



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 26 849 T2** 2004.11.04

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 897 412 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 26 849.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB97/00533**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 919 598.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/043335**

(86) PCT-Anmeldetag: **09.05.1997**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **20.11.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.02.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **17.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.11.2004**

(51) Int Cl.7: **C08K 5/3435**

C08L 77/00

(30) Unionspriorität:

9609742 **10.05.1996** **GB**

(73) Patentinhaber:

**Clariant Finance (BVI) Ltd., Road Town, Tortola,
VG**

(74) Vertreter:

Spott & Weinmiller, 80336 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL

(72) Erfinder:

KAUL, Lal, Bansi, CH-4105 Biel-Benken, CH

(54) Bezeichnung: **VERBESSERUNGEN IM -ODER IN BEZUG AUF ORGANISCHE POLYAMIDZUSAMMENSETZUN-
GEN**

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

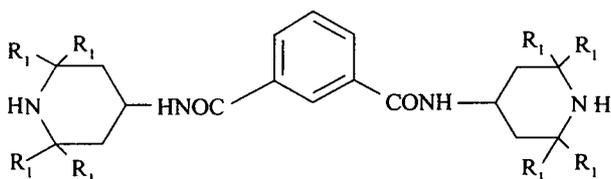
[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Wärmebeständigkeit, der Lichtbeständigkeit, der chemischen Beständigkeit und der Anfärbbarkeit synthetischer Polyamide sowie der Beständigkeit und Lichtechtheit der Farbstoffe in gefärbten oder pigmentierten synthetischen Polyamiden. Die Erfindung sieht ausserdem ein Verfahren des verbesserten Färbens oder des industriellen Einfärbens synthetischer Polyamide vor. Die Erfindung betrifft auch eine Zusammensetzung eines Stabilisatormasterbatches sowie modifizierte Polyamide, die durch das genannte Verfahren erreichbar sind.

[0002] Synthetische Polyamide werden normalerweise, besonders bei Spinnverfahren, bei Temperaturen um 270°C oder darüber verarbeitet. Bei diesen Temperaturen gibt es Probleme mit der Wärmebeständigkeit der synthetischen Polyamide. Dies kann ernste Folgen haben, wenn während des Spinnens des synthetischen Polyamids der Durchsatz des Polymers gestört wird, so dass das Polymer den hohen Temperaturen des Spinnapparats über längere Zeiträume hinweg ausgesetzt wird, als dies unter normalen Betriebsbedingungen des Apparats erwartet werden würde. Unter solchen Umständen besteht eine steigende Wahrscheinlichkeit, dass die synthetischen Polyamide sich durch die Wärme zersetzen. Weitere Mängel der Polyamide sind ihre schlechte Lichtbeständigkeit, ihre schlechte Beständigkeit bei der Schmelzverarbeitung aufgrund ihrer Anfälligkeit für Oxidation, ihre schlechte thermische Alterung und schlechte Beständigkeit gegen chemische und oxidative Einwirkungen, sowie ihre hochreduzierenden Polymerschmelzen, wodurch sich die Eignung der Farbstoffe und Zusatzstoffe besonders bei Schmelzverfahren einschränkt. Der photochemische Abbau wird manchmal im Fall von gefärbten Materialien aufgrund des Schadens, der den Substraten im Färbprozess zugefügt wird, und/oder des schädigenden photochemischen Einflusses bestimmter Färbemittel weiter verstärkt.

[0003] Aufgabe der Erfindung ist es, einen einzigartigen Stabilisator bereitzustellen, der speziell auf den Einsatz bei Polyamiden zugeschnitten ist, um die genannten Mängel zu überwinden.

[0004] Die Aufgabe wird durch eine multifunktionale Verbindung erreicht, die hierin definiert wird, welche Gruppen enthält, die sterisch gehinderte Stickstoffatome tragen. Sie verleiht den Substraten und den aufgetragenen Farbstoffen photochemische und oxidative thermische/chemische Beständigkeit. Sie verbessert auch die Farbstoffaffinität für vormetallisierte sowie metallfreie Säurefarbstoffe.

[0005] Die Erfindung sieht in einem ihrer Aspekte ein Verfahren zur Erhöhung der Wärmebeständigkeit, der Lichtbeständigkeit, der chemischen Beständigkeit und der Farbstoffaffinität synthetischer Polyamide und im besonderen pigmentierter und/oder gefüllter synthetischer Polyamide vor, indem vor oder während der Verarbeitung eine wirksame Menge eines Zusatzstoffes gemäss der Formel (I) beigemischt wird,



wobei R₁ eine Methylgruppe darstellt.

[0006] Durch Hinzufügen einer wirksamen Menge des oben beschriebenen Zusatzstoffes zu synthetischen Polyamiden kann man die Wärmebeständigkeit, die Lichtbeständigkeit, die chemische Beständigkeit und die Farbstoffaffinität des Polymers sowie die Beständigkeit und Lichtechtheit der Farbstoffe in den gefärbten oder pigmentierten Polyamiden erhöhen, ohne bestimmte erwünschte physikalische Merkmale des Polymers zu verändern, zum Beispiel die relative Viskosität und den Grad der Polymerisation. Weiterhin zeigt das synthetische Polyamid eine niedrigere Tendenz zu vergilben und weist verbesserte Dehnbarkeit und Zugfestigkeit auf.

[0007] Die Erfindung sieht in einem anderen Aspekt ein Verfahren zur Verbesserung der industriellen Einfärbung von synthetischen Polyamiden vor, indem ein synthetisches Polyamid, ein geeigneter Farbstoff oder Pigment und ein Zusatzstoff gemäss der Formel (I), wie er oben definiert ist, vermischt werden.

[0008] Der Zusatzstoff gemäss der Formel (I) kann in dem synthetischen Polyamid in Höhen von 0,1 bis 5,0, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-% anwesend sein, bezogen auf das Gesamtgewicht des wärmostabilisierten synthetischen Polyamids.

[0009] Das Polyamid, das stabilisiert werden soll, kann ein Homopolyamid, ein Copolyamid, eine Mischung

oder ein Gemisch von Polyamiden oder von einem Polyamid und einem anderen Polymer sein.

[0010] Bevorzugt werden Homopolyamide und/oder Copolyamide, die von ω -Amino-hexansäure, ω -Aminoheptansäure, ω -Aminooctansäure, ω -Aminopelargonsäure, ω -Aminodecansäure, ω -Aminoundecansäure, ω -Aminolaurinsäure, Caprolactam, Lactam-7, Lactam-8, Lactam-9, Lactam-10, Lactam-11 und/oder Lauro-lactam erzeugt werden.

[0011] Die Polyamide, die stabilisiert werden sollen, können auch aus einer der folgenden Gruppen von Polyamiden ausgewählt werden, zum einen etwa solche, die auf Dimethylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Polyetherdiamin und Mischungen hiervon basieren, und andererseits solche, die auf Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Nonedicarbonsäure, Decandicarbonsäure, Un-decandisäure, Dodecandisäure, dimerisierten fetthaltigen Säuren und Mischungen hiervon basieren.

[0012] Die Zubereitung der synthetischen Polyamide, die gemäss der Erfindung stabilisiert sind, kann durch herkömmliche Mittel erreicht werden, vorzugsweise durch das Vermischen des Zusatzstoffes der Formel (I) mit geschmolzenem synthetischem Polyamid in einem geeigneten Behälter, zum Beispiel in einem Extruder vor dem Schmelzen oder Spinnen, oder vor oder während des Polykondensationsverfahrens der synthetischen Polyamide selbst.

[0013] Die synthetischen Polyamide, die in der Erfindung verwendet werden sind vorzugsweise gefärbt oder pigmentiert, zum Beispiel durch die dosierte Direktapplikation oder durch die Applikation in der Schmelze, in Übereinstimmung mit herkömmlicher Technologie. Jede Art von Farbstoff oder Pigment ist geeignet, vorausgesetzt, sie sind bei den hohen Temperaturen, die während der Schmelze auftreten, beständig. Bevorzugte Farbstoffe sind Monoazokomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, die bei den hohen Betriebstemperaturen, etwa beim Spinnverfahren, ausreichend beständig sind. Bevorzugte reaktive Farbstoffe sind die halogenhaltigen Triazinyl- oder die metallisierten Azofarbstoffe, die Vinylgruppen enthalten, insbesondere die mit Chrom, Nickel oder Kupfer metallisierten Farbstoffe. Bevorzugte Pigmente sind zum Beispiel Pigmentgelb 192, Pigmentorange 68 und Pigmentrot 149. Bevorzugte polymerlösliche Farbstoffe sind zum Beispiel das Lösemittel Rot 179.

[0014] Falls die Farbstoffe oder Pigmente in Verbindung mit den synthetischen Polyamiden eingesetzt werden, werden sie vorzugsweise in Höhen von 0,1 bis 10 Teilen, bevorzugter 0,1 bis 4 Teilen pro 100 Teilen des synthetischen Polyamids eingesetzt.

[0015] Synthetische Polyamide können zusätzlich noch Füllstoffe oder Fasern enthalten, zum Beispiel Glas-kugeln oder Glasfasern und/oder Mattierungsmittel, zum Beispiel Titandioxid, das in Proportionen von 0,1 bis 5 Teilen, bevorzugter von 0,2 bis 2,0 Teilen anwesend sein kann, zum Beispiel 0,2 Teile pro 100 Teile Polyamid.

[0016] Die Erfindung sieht in einem weiteren Aspekt eine Zusammensetzung eines Stabilisatormasterbatches vor, die durchsichtig ist. Die Zusammensetzungen des Stabilisatormasterbatches gemäss der Erfindung umfassen 10 bis 80% Gewichtsanteil, vorzugsweise 5 bis 50% Gewichtsanteil, bevorzugter 15 bis 40% Gewichtsanteil der Verbindung gemäss Formel (I), und 90 bis 20% Gewichtsanteil, vorzugsweise 95 bis 50% Gewichtsanteil, bevorzugter 85 bis 60% Gewichtsanteil eines thermoplastischen Trägerpolymers, das mit dem Polyamid, das stabilisiert werden soll, identisch oder kompatibel ist.

[0017] Eine Zusammensetzung des Masterbatches kann zusätzlich zu dem Zusatzstoff gemäss der Erfindung ein Färbemittel enthalten. In diesem Fall umfassen solche Zusammensetzungen 2,5 bis 40% Gewichtsanteil, vorzugsweise 5 bis 25% Gewichtsanteil der Verbindung gemäss Formel (I), 5 bis 40% Gewichtsanteil, bevorzugter 7,5 bis 20% Gewichtsanteil eines geeigneten Farbstoffes oder Pigments, und 95 bis 50% Gewichtsanteil, vorzugsweise 85 bis 60% Gewichtsanteil des Trägerpolymers.

[0018] Die Erfindung sieht in einem weiteren Aspekt ein modifiziertes, synthetisches Polyamid vor, das durch das oben definierte Verfahren erzeugt werden kann, wobei das Polyamid verbesserte Wärmebeständigkeit, Lichtbeständigkeit, chemische Beständigkeit und Farbstoffaffinität aufweist, und im Fall eines gefärbten oder pigmentierten Polyamids, auch verbesserte Lichteinheit und Beständigkeit des Farbstoffes in dem Polyamid aufweist.

[0019] Es folgen Beispiele, die die Erfindung illustrieren.

[0020] In den folgenden Beispielen sind alle Teil- und Prozentangaben nach Gewicht und alle Temperaturen in Celsius Grad angegeben.

BEISPIELE

I. HERSTELLUNG DES GARNES

[0021] Polyamid 6 (BASF, Typ BS 703) oder Polyamid 6.6 Flocken (BASF, Typ AS 2503) werden in einem Vakuum-Schnelltrockner 8 Stunden lang bei 110° oder 125° getrocknet. 2 kg Batches des getrockneten Polymers werden mit einer angemessenen Menge einer Verbindung der Formel (I) [welche direkt ohne weitere Trocknung verwendet wird, da sie vorgetrocknet geliefert wird] vermischt und eine Stunde lang zermahlen, um 0,5%- bis 1,0%-ige Mischungen der Verbindung im Polymer zu ergeben. Endlosgarn wird unter den in Tabelle 1 zusammengefassten Bedingungen mit den folgenden Geräten aus den Mischungen schmelzgesponnen: Ein Extruder, der mit einem dynamischen Mischer an der Spitze der 30 mm-Schraube und zwei statischen Mixern vor dem Spinnkopf ausgestattet ist. Zum Aufrollen des Endlosgarns, das aus 32 Filamenten besteht, wird eine BARMAG SW46 Spulmaschine mit zwei Halterungen verwendet. Das gesponnene Garn wird daraufhin in einer DIENES Zugwickelmaschine gestreckt, um einen Dehnungsrest von + 25% zu erreichen. Die verwendeten Streckverhältnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

II. VERSUCHSVERFAHREN

[0022] Für die analytische Charakterisierung des nicht weiterverarbeiteten gesponnenen und des gestreckten Garns werden unterschiedliche physikalische und chemische Verfahren angewandt:

- Zugfestigkeit/Verlängerung/Dehngrenze
- Schalldehngrenze
- Uster Unebenheit
- Lösungviskosität

a) Mechanische Eigenschaften

[0023] Die mechanischen Eigenschaften werden mit dem Statimat M von TEXTECHNO bestimmt, die Faser-massenfluktuation wird mit dem Uster Tester III von ZELLWEGER Uster gemessen, und die Schalldehngrenze wird von den Ergebnissen der Bestimmungen der Schallgeschwindigkeit berechnet, welche mit dem dynamischen Dehngrenzentester PPM-5R von MORGAN Co., Inc. gemessen wird.

b) Viskosität

[0024] Die Lösungviskosität wird mit einem Viskosimeter des Typs Ubbelohde bestimmt und die Viskositäts-werte sind als reduzierte, spezifische Viskosität angegeben.

c) Lichtbeständigkeit

[0025] Lichtechtheittests werden mit einem Xenotest durchgeführt, wobei die gestreckten Fasern um Metall-rahmen aufgewickelt, an einem Drehkarussell befestigt und insgesamt 50, 100 und 200 Stunden dem Licht ausgesetzt werden. Nach diesen Perioden werden die Zugfestigkeit und die Dehngrenze erneut gemessen und mit der entsprechenden Probe verglichen, die dem Licht nicht ausgesetzt war.

d) Färben und Farbabgleich

[0026] Die gestreckten Garne, die gemäß dem oben beschriebenen Verfahren gebildet wurden, werden auf einer Rundstrickmaschine von LUCAS gestrickt, um Testproben für das Färben zu liefern. Im Fall der Verarbeitung der nicht weiterverarbeiteten gesponnenen Garne mit 50 dtex wurden vor dem Stricken zwei Fäden vereint, um ein vergleichbar dichtes Gewebe zu erhalten wie für die höherwertigen 100 dtex Garne. Die gestrickten Socken werden bei einer Temperatur von 100° und 95% relativer Feuchtigkeit 20 Minuten lang auf einem Klotz-Dämpfgerät thermofixiert. Danach werden die Proben mit einem MATHIS Labor JET mit NYLO-SAN Farbstoffen (CLARIANT) gefärbt, wobei zwei verschiedene Farbstoffe verwendet werden.

TABELLE 1

Einstellung des Extruders und der Spulmaschine

PA6 Einstellungen

Testnr.	Zusatzstoff	Extrudertemp.(°C)			Spinnkopfemp. (°C)			Schnecke	Druck	me. pum	Anzahl	SF Konz.	SF pum	Halt.	rav. Frequ	Spulmaschine
		Zone 1-2	Zone 3-5	Mischer	Kopf	Boden	Schmelze									
604/1	0,0	290	275	275	285	300	292	34	55	35,0	98,5	11,6	0,45	3990	200	4000
604/2	0,0	290	275	275	285	300	292	44	90	35,0	100,0	11,6	0,45	3990	200	4000
604/3	0,0	290	275	275	285	310	298	20	55	17,5	48,5	11,6	0,30	3998	200	4000
604/4	0,0	290	275	275	285	310	298	30	90	17,5	50,0	11,6	0,30	3975	200	4000
604/5	0,5	290	275	275	285	310	298	30	55	35,0	101,0	11,6	0,50	3980	200	4000
604/8	0,5	290	275	275	285	310	298	45	90	35,0	99,3	11,6	0,50	3980	200	4000
604/9	0,5	290	275	275	285	310	298	30	90	17,5	50,0	11,6	0,30	3985	200	4000
605/1	1,0	290	270	270	290	310	298	32	55	35,0	98,5	11,6	0,55	3985	200	4000
605/3	1,0	290	270	270	290	310	298	42	90	35,0	102,8	11,6	0,55	3985	200	4000
605/6	1,0	290	270	270	290	310	298	22	55	17,5	49,4	11,6	0,35	3978	200	4000
605/5	1,0	290	270	270	285	305	294	18	90	17,5	49,8	11,6	0,35	3978	200	4000

FORTSETZUNG VON TABELLE 1PA6.6 Einstellungen

Testnr.	Zusatzstoff	Extrudertemp.(°C)				Spinnkopftemp.(°C)			Schnecke	Druck	me. pum	Anzahl	SF Konz.	SF pum	Halt.	rav. Frequ	Spulmaschine
		Zone 1-2	Zone 3-5	Mischer	Kopf	Boden	Schmelze	U/min									
612/1	0,0	290	280	280	290	300	298	44	55	35,0	100,6	11,6	0,50	4041	190	4000	
612/3	0,0	290	280	280	290	300	298	54	90	35,0	100,3	11,6	0,50	4043	190	4000	
612/5	0,0	290	280	280	290	300	298	37	55	17,5	49,8	11,6	0,40	4045	190	4000	
612/7	0,0	290	280	280	290	295	296	45	90	17,5	50,5	11,6	0,40	4042	190	4000	
612/15	0,5	290	280	280	290	295	296	60	55	35,0	113,7	11,6	0,50	4035	200	4000	
612/8	0,5	290	280	280	290	295	296	62	90	35,0	101,0	11,6	0,50	4042	190	4000	
612/11	0,5	290	280	280	290	295	296	38	55	17,5	57,1	11,6	0,40	4036	190	4000	
612/14	0,5	290	280	280	290	295	296	50	90	17,5	57,9	11,6	0,40	4036	190	4000	
612/21	1,0	290	280	280	290	295	296	56	55	35,0	116,0	11,6	0,50	4035	200	4000	
612/24	1,0	290	280	280	290	295	296	70	90	35,0	113,5	11,6	0,55	4035	200	4000	
612/19	1,0	290	280	280	290	295	296	39	55	17,5	57,5	11,6	0,40	4035	200	4000	
612/17	1,0	290	280	280	290	295	296	58	90	17,5	57,7	11,6	0,40	4035	200	4000	

Typ I	Typ II
(färbbar von schwachen säurehaltigen Systemen)	(färbbar von relativ neutraler Farblauge)
- Nylosan Gelb F-L	- Nylosan Rot F-2BLN250
- Nylosan Rot F-GL	- Nylosan Blau NFL 180
- Nylosan Blau F-L 150	- Nylosan Brilliantgrün F-6GLN
- Nylosan Grün F-BL 130	- Nylosan Rot EBLN
	- Nylosan Blau N-5GL200

gemäss des folgenden Verfahrens: Eine Testprobe wird bei etwa 20° in ein Färbebad gelegt, das ein Laugenverhältnis von 1 : 40 aufweist und das aus 2% Farbstoff, 0,5% Lyogen PAM und aus einem Natriumacetat-/Essigsäurepuffer (pH-Wert 4,5) für Farbstoffe des Typs I, und einem Phosphatpuffer (pH-Wert 6,0) für Farbstoffe des Typs II besteht. Die Temperatur wird über einen Zeitraum von 45 Minuten hinweg auf 98° erhöht und diese Temperatur anschliessend 60 Minuten lang gehalten. Danach wird die Temperatur auf 80° reduziert, bevor die Farbproben in kaltem Wasser gespült werden. Die gefärbten Proben werden mit Hilfe eines Farbgleichs mit einem Chromameter CR 310 (MINOLTA) charakterisiert, wodurch man die CIELab Werte erhält, die gemäss den Definitionen der deutschen Norm DIN 6174 in ΔE , ΔL , ΔC und ΔH konvertiert werden können. Als Grundlage für die Berechnung der Δ -Werte dienen die entsprechend erstellten Proben ohne den Zusatzstoff gemäss der Erfindung als Vergleichsproben.

[0027] Aus Vergleichsgründen, nicht nur in Bezug auf ein nicht-modifiziertes Polymer, das unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurde, wird auch je ein industrielles PA6- und ein PA6.6-Gewebe getrocknet und entsprechend gemessen.

e) Versuche zur Bestimmung der Beständigkeit gegen oxidative chemische Einwirkungen

[0028] Um den Einfluss des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung auf die Beständigkeit gegen oxidative chemische Einwirkungen von Fasern zu bestimmen, werden auch Nylonfasern den Bleichbedingungen der Peroxidatron-Siede ausgesetzt. Solche Behandlungen sind allgemeine Praxis, um ein weisseres Garn zu erhalten, und/oder während des Reinigens der Materialien im Verlauf ihrer Lebensdauer.

f) Versuche zur Bestimmung der oxidativen thermischen Beständigkeit

[0029] Um die oxidative thermische Beständigkeit zu bestimmen, werden die Fasern eine Stunde lang einem Ofentest in der Luft bei 180°, 190° und 200° unterzogen, und die Veränderungen in der Farbe und den physikalischen Eigenschaften (relative Viskosität, Zugfestigkeit, Dehngrenze & Verlängerung) werden gemessen.

II. VERSUCHSERGEBNISSE

1. Verspinnbarkeit

[0030] Die Verspinnbarkeit der Polymere, die mit dem Zusatzstoff gemäss der Erfindung modifiziert sind, ist sehr gut, was sich in den sehr beständigen Druckbedingungen im Extruder, einer glatten Faserbildung und einem guten Aufbau der Wickelkörper ohne Flusen zeigt.

2. Mechanische Eigenschaften

[0031] Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

[0032] Die mechanischen Eigenschaften des nicht weiterverarbeiteten gesponnenen Garns sind relativ vergleichbar mit den Vergleichsgarnen und, besonders für die PA6.6 Polymere, die gemäss der Erfindung modifiziert sind, sind sie in den meisten Fällen sogar deutlich verbessert. Im Allgemeinen besteht für beide Polymere bei steigendem Gehalt an Zusatzmittel und zugleich geringerer Fasernummer die Tendenz zu höheren Werten für Zugfestigkeit, Dehngrenze und Schalldehngrenze, während die Variation des Extruderdrucks wie erwar-

tet keinen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Fasereigenschaften hat. Es ist wohlbekannt, dass bei gleich bleibenden Spinnbedingungen die Reduzierung der Filamentnummer (dpf) auf dem höheren Orientierungsgrad während der Faserbildung basiert, so dass die Zugfestigkeit und die Dehngrenze verbessert werden.

[0033] Bei den gestreckten Fasern sind diese Tendenzen im Vergleich zu den nicht weiterverarbeiteten gesponnenen Fasern noch weiter ausgeprägt. Wiederum zeigen die Fasern, die gemäss der Erfindung modifiziert sind, eine bemerkenswerte Erhöhung der Zugfestigkeit aufgrund des Zusatzes von 1% des Zusatzstoffes. Für die modifizierten PA6 Fasern muss eine Erhöhung von etwa 10% festgestellt werden, wobei dieser Anstieg im Fall der modifizierten PA6.6 Fasern sogar über 10% über der Zugfestigkeit des nicht modifizierten Vergleichsgarns liegt.

[0034] Als allgemeine Schlussfolgerung kann festgestellt werden, dass der Zusatz des Zusatzstoffes nach Formel (I) gemäss der Erfindung bei Polymeren die mechanischen Eigenschaften der Fasern verbessert.

3. Lichtbeständigkeit

[0035] Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 3a bis 3d zusammengefasst.

TABELLE 2

Mechanische Eigenschaften des nicht weiterverarbeiteten gesponnenen und des gestreckten Garns, die mit dem Zusatzstoff gemäss der Erfindung modifiziert oder nicht modifiziert sind.

PA6

Testnr.	Zusatzstoff	Extr. Druck	Anzahl	Verlängerung	Zugfestigkeit	Dehngrenze		Gestrecktes Garn			
						Initial	Schall	Uster	Zugf.	Dehngr.	Streckverh.
	%	bar	dtex	%	cN/tex	cN/tex	%	cN/tex	cN/tex	cN/tex	1 : x
604/1	-	55-60	98,5	71,0	36,2	334,7	2,69	52,86	372	1,465	
604/2	-	85-90	100,0	74,0	36,5	326,0	2,04	52,54	401	1,45	
604/3	-	55-60	48,5	57,7	36,4	362,3	2,49	51,29	364	1,28	
604/4	-	85-90	50,0	53,9	33,1	366,5	2,17	51,81	468	1,35	
604/5	0,5	55-60	101,0	74,1	36,7	341,6	2,67	56,08	390	1,45	
604/8	0,5	85-90	99,3	71,3	36,7	351,2	2,60	54,11	391	1,455	
604/9	0,5	85-90	50,0	63,8	38,8	367,7	2,28	51,99	419	1,35	
605/1	1	55-60	98,5	61,6	34,8	344,8	2,82	54,43	446	1,35	
605/3	1	90	102,8	63,7	35,0	353,5	2,70	52,91	425	1,37	
605/5	1	90	49,8	61,2	38,9	368,5	2,60	56,61	427	1,35	
605/6	1	55	49,4	63,1	39,1	372,0	2,15	57,51	305	1,42	

FORTSETZUNG VON TABELLE 2PA6.6

Testnr.	Zusatzstoff	Extr. Druck	Anzahl	Verlängerung	Zugfestigkeit	Dehngrenze		Gestrecktes Garn			
						Initial	Schall	Uster	Zugf.	Dehngr.	Streckverh.
	%	bar	dtex	%	cN/tex	cN/tex	cN/tex	%	cN/tex	cN/tex	1 : x
612/1	-	55	100,6	90,1	26,1	290,8	347,3	2,7	41,35	379	1,58
612/3	-	90	100,3	88,8	26,8	296,2	343,8	2,81	43,99	373	1,6
612/5	-	55	49,8	82,6	30,0	344,9	418,7	3,37	44,74	367	1,52
612/7	-	90	50,5	73,1	28,0	331,6	368,8	2,1	41,35	339	1,58
612/15	0,5	55	113,7	86,3	32,5	307,7	401,5	1,96	50,79	426	1,56
612/10	0,5	90	100,0	85,6	27,0	305,3	377,0	2,07	48,62	399	1,59
612/11	0,5	55	57,1	86,1	33,1	316,0	333,6	2,3	52,03	455	1,56
612/14	0,5	90	57,9	81,6	33,1	326,4	374,7	2,37	49,59	328	1,56
612/21	1	55	116,0	85,4	28,1	279,1	390,9	2,28	49,07	410	1,56
612/24	1	90	113,5	86,6	29,6	288,2	399,1	2,11	47,48	329	1,54
612/19	1	55	57,5	80,8	33,2	340,4	380,4	2,02	50,58	388	1,5
612/17	1	90	57,7	76,7	32,5	338,6	388,6	2,21	50,65	401	1,52

TABELLE 3a-3d

[0036] Zugfestigkeit und Dehngrenze von PA6 und PA6.6 Fasern, die mit dem Zusatzstoff gemäss der Erfindung modifiziert oder nicht modifiziert sind, nach Lichtaussetzung.

a) Zugfestigkeit (cN/tex) von PA6 Fasern, Extruder Druck 50 bar

Zeit (Std.)	0	50	100	200
0 %, 50 dtex	51,3	48,6	45,8	38,4
0 %, 100 dtex	52,9	49,6	49,6	48,6
0,5 %, 50 dtex	-	-	-	-
0,5 %, 100 dtex	56,7	56,1	55,7	49,6
1 %, 50 dtex	57,5	49,6	56,4	47,9
1 %, 100 dtex	54,4	56,2	56,5	51,7

b) Dehngrenze (cN/tex) von PA6 Fasern, Extruder Druck 50 bar

Zeit (Std.)	0	50	100	200
0 %, 50 dtex	364	422	511	540
0 %, 100 dtex	372	489	500	497
0,5 %, 50 dtex	-	-	-	-
0,5 %, 100 dtex	390	508	549	563
1 %, 50 dtex	305	496	586	587
1 %, 100 dtex	446	558	587	583

c) Zugfestigkeit (cN/tex) von PA6.6 Fasern, Extruder Druck 50 bar

Zeit (Std.)	0	50	100	200
0 %, 50 dtex	44,7	44,6	42,1	36,4
0 %, 100 dtex	41,4	40,3	39,4	34,5
0,5 %, 50 dtex	52,1	47,8	49,4	43,1
0,5 %, 100 dtex	50,8	49,7	49,2	47,5
1 %, 50 dtex	50,6	48,1	48,1	45,4
1 %, 100 dtex	49,1	45,6	45,4	41,4

d) Dehngrenze (cN/tex) von PA6.6 Fasern, Extruder Druck 50 bar

Zeit (Std.)	0	50	100	200
0 %, 50 dtex	367	449	483	506
0 %, 100 dtex	379	366	479	489
0,5 %, 50 dtex	455	519	550	503
0,5 %, 100 dtex	426	484	554	580
1 %, 50 dtex	388	483	525	550
1 %, 100 dtex	410	433	499	506

[0037] Für alle modifizierten Proben ist die Lichtechtheit verbessert. Beide gemessenen Parameter zeigen für die modifizierten Proben höhere Werte. Das heisst, das Niveau der Lichtechtheit bewegt sich durch den Zusatz des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung um 10–20% in Richtung höhere Zugfestigkeit oder Dehngrenze. Weiterhin führt ein höherer Anteil des Zusatzstoffes zu höheren Werten der mechanischen Daten. In der gleichen Weise werden Zugfestigkeit und Dehngrenze von der Filamentanzahl beeinflusst, da die 100 dtex Fasern immer höhere Werte zeigen als die Fasern mit geringerer Faseranzahl.

[0038] Im Allgemeinen verbessert der Zusatz des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung bei Polymeren die Lichtechtheit in Bezug auf ihre fasermechanischen Eigenschaften.

4) Beständigkeit gegen oxidative chemische Einwirkungen

[0039] Die Ergebnisse des Einflusses des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung auf den chemischen Abbau bei PA6.6 Fasern sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

TABELLE 4

[0040] Normalisierte Zugfestigkeit von PA6.6 Fasern, die mit dem Zusatzstoff gemäss der Erfindung modifiziert oder nicht modifiziert sind, bevor und nachdem sie den Bleichbedingungen einer Peroxidatron-Siede ausgesetzt wurden.

Normalisierte Zugfestigkeit (cN/tex) von PA6.6 Fasern (50 dtex), Extruder Druck 50 bar

Zusatzstoff (%)	Nicht-gebleicht	Gebleicht
0,0	94,7	49,8
0,5	100,0	75,6
1,0	100,0	78,0

[0041] Wiederum lässt sich eine Verbesserung der Beständigkeit als Ergebnis der Zugabe des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung feststellen.

5. Wärmebeständigkeit

[0042] Die Versuchsergebnisse des Einflusses des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung auf die thermische Beständigkeit von PA6 und PA6.6 (100 dtex/55 bar) Fasern sind in der Tabelle 5 zusammengefasst.

TABELLE 5a

[0043] Absorbanz, normalisierte Viskosität, normalisierte Zugfestigkeit, Dehngrenze von PA6 Fasern, die mit dem Zusatzstoff gemäss der Erfindung modifiziert oder nicht modifiziert sind.

Behandlungs- temp. (°C)	Absorbanz bei 390 nm	
	0 % Zusatzstoff	0,5 % Zusatzstoff
180	0,231	0,032
190	0,294	0,134
200	0,399	0,084

Behandlungs- temp. (°C)	Normalisierte Viskosität (%)	
	0 % Zusatzstoff	0,5 % Zusatzstoff
180	74,34	94,67
190	72,8	90,99
200	71,47	87,62

Behandlungs- temp. (°C)	Normalisierte Zugfestigkeit (%)	
	0 % Zusatzstoff	0,5 % Zusatzstoff
180	66,04	89,25
190	60,66	63,49
200	32,36	35,47

Behandlungs- temp. (°C)	Dehngrenze (%)	
	0 % Zusatzstoff	0,5 % Zusatzstoff
180	87,19	109,64
190	79,71	103,8
200	66,57	86,46

TABELLE 5b

[0044] Absorbanz, normalisierte Viskosität, normalisierte Zugfestigkeit, und Energie beim Brechen von PA6.6 Fasern, die mit dem Zusatzstoff gemäss der Erfindung modifiziert oder nicht modifiziert sind.

Behandlungs- temp. (°C)	Absorbanz bei 390 nm		
	0 % Zusatz- stoff	0,5 % Zusatz- stoff	1 % Zusatz- stoff
180	0,3612	0,312	0,3054
190	0,4603	0,3463	0,339
200	0,6535	0,4242	0,4032

Behandlungs- temp. (°C)	Normalisierte Viskosität (%)		
	0 % Zusatz- stoff	0,5 % Zusatz- stoff	1 % Zusatz- stoff
180	21,9	53,5	59,1
190	19,0	45,3	52,4
200	19,7	38,4	42,8

Behandlungs- temp. (°C)	Normalisierte Zugfestigkeit (%)		
	0 % Zusatz- stoff	0,5 % Zusatz- stoff	1 % Zusatz- stoff
180	37,0	54,5	65,5
190	33,0	47,3	60,5
200	30,0	41,0	59,1

Behandlungs- temp. (°C)	Energie beim Brechen (mJ)		
	0 % Zusatz- stoff	0,5 % Zusatz- stoff	1 % Zusatz- stoff
180	0,103	2,196	2,278
190	0,093	1,081	1,155
200	0,074	0,502	0,682

[0045] Der Schutz, der den Fasern dank des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung gegenüber nicht modifizierten Fasern gewährt wird, ist sowohl in Bezug auf die Verfärbung als auch auf die Degradierung der mechanischen Eigenschaften sehr auffällig.

6. Anfärbarkeit

[0046] Die Färbeeigenschaften der gestreckten Fasern werden mit Hilfe von vormetallisierten und metallfreien Säurefarbstoffen festgestellt. Die Verbesserungen der übergreifenden Eigenschaften sind im Fall der vormetallisierten Farbstoffe noch stärker ausgeprägt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

TABELLE 6

[0047] Einfluss des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung auf die Anfärbarkeit von PA6.6 Fasern.

	Farbveränderung (DE) von PA6.6 Fasern (50dtex/55bar)	
	0,5 % Zusatzstoff	1 % Zusatzstoff
Nylosan Rot F-GL	1,98	2,78
Nylosan Blau NFL 180 %	1,54	2,41
Nylosan Gelb F-L	2,97	3,69
Nylosan Rot EBNL	3,69	2,95

Extruder Druck (bar)	Farbstärke (%) von Nylosan Blau NFL 180 %		
	Anzahl (dtex)	0,5 % Zusatzstoff	1 % Zusatzstoff
55	100	119,0	120,5
90	100	101,8	121,2
55	50	118,0	135,4
90	50	118,5	119,8

[0048] Man sieht, dass sogar bei einer 2%-igen Farbstoffkonzentration die Fasern bei steigendem Gehalt des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung tiefere und stärkere Schattierungen zeigen.

[0049] Tiefere und stärkere Schattierungen mit dem gleichen Gehalt an Farbstoff bedeutet aufgrund des geringeren Gehalts an Farbstoff im Abwasser zugleich bessere Umweltverträglichkeit in den Färbereien.

[0050] Die tiefere Anfärbbarkeit, die den Fasern durch die Anwendung des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung verliehen wird, bestätigt sich weiterhin in Versuchen, in denen die Fasern 24 Stunden lang bis zur Sättigungsgrenze gefärbt werden, und die Farbstoffaufnahme durch die anschliessende Extraktion des Farbstoffes mit Hilfe von wässrigem Dimethylformamid und nachfolgenden optischen Dichtemessungen festgestellt wird. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

TABELLE 7

[0051] Einfluss des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung auf die Anfärbbarkeit von PA6 und PA6.6 Fasern mit dem Farbstoff POLAR BLUE RA WL (POLAR-BLAU RA WL).

Farbstoffkonzentration an der Faser (%)

Zusatzstoff (%)	Nylon 6	Nylon 6.6
0,0	1,9	1,8
0,5	2,8	2,6
1,0	3,8	3,4

[0052] Dieses Experiment unterstreicht nicht nur die tiefere Anfärbbarkeit der Fasern, die mit dem Zusatzstoff gemäss der Erfindung modifiziert sind, sondern bietet auch den Beweis, dass die Verbindung gemäss Formel (I) sogar dann nicht aus den Fasern extrahiert werden kann, nachdem diese Fasern extremen Färbebedingungen ausgesetzt waren.

7. Lichtechtheit der Färbereien

[0053] In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Lichtechtheit der Färbereien, die den Zusatzstoff enthalten im Ver-

gleich mit unbehandelten Färbereien zusammengefasst. Es zeigt sich eine dramatische Verbesserung der Farbstoff-Lichtechtheit.

TABELLE 8

[0054] Einfluss des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung auf die Farbstoff-Lichtechtheit von gefärbten PA6.6 Fasern (100 dtex/55 bar)

Blauskala

Zusatzstoff (%)	Nylosan Blau NFL 180 %	Nylosan Rot EBNL	Nylosan Gelb F-L
0,0	5,5	3,5	5,0
0,5	6,5	6,0	6,0
1,0	7,0	7,0	7,0

[0055] Der Zusatzstoff gemäss der Erfindung wird auch mit Teppichfasern getestet. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Wärme- und Lichtbeständigkeitsversuche der Teppichfasern, die mit der Verbindung nach Formel (I) modifiziert sind, zusammengefasst.

TABELLE 9

[0056] Einfluss des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung auf die thermische Beständigkeit der PA6 Teppichfasern (1200 dtex).

Zeitraum der Wärmebehandlung bei 135 °C (Min.)	Gelbheitsindex (DIN 6167)	
	0 % Zusatzstoff	0,25 % Zusatzstoff
0	2,3	2,1
30	7,6	6,7
80	10,6	7,7
120	12,3	9,2
180	16,6	12,1
240	17,5	13,6

Verarbeitungstemperatur (°C)	Normalisierte Verlängerung (%)	
	0 % Zusatzstoff	0,5 % Zusatzstoff
180	100,0	100,0
190	28,3	85,9
200	19,5	69,8

Verarbeitungstemperatur (°C)	Normalisierte Zugfestigkeit (%)	
	0 % Zusatzstoff	0,5 % Zusatzstoff
180	100,0	100,0
190	33,3	86,9
200	22,3	78,0

[0057] Als Beweis der verbesserten Leistungsmerkmale, die den Nylonfasern aufgrund des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung zuteil werden, werden PA6 Teppichfasern mit 1300 dtex/68 Filamenten mit und ohne Zusatzstoff gemäss der Erfindung hergestellt. Die resultierenden Fasern werden in fünf Trichrom-Schattierungen gefärbt. Die Färbereien werden dann vier FAKRA-Zyklen ausgesetzt. Die Fasern, die keinen Zusatzstoff enthalten, blichen nicht nur aus, sondern degradierten auch. Sogar Teile der Fasern, die dem Licht nicht ausgesetzt waren, sondern nur der Wärme des FAKRA-Versuchs, blichen ebenso aus und sind degradiert. Hingegen sind die Fasern, die den Zusatzstoff gemäss der Erfindung enthalten, fast unverändert und zeigen bei der gleichen Konzentration der Farbstoffe im Farbstoffbad auch viel tiefere Farbtöne.

[0058] Die Verbindung gemäss Formel (I) wird auch in technischen Nylon-Polymeren getestet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

TABELLE 10

[0059] Einfluss des Zusatzstoffes gemäss der Erfindung auf die Lichtbeständigkeit von Poly(ether-bloc-amid) Platten nach 1000 Stunden Lichtexposition (CAM 7).

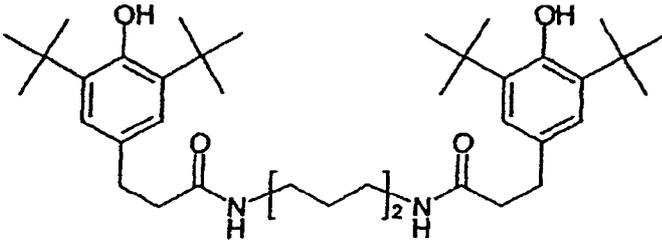
Transparenz (%)

Zusatzstoff	Vor der Exposition	Nach der Exposition
Kein Zusatzstoff	89,4	1,5
0,2 % Irganox 1098	89,8	2,2
0,6 % Sanduvor 3944	89,9	22,1
0,6 % Sanduvor PR31	89,8	48,6
Zusatzstoff gemäss Formel I (R ₁ =Methyl)	90,7	83,2
0,6 % Sanduvor VSU	90,0	2,7
0,3 % Sanduvor VSU+	90,6	11,4
0,3 % Sanduvor 3944		
0,3 % Sanduvor VSU+	90,7	33,5
0,3 % Sanduvor PR31		
0,3 % Zusatzstoff gemäss Formel I (R ₁ =Methyl) + 0,3 % Sanduvor VSU	89,3	77,9

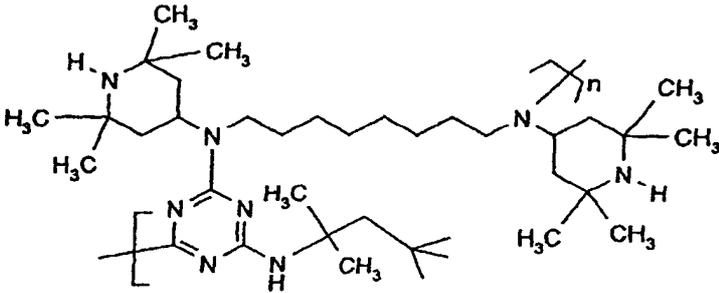
[0060] Wie bei den Fasern verbessert der Zusatzstoff gemäss der Erfindung die Wärme- und Lichtbeständigkeit und die Erhaltung der Transparenz bei der Lichtexposition.

[0061] In Tabelle 10 sind die strukturellen Formeln der Zusatzstoffe:

Irganox 1098

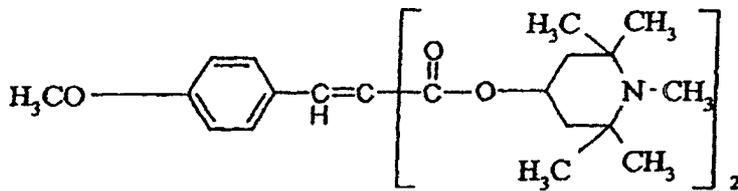


Sanduvor 3944

**[0062]**

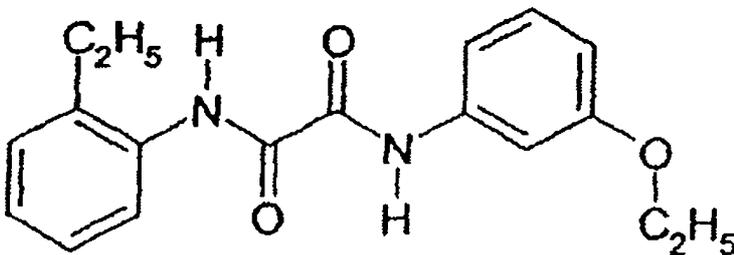
Poly-[[6[1,1,3,3-tetramethylbutyl)-imino]-1,3,5-triazin-2,4-diy][2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-amino]-hexamethylen-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-imino]; oder das Kondensationsprodukt von N,N'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)hexamethylen-diamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-s-triazin

Sanduvor PR-31

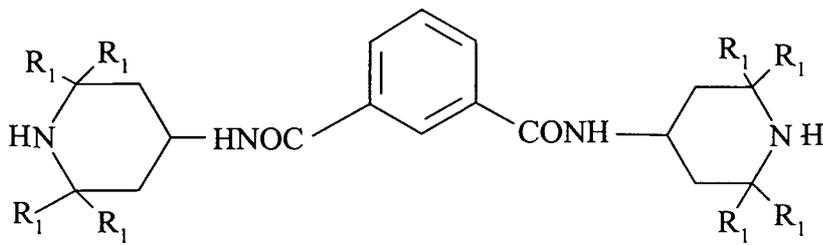


[0063] Propandisäure, [(4-Methoxyphenyl)-methylene]-, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)ester

Sanduvor VSU

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Erhöhung der Wärmebeständigkeit, der Lichtbeständigkeit und der chemischen Beständigkeit synthetischer Polyamide, umfassend den Einsatz einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel (I) vor oder während der Verarbeitung



wobei R_1 eine Methylgruppe darstellt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der Formel (I) in einer Höhe von 0,1 bis 5,0 Teilen nach Gewicht pro 100 Teilen nach Gewicht des synthetischen Polyamids zugesetzt ist.

3. Verfahren zur Erhöhung der Wärmebeständigkeit, der Lichtbeständigkeit und der chemischen Beständigkeit der Färbemittel in gefärbten oder pigmentierten synthetischen Polyamiden, indem ein synthetisches Polyamid, ein geeigneter Farbstoff oder Pigment als solche oder in Form einer Masterbatchzusammensetzung von Farbstoffen, und eine Verbindung der Formel (I), wie sie in Anspruch 1 definiert ist, vermischt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 3, wobei das Polyamid ein Homopolyamid, ein Copolyamid, oder eine Mischung oder Gemisch von Polyamiden ist.

5. Zusammensetzung eines Stabilisatormasterbatches, die durchsichtig ist, umfassend eine Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, und ein Trägerpolymer, das identisch oder kompatibel mit dem Polyamid ist, das stabilisiert werden soll.

6. Zusammensetzung eines Stabilisator- und Farbstoffmasterbatches, umfassend eine Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, ein Färbemittel, und ein Trägerpolymer, das identisch oder kompatibel mit dem Polyamid ist, das stabilisiert werden soll.

7. Modifiziertes synthetisches Polyamid, das durch ein Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 3 und einem Produkt, das damit erzeugt wird, erreichbar ist.

8. Einsatz eines Zusatzstoffes gemäss Formel (I) als Wärme-, Licht-, Farb- und chemischer Stabilisator in einem synthetischen Polyamid.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen