(D)，

0 至 40%(M)，

(C)+(D)+(M)介於 0 和 50%之間(但不包括兩個端值)。

15. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其中，構份比例如下(總計 100%)：

補足至 100%的(A)，

5 至 40%(B)，

0 至 30%(C)，

0 至 20%(D)，

0 至 30%(M)，

(C)+(D)+(M)介於 0 和 30%之間(但不包括兩個端值)。

16. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其中，構份比例如下(總計 100%)：

補足至 100%的(A)，

10 至 30%(B)，

六、申請專利範圍 4

0 至 30%(C) ,

0 至 20%(D) ,

0 至 30%(M) ,

(C)+(D)+(M)介於 0 和 30%之間（但不包括兩個端值）。

17. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其中，構份比例如下（總計 100%）：

補足至 100%的 (A) ,

20 至 30%(B) ,

0 至 30%(C) ,

0 至 20%(D) ,

0 至 30%(M) ,

(C)+(D)+(M)介於 0 和 30%之間（但不包括兩個端值）。

18. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其中，構份比例如下（總計 100%）：

補足至 100%的 (A) ,

10 至 30%(B) ,

0 至 20%(C) ,

0 至 20%(D) ,

0 至 20%(M) ,

(C)+(D)+(M)介於 0 和 20%之間（但不包括兩個端值）。

19. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物

六、申請專利範圍 5

，其中，構份比例如下（總計 100%）：

補足至 100%的 (A)，

10 至 30%(B)，

0 至 15%(C)，

0 至 15%(D)，

0 至 15%(M)，

(C)+(D)+(M)介於 0 和 15%之間（但不包括兩個端值）。

20. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物

，其中，構份比例如下（總計 100%）：

補足至 100%的 (A)，

20 至 30%(B)，

0 至 20%(C)，

0 至 20%(D)，

0 至 20%(M)，

(C)+(D)+(M)介於 0 和 20%之間（但不包括兩個端值）。

21. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物

，其中，構份比例如下（總計 100%）：

補足至 100%的 (A)，

2 至 30%(B)，

0 至 15%(C)，

0 至 15%(D)，

0 至 15%(M)，

六、申請專利範圍 6

(C)+(D)+(M)介於 0 和 15%之間（但不包括兩個端值）。

22. 一種物件，其係由如申請專利範圍第 1 項之組成物構成，其為板、膜、片、管或外框，且藉由注模法得到。

23. 如申請專利範圍第 22 項之物件，其為結合於滑雪板上的膜和片。

24. 如申請專利範圍第 22 項之物件，其經如申請專利範圍第 1 項之組成物所構成的透明保護層裝飾和塗覆。

25. 如申請專利範圍第 24 項之物件，其藉由昇華作用予以裝飾。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂