

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3787162号

(P3787162)

(45) 発行日 平成18年6月21日(2006.6.21)

(24) 登録日 平成18年3月31日(2006.3.31)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 77/00 (2006.01)** CO8L 77/00  
**CO8K 5/3435 (2006.01)** CO8K 5/3435

請求項の数 4 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平9-539321	(73) 特許権者	596081005 クラリアント・インターナショナル・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成9年5月9日(1997.5.9)		スイス国、ツエーハー—4132・ムツテンツ、ロータウスシユトラ—セ・61
(65) 公表番号	特表2000-509420(P2000-509420A)	(74) 代理人	100062007 弁理士 川口 義雄
(43) 公表日	平成12年7月25日(2000.7.25)	(72) 発明者	カール、バンシ・ラル スイス国、ツエー・ハー—4105・ピール・ベンカン、ブルツクアツカーシユトラ—セ・48
(86) 国際出願番号	PCT/IB1997/000533		
(87) 国際公開番号	W01997/043335		
(87) 国際公開日	平成9年11月20日(1997.11.20)		
審査請求日	平成16年4月2日(2004.4.2)		
(31) 優先権主張番号	9609742.3		
(32) 優先日	平成8年5月10日(1996.5.10)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		
		審査官	吉宗 亜弓
		(56) 参考文献	特開平09-041217 (JP, A) 最終頁に続く

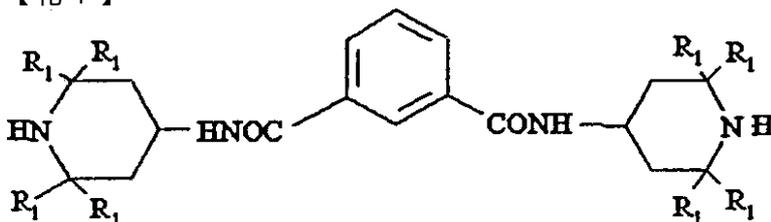
(54) 【発明の名称】 有機化合物における改良または有機化合物に関連する改良

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属不含有酸染料で染色された合成ポリアミドの熱安定性、光安定性、化学的安定性および染料親和性、並びに該金属不含有酸染料で染色された合成ポリアミド中の着色剤の安定性および耐光性を増加させる方法であって、加工の前または加工中に、100重量部の合成ポリアミド当たり0.1から5.0重量部の量で、式(I)

【化1】

(式中、R<sub>1</sub>は、メチル基を表す)

で示される化合物をそれ自体で、またはマスターバッチ組成物の形態で合成ポリアミドに取り込むことを含む方法。

【請求項2】

合成ポリアミド、金属不含有酸染料それ自体または着色剤マスターバッチ組成物の形態での金属不含有酸染料、および、請求項1記載の式(I)で示される化合物それ自体またはマスターバッチ組成物の形態での請求項1記載の式(I)で示される化合物と一緒に混合

することによって合成ポリアミド全体の着色性を改善する方法。

【請求項 3】

ポリアミドが、ホモポリアミド、コポリアミド、ポリアミドの混合物もしくはブレンド、またはポリアミドと別の重合体の混合物もしくはブレンドである請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

金属不含有酸染料で染色された合成ポリアミド中における熱、光、化学的および着色の安定化剤並びに染料親和性エンハンサーとしての請求項 1 に記載の式 (I) で示される添加剤の使用。

【発明の詳細な説明】

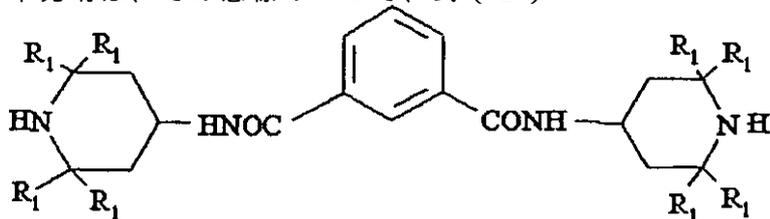
本発明は、合成ポリアミドの熱安定性、光安定性、化学的安定性および染色性、並びに染色または着色された合成ポリアミド中の着色剤の安定性および耐光性を増加させる方法に関する。本発明は、合成ポリアミドの改善された染色または多量着色 (mass coloration) の方法をも提供する。本発明は、安定化剤マスターバッチ組成物並びに前述の方法によって得ることができる改質ポリアミドにも関連する。

合成ポリアミドは、一般に、特に紡糸工程で、約 270 またはそれより上の温度で加工される。これらの温度では、合成ポリアミドの熱安定性に問題がある。これは、合成ポリアミドを紡糸する間、重合体の処理量に変化して、正常な稼動状態の装置の下で予測されるよりも長い期間高い温度の紡糸装置に重合体が曝される場合、深刻な結果となる。このような環境の下では、合成ポリアミドが熱的に分解する可能性が増加しがちである。さらに、ポリアミドの欠陥は、それらの光安定性が乏しく、酸化に対する感受性のためにそれらの熔融加工安定性が乏しく、それらの熱老化安定性および酸化的化学安定性が乏しいことであり、そして特に熔融工程で、非常に減じられた重合体熔融であり、これは着色剤および添加剤の安定性を限定する。染色工程で基質に起こった損傷及び / 又はある種の染料の光感受性の影響のために、着色された材料の場合、光分解がときにはさらに強められる。

上述の欠点を克服するためにポリアミドに使用するために特別に適合された独特な安定化剤を提供することが、本発明の目的である。

この目的は、以下に定義されるとおり立体的に封鎖された窒素原子を担持する基を含む多官能化合物で達成される。これは、使用された基質およびこれに使用された着色剤に光および酸化的熱 / 化学的安定性を付与する。これは、金属含有ならびに金属不含有の酸染料に対する染色親和性をも増強する。

本発明は、その態様の一つで、式 (I)



(式中、 $R_1$  はメチル基を表す) の添加剤の有効量を合成ポリアミドと共に混合することによって、合成ポリアミド、そして特に着色及び / 又は充填合成ポリアミドの熱安定性、光安定性、化学的安定性および染色親和性を増加させる方法を提供する。

上で記述された有効量の添加剤を、合成ポリアミドに添加することによって、その重合体の特定の所望の物理的特性、例えば相対粘度および重合度に影響を及ぼすことなく、その重合体の熱安定性、光安定性、化学的安定性および染料親和性、並びに染色または着色ポリアミド中の着色剤の安定性および耐光性を増加させることができる。さらに、その合成ポリアミドは、黄変が減少する傾向を示し、そして伸縮性および引張強さが改善された。本発明は、その側面の別の 1 つにおいて、合成ポリアミド、適切な色素または顔料および上で定義されたとおりの式 (I) による添加剤と一緒に混合することによって、大量の合成ポリアミドの着色を全体的に (in the mass) 改善する方法を提供する。

式(I)による添加剤は、合成ポリアミド中に、熱安定化合成ポリアミドの総重量に対して0.1から5.0重量%、好ましくは0.1から2.0重量%の用量で存在してよい。安定化されるべきポリアミドは、ホモポリアミド、コポリアミド、ポリアミドの混合物あるいはブレンド、またはポリアミドと別の重合体との混合物またはブレンドでありうる。

- アミノカプロン酸、 - アミノエナンチ酸 ( - amino enanthoic acid )、 - アミノカプリル酸、 - アミノペラルゴン酸、 - アミノカプリン酸、 - アミノウンデカン酸、 - アミノラウリン酸、カプロラクタム、ラクタム - 7、ラクタム - 8、ラクタム - 9、ラクタム - 10、ラクタム - 11及び/又はラウロラクタムから製造されるホモポリアミド及び/又はコポリアミドが好ましい。

安定化されるべきポリアミドは、例えば一方では、ジメチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリエーテルジアミンおよびそれらの混合物、そして他方では、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノネジカルボン酸 ( nonedicarboxylic acid )、デカンジカルボン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ダイマー化脂肪酸およびそれらの混合物から製造されるポリアミドの群から選択することもできる。

本発明にしたがって安定化される合成ポリアミドの調製は、従来手段により、成形または紡糸の前に、あるいは合成ポリアミドそれ自身の重縮合の前またはその間に、好ましくは適切な受け器、例えば押出機で、式(I)の添加剤を溶解合成ポリアミドと混合することによって達成されうる。

本発明に使用される合成ポリアミドは、従来方法論にしたがって、例えば局所適用または溶解での適用によって染色または着色されるのが好ましい。溶解中に遭遇する高い温度で安定であるならどのタイプの色素又は顔料でも適切である。好ましい色素は、モノアゾ複合体、特に、例えば紡糸工程で直面する高い作業温度で十分に安定であるクロム複合体である。好ましい反応性色素は、ハロゲン含有トリアジニルまたはビニル基含有金属含有アゾ色素、特に、クロム、ニッケルまたは銅で金属化されたものである。好ましい顔料は、例えばピグメント・イエロー ( Pigment Yellow ) 192、ピグメント・オレンジ ( Pigment Orange ) 68およびピグメント・レッド ( Pigment Red ) 149である。好ましい重合体可溶性染料は、例えばソルベント・レッド ( Solvent Red ) 179である。

色素または顔料が合成ポリアミドに使用される場合、それらは、100部の合成ポリアミド当たり好ましくは0.1から10部、さらに好ましくは0.1から4部の量で使用される。

合成ポリアミドは、さらに、充填剤または繊維、例えばガラス球またはガラス繊維及び/又は艶消剤 (例えば二酸化チタン) を、100部のポリアミド当たり0.1から5部、さらに好ましくは0.2から2.0部、例えば0.2部の比率で包含してよい。

本発明は、その側面の内の別の1つで、透明である安定化剤マスターバッチ組成物を提供する。本発明による安定化剤マスターバッチ組成物は、式(I)で示される化合物10から80重量%、好ましくは5から50重量%、さらに好ましくは15から40重量%、および安定化されるべきポリアミドと同じかまたは適合性 ( compatible ) のある熱可塑性担体重合体90から20重量%、好ましくは95から50重量%、さらに好ましくは85から60重量%を包含する。

マスターバッチ組成物は、本発明による添加剤に加えて、着色剤を包含しうる。この場合には、そのような組成物は、式(I)で示される化合物2.5から40重量%、好ましくは5から25重量%、適切な染料または顔料5から40重量%、好ましくは7.5から20重量%、および前述の担体重合体95から50重量%、好ましくは85から60重量%を包含する。

本発明は、その側面の内のさらに別の1つでは、ここに上で定義された工程によって得ることができる改質合成ポリアミドを提供し、このポリアミドは、改善された熱安定性、光安定性、化学的安定性および染料親和性を有し、そして染色または着色ポリアミドの場

10

20

30

40

50

合には、該ポリアミド中での着色剤の改善された耐光性および安定性をも有した。

ここで、本発明を例証する実施例を示す。

以下の実施例では、全ての部および含有率は、重量基準であり、そして全ての温度は、摂氏で示される。

#### 実施例

##### I. 糸の製造

ポリアミド6 (BASF、タイプBS703) またはポリアミド6.6チップ (BASF、タイプAS2503) を、8時間、110°または125°の温度で、真空タンブル乾燥機で乾燥させる。乾燥重合体の2kgのバッチを、適切な量の式(I)で示される化合物 [ここで、それが配送される場合、予め乾燥されたものをさらにいかなる乾燥もなしに、直接使用される] を1時間混合および粉碎して、重合体中にその化合物の0.5%または1.0%混合物を形成する。フィラメント糸を、以下の装置: 30mmスクリューの頂部に1つの可動混合機を、そして紡糸ヘッドの前に2つの静止混合機を具備する押出機を使用して、表1に要約されるとおりの条件下で前述の混合物から熔融紡績する。32フィラメントで構成されるフィラメント糸の巻取については、BARMAG SW46巻取機を、2つのゴデットと一緒に使用する。紡績されたままの糸は、DIENESの延伸撚り機械で連続して延伸されて、残留伸びは±25%に達する。適用した延伸比は、表2に示される。

10

##### II. 試験方法

紡糸されたまま、そして延伸された糸の分析的特徴づけのために、様々な物理的および化学的方法が適用される。

20

- 靱性 / 伸び / 初期弾性率
- 超音波弾性率
- ウスター (u s t e r) 不均一性
- 溶液粘度

##### a) 機械的特性

機械的特性は、TEXT ECHNOから入手したステイチマット (Stati mat) Mで測定し、繊維質量の変動は、ZELLWEGER Usterから入手したウスター・テスター (Uster Tester) IIIで測定し、そして音波弾性率は、MORGAN Co., Inc. から入手したダイナミック・モジュラス・テスター (Dynamic Modulus Tester) PPM-5Rで測定される音波速度の測定の結果から計算する。

30

##### b) 粘度

ウベロデ (Ubbelohde) 型の粘度計で、溶液粘度を測定し、そして減少比粘度として粘度値が示される。

##### c) 光安定性

延伸繊維を金属フレームに巻取り、円形コンベヤーに固定し、そして全体で50、100および200時間光にあてるキセノテスト (Xenotest) で、光耐久度試験を行う。これらの期間の時間の後、靱性および初期弾性率を再度測定し、そして光に曝されていない対応するサンプルと比較する。

40

##### d) 染色および着色マッチング

上で記載された方法にしたがって形成された延伸糸を、LUCASから入手した丸型編み機で編んで、染色用の試験サンプルを供する。50dtexの紡績したままの糸を加工する場合には、編む前に2つのスレッドを組合せて、100dtexの高いカウントについては比較的高い密度の繊維に達する。パッド蒸気装置で、100で、95%相対湿度で、20分間、編込ストッキングを熱加工する。その後、試験サンプルを、2つの異なる種類の色素を用いたナイロサン (NYLOSAN) 染料 (CLARIANT) を用いて、MATHIS Labor JETで染色する。

表 1  
 押出機および巻取り設定

PA6設定

試験 番号	添加剤 %	押出機温度 (°C)					紡糸ヘッド温度 (°C)		スクリーン (rpm)	圧力 (bar)	me. pum (rpm)	カウント (dtex)	SF濃度 (%)	SF pum	ジェット (m/分)	rav. freq (Hz)	巻取機 (m/分)
		ゾーン 1-2	ゾーン 3-5	混合機	頂部	底部	溶解										
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	

10

20

30

40

表1の続き

PA6. 6の設定

試験番号	添加剤 (%)	押出機温度 (°C)		紡糸ヘッド温度 (°C)		スクリーン (rpm)	圧力 (bar)	me. pum (rpm)	カウント (dtex)	SF濃度 (%)	SF pum	ジェット (m/分)	rav. freq (Hz)	巻取機 (m/分)
		ゾーン 1-2	ゾーン 3-5	頂部	底部	溶解								
612/1	0.0	290	280	290	300	298	44	35.0	100.6	11.6	0.50	4041	190	4000
612/3	0.0	290	280	290	300	298	54	35.0	100.3	11.6	0.50	4043	190	4000
612/5	0.0	290	280	290	300	298	37	17.5	49.8	11.6	0.40	4045	190	4000
612/7	0.0	290	280	290	295	296	45	17.5	50.5	11.6	0.40	4042	190	4000
612/15	0.5	290	280	290	295	296	60	35.0	113.7	11.6	0.50	4035	200	4000
612/8	0.5	290	280	290	295	296	62	35.0	101.0	11.6	0.50	4042	190	4000
612/11	0.5	290	280	290	295	296	38	17.5	57.1	11.6	0.40	4036	190	4000
612/14	0.5	290	280	290	295	296	50	17.5	57.9	11.6	0.40	4036	190	4000
612/21	1.0	290	280	290	295	296	56	35.0	116.0	11.6	0.50	4035	200	4000
612/24	1.0	290	280	290	295	296	70	35.0	113.5	11.6	0.55	4035	200	4000
612/19	1.0	290	280	290	295	296	39	17.5	57.5	11.6	0.40	4035	200	4000
612/17	1.0	290	280	290	295	296	58	17.5	57.7	11.6	0.40	4035	200	4000

## タイプI

(弱酸性系から染色可能)

- ナイロサン・イエロー (Nylosan Yellow) F - L
- ナイロサン・レッド (Nylosan Red) F - GL
- ナイロサン・ブルー (Nylosan Blue) F - L150
- ナイロサン・グリーン (Nylosan Green) F - BL130

10

20

30

40

50

タイプ I I

(ほぼ中性の染色液から染色可能)

- ナイロサン・レッド (Nylosan Red) F - 2 B L N 2 5 0

- ナイロサン・ブルー (Nylosan Blue) N F L 1 8 0

- ナイロサン・ブリリアント・グリーン (Nylosan Brilliant Green) F - 6 G L N

- ナイロサン・レッド (Nylosan Red) E B L N

- ナイロサン・ブルー (Nylosan Blue) N - 5 G L 2 0 0

以下の方法にしたがって、20°で、1:40の液体比を示し、そして2%色素、0.5%リョーゲン (Lyogen) PAMおよびタイプ I の染料用として酢酸ナトリウム / 酢酸緩衝液 (pH 4.5) を、そしてタイプ I I の染料用としてリン酸緩衝液 (pH 6) からなる染料浴に試験サンプルを置く。45分間かけて、温度を98°に上げ、そしてさらに60分間温度を維持する。その後、染料サンプルを冷水で洗浄する前に、温度を80°に下げる。染色サンプルは、ドイツ規格基準 D I N 6 1 7 4 に示された定義によって、E、L、CおよびHに変換されうる C I E L a b 値を提供する Chroma - Meter C R 3 1 0 (M I N O L T A) を用いたカラーマッチングによって特徴づけられる。値の計算についての基本として、対応して製造された本発明による添加剤なしのサンプルを対照サンプルとして使用する。

比較のために、同じ条件下で生成された未改質重合体との関連のみでなく、市販の P A 6 - および P A 6 . 6 - 繊維もそれぞれ、染色され、そして測定される。

## e) 酸化的な化学的安定性試験

繊維の酸化的な化学的安定性における本発明による添加剤の影響を測定するために、ナイロン繊維も、過酸化ナトリウムの煮沸脱色条件にさらす。このような処理は、白い糸を得るために、及び / 又はそれらの寿命内で材料を清浄にする間は、一般的な作業である。

## f) 酸化的な熱安定性試験

酸化的な熱安定性を測定するために、1時間、180°、190°および200°で、繊維をオープン試験にかけ、そして色の变化および物性 (相対粘度、靱性、弾性率および伸び) を測定する。

I I . 試験結果

## 1. 可紡性

押出機で非常に安定な圧力条件で示されるように、本発明による添加剤で改質された重合体の可紡性は非常に優れ、スムーズな繊維形成および優れた包装が、羽毛が生じることなく構築される。

## 2. 機械的特性

試験結果は、表 2 に要約される。

紡糸されたままの糸の機械的特性は、対照系にまったく匹敵し、そして特に本発明によって改質された P A 6 . 6 重合体については、ほとんどの場合際立って改善される。一般に、両方の重合体については、それぞれ添加剤の量が徐々に増加し、そして繊維カウントが減少すると、それぞれ靱性、初期および音波弾性率に関して高い値に向かう傾向がある一方で、予測されるとおり押出圧力の変化は、機械的繊維特性に際立った影響を示さない。一定の紡糸条件下でフィラメントカウント (d p f) が減少するのは、繊維形成の間に配向性の程度が高いことによるものであり、それによって靱性およびモジュールが改善されることがよく知られている。

延伸繊維を考慮すると、これらの傾向は、紡糸されたままの繊維に比較してよりいっそう顕著である。再度、本発明によって改質された繊維は、1%の添加剤を添加することによって起される靱性に目立った増加を示す。改質 P A 6 繊維については、約 10% の増加が示されなければならない一方で、改質 P A 6 . 6 繊維の場合には、この増加は、改質されていない対照系の靱性の 10% よりさらに多い。

一般的な結論として、重合体に、本発明による式 ( I ) の添加剤を添加することは、繊維の機械的特性を改善させると言える。

10

20

30

40

50

## 3) 光安定性

試験結果は、表3 a から 3 d に要約される。

表 2  
未改質または本発明による添加剤で改質された、紡糸されたままの糸および延伸された糸の機械的特性

PA 6

試験番号	添加剤 (%)	押出圧力 (MPa)	カウント (dtex)	伸び (%)	靱性 (cN/tex)	弾性率		ウスター (Uster) (%)	延伸系		
						初期 (cN/tex)	音波 (cN/tex)		靱性 (cN/tex)	弾性率 (cN/tex)	延伸比 (1:x)
604/1	-	55-60	98.5	71.0	36.2	334.7	418.3	2.69	52.86	372	1.465
604/2	-	85-90	100.0	74.0	36.5	326.0	396.8	2.04	52.54	401	1.45
604/3	-	55-60	48.5	57.7	36.4	362.3	384.0	2.49	51.29	364	1.28
604/4	-	85-90	50.0	53.9	33.1	366.5	405.1	2.17	51.81	468	1.35
604/5	0.5	55-60	101.0	74.1	36.7	341.6	384.3	2.67	56.08	390	1.45
604/8	0.5	85-90	99.3	71.3	36.7	351.2	378.5	2.6	54.11	391	1.455
604/9	0.5	85-90	50.0	63.8	38.8	367.7	446.3	2.28	51.99	419	1.35
605/1	1	55-60	98.5	61.6	34.8	344.8	390.8	2.82	54.43	446	1.35
605/3	1	90	102.8	63.7	35.0	353.5	393.2	2.7	52.91	425	1.37
605/5	1	90	49.8	61.2	38.9	368.5	361.5	2.6	56.61	427	1.35
605/6	1	55	49.4	63.1	39.1	372.0	393.5	2.15	57.51	305	1.42

10

20

30

40

表2の続き

PA6.6

試験番号	添加剤 (%)	押出圧力 (MPa)	カウント (dtex)	伸び (%)	靱性 (cN/tex)	弾性率		ウスター (Uster) (%)	延伸系		
						初期 (cN/tex)	音波 (cN/tex)		靱性 (cN/tex)	弾性率 (cN/tex)	延伸比 (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

10

20

30

40

表 3 a - 3 d

光に曝した後、未改質の、または本発明による添加剤で改質された P A 6 および P A 6 . 6 繊維の靱性および初期弾性率

a) P A 6 繊維の靱性 ( c N / t e x ) 、 押出圧 5 0 パール

時間 (時間)	0	50	100	200
0%, 50dtex	51.3	48.6	45.8	38.4
0%, 100dtex	52.9	49.6	49.6	48.6
0.5%, 50dtex	—	—	—	—
0.5%, 100dtex	56.7	56.1	55.7	49.6
1%, 50dtex	57.5	49.6	56.4	47.9
1%, 100dtex	54.4	56.2	56.5	51.7

10

20

b) P A 6 繊維の初期弾性率 ( c N / t e x ) 、 押出圧 5 0 パール

時間 (時間)	0	50	100	200
0%, 50dtex	364	422	511	540
0%, 100dtex	372	489	500	497
0.5%, 50dtex	—	—	—	—
0.5%, 100dtex	390	508	549	563
1%, 50dtex	305	496	586	587
1%, 100dtex	446	558	587	583

30

## c) PA6.6 繊維の靱性 (cN/tex)、押出圧 50 パール

時間 (時間)	0	50	100	200
0%, 50dtex	44.7	44.6	42.1	36.4
0%, 100dtex	41.4	40.3	39.4	34.5
0.5%, 50dtex	52.1	47.8	49.4	43.1
0.5%, 100dtex	50.8	49.7	49.2	47.5
1%, 50dtex	50.6	48.1	48.1	45.4
1%, 100dtex	49.1	45.6	45.4	41.4

10

d) PA6.6 繊維の初期弾性率 (cN/tex)、押出圧 50  
パール

時間 (時間)	0	50	100	200
0%, 50dtex	367	449	483	506
0%, 100dtex	379	366	479	489
0.5%, 50dtex	455	519	550	503
0.5%, 100dtex	426	484	554	580
1%, 50dtex	388	483	525	550
1%, 100dtex	410	433	499	506

20

全ての改質サンプルについては、光耐久性が改善される。両方の測定パラメーターは、改質サンプルについてより高い値を示す。すなわち、本発明による添加剤を添加することによって、光耐久性のレベルは、より高い靱性または初期弾性率に向けて約 10 - 20% 移行される。さらに、添加剤の含有率が高いと、機械的データの値がいっそう高くなる。100dtex 繊維が、つねに低いカウントの繊維より高い値を示すので、同様に、靱性および弾性率は、フィラメントカウトンによって影響を受ける。

30

一般に、重合体に、本発明による添加剤を添加すると、繊維 - 機械的特性に関しては光耐久性が改善する。

## 4. 酸化的な化学的安定性

PA6.6 繊維の化学的に分解に対する、本発明による添加剤の影響の結果は、表 4 に要約される。

表 4

過酸化ソーダ煮沸脱色条件に暴露前又は後における、本発明の添加剤により改質又は改質されていないPA6.6繊維の標準化靱性

PA6.6繊維(50dtex)の標準化靱性(cN/tex)、  
押出圧50パール

10

添加剤 (%)	非脱色	脱色
0.0	94.7	49.8
0.5	100.0	75.6
1.0	100.0	78.0

ここでさらに、本発明による添加剤を組込む結果として安定性における改善が観察される。

20

#### 5. 熱安定性

PA6およびPA6.6(100dtex/55パール)繊維の熱安定性における、本発明による添加剤の影響の試験結果は、表5に要約される。

表 5 a

未改質または本発明による添加剤で改質された P A 6 繊維の吸光度、標準化粘度、標準化靱性、弾性率

3.90 nmでの吸光度		
処理温度 (°C)	0 % 添加剤	0.5 % 添加剤
180	0.231	0.032
190	0.294	0.134
200	0.399	0.084
標準化粘度 (%)		
処理温度 (°C)	0 % 添加剤	0.5 % 添加剤
180	74.34	94.67
190	72.8	90.99
200	71.47	87.62
標準化靱性 (%)		
処理温度 (°C)	0 % 添加剤	0.5 % 添加剤
180	66.04	89.25
190	60.66	63.49
200	32.36	35.47
弾性率 (%)		
処理温度 (°C)	0 % 添加剤	0.5 % 添加剤
180	87.19	109.64
190	79.71	103.8
200	66.57	86.46

10

20

30

表 5 b

未改質または本発明による添加剤で改質された P A 6 . 6 繊維  
の吸光度、標準化粘度、標準化靱性および破壊時のエネルギー

390nmでの吸光度			
処理温度 (°C)	0%添加剤	0.5%添加剤	1%添加剤
180	0.3612	0.312	0.3054
190	0.4603	0.3463	0.339
200	0.6535	0.4242	0.4032
標準化粘度 (%)			
処理温度 (°C)	0%添加剤	0.5%添加剤	1%添加剤
180	21.9	53.5	59.1
190	19.0	45.3	52.4
200	19.7	38.4	42.8
標準化靱性 (%)			
処理温度 (°C)	0%添加剤	0.5%添加剤	1%添加剤
180	37.0	54.5	65.5
190	33.0	47.3	60.5
200	30.0	41.0	59.1
破壊時のエネルギー (mJ)			
処理温度 (°C)	0%添加剤	0.5%添加剤	1%添加剤
180	0.103	2.196	2.278
190	0.093	1.081	1.155
200	0.074	0.502	0.682

脱色および機械的特性の破壊の両方を考慮すると、未改質繊維に対して、本発明による添加剤によって繊維に付与される保護は非常に顕著である。

#### 6. 染色性

金属含有および金属不含有の酸染料の両方を用いて、延伸繊維の染色特性を測定する。金属含有染料の場合に、全ての特性での改善がよりいっそう顕著である。結果を表6に要約する。

10

20

30

40

表 6

## P A 6 . 6 繊維の染色性における本発明による添加剤の影響

PA6.6 繊維 (50dtex/55 パール) の変色 (DE)			
		0.5%添加剤	1%添加剤
ナイロサン・レッド(Nylosan Red)F-GL		1.98	2.78
ナイロサン・ブルー(Nylosan Blue)NFL 180%		1.54	2.41
ナイロサン・イエロー(Nylosan Yellow)F-L		2.97	3.69
ナイロサン・レッド(Nylosan Red)EBNL		3.69	2.95
ナイロサン・ブルー (Nylosan Blue)NFL 180%の色の濃さ (%)			
押出圧 (パール)	カウント (dtex)	0.5%添加剤	1%添加剤
55	100	119.0	120.5
90	100	101.8	121.2
55	50	118.0	135.4
90	50	118.5	119.8

2%染料濃度でさえ、繊維は、本発明による添加剤の量を増加させるにつれ、より深くそして強い色彩を示すことが分かる。

同量の染料でのより深くそして強い色彩は、流出水中の染料の量が低くなるので、染色場での環境がよくなることも意味する。

本発明による添加剤を使用することにより繊維に付与される染色性がより深いのは、飽和限界まで24時間繊維を染色する試験によってさらに確認され、そして染料取込み量は、ジメチルホルムアミド水溶液で染料を再抽出し、続いて光学密度測定を行うことによって測定される。試験結果を表7に要約する。

表 7

## 染料ポーラー・ブルー・ラウル (POLAR BLUE RAWL)

を用いた P A 6 および P A 6 . 6 繊維の染色性についての本発

明による添加剤の影響

## 繊維における染料の濃度 (%)

添加剤 (%)	ナイロン 6	ナイロン 6 . 6
0.0	1.9	1.8
0.5	2.8	2.6
1.0	3.8	3.4

この実験は、本発明による添加剤で改質された繊維の染色性がより深いことを明かに示すのみならず、対応の繊維を厳密な染色条件にかけた後でさえ、式 ( I ) の化合物が、繊維から抽出されないことの証拠をも提供する。

7. 染料の光耐久性

表 8 には、未処理染料に対し添加剤を含有する染料の光耐久性の結果が要約される。染料 - 光耐久性における劇的な改善がある。

表 8

PA6.6 染色繊維 (100 dtex / 55 パール) の染料 -

光耐久性における本発明による添加剤の影響

ブルー・スケールノート

10

添加剤 (%)	ナイロサン・ブルー (Nylosan Blue)NFL 180%	ナイロサン・レッド (Nylosan Red)EBNL	ナイロサン・イエロー (Nylosan Yellow)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

本発明による添加剤を、カーペット繊維でも試験する。表 9 には、式 (I) の化合物で改質されたカーペット繊維の熱および光安定性の結果が要約される。

表 9

PA6カーペット繊維（1200d tex）の熱安定性における本発明による添加剤の影響

135℃での熱処理時間 (分)	黄化インデックス (DIN 6167)	
	0% 添加剤	0.25% 添加剤
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
標準化伸び (%)		
処理温度 (℃)	0% 添加剤	0.5% 添加剤
180	100.0	100.0
190	28.3	85.9
200	19.5	69.8
標準化引張強さ (%)		
処理温度 (℃)	0% 添加剤	0.5% 添加剤
180	100.0	100.0
190	33.3	86.9
200	22.3	78.0
標準化弾性率 (%)		
処理温度 (℃)	0% 添加剤	0.5% 添加剤
180	100.0	109.6
190	87.8	97.2
200	87.0	93.9

本発明による0.25%の濃度の添加剤でさえ、劇的な安定性が繊維に付与されることが分かる。

本発明による添加剤を使用して、ナイロン繊維に付与される有利な性能特徴の証拠として、1300d tex / 68フィラメントのPA6カーペット繊維が、本発明による添加剤を用いて、および用いないで製造される。生じた繊維を5つの三色色彩で染色する。その後、染色物を、FAKRAの4回サイクルに曝す。いかなる添加剤をも含まない繊維は、色褪せるばかりでなく、分解さえする。光に照射されずFAKRA試験で熱にのみ曝される繊維部分でさえも色褪せ、そして分解される。ところが、本発明による添加剤を含む織

10

20

30

40

50

維がほとんど変わらず、そして染浴中で同じ濃度の染料でより深い色彩も示す。  
式(I)で示される化合物を、ナイロン・エンジニアリングポリマーについても試験する。  
試験結果を、表10に要約する。

表 10

1000時間の光暴露(CAM7)後のポリ(エーテル-プロ  
ック-アミド)プレートの光安定性における本発明による添加  
剤の影響

## 透明度(%)

添 加 剤	暴 露 前	暴 露 後
添加剤なし	89.4	1.5
0.2%イルガノックス (Irganox) 1098	89.8	2.2
0.6%サンデューバー (Sanduver) 3944	89.9	22.1
0.6%サンデューバー (Sanduver) PR31	89.8	48.6
式(I)を示す添加剤 (R1=メチル)	90.7	83.2
0.6%サンデューバー (Sanduver) VSU	90.0	2.7
0.3%サンデューバー (Sanduver) VSU+0.3% サンデューバー (Sanduver) 3944	90.6	11.4
0.3%サンデューバー (Sanduver) VSU+0.3% サンデューバー (Sanduver) PR31	90.7	33.5
式(I) (R1=メチル)を示す添加剤 0.3%+ サンデューバー (Sanduver) VSU0.3%	89.3	77.9

繊維である場合、本発明による添加剤は、熱および光安定性および光に曝す際の透明度の保持をも改善する。

10

20

30

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08L 77/00 - 77/12

C08K 3/00 - 13/08