



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.³: D 01 F 6/80

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



12 **PATENTSCHRIFT** A5

11

628 094

21 Gesuchsnummer: 230/77

73 Inhaber:
Inventa AG für Forschung und Patentverwertung
Zürich, Zürich

22 Anmeldungsdatum: 10.01.1977

24 Patent erteilt: 15.02.1982

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.02.1982

72 Erfinder:
Dr. Eduard Schmid, Bonaduz
Dr. rer.nat. Dipl.-Ing. Wolfgang Griehl, Chur

54 **Fäden aus Copolyamid, abgeleitet von mindestens 3 Polyamid bildenden Monomerkomponenten.**

57 Fäden aus Copolyamiden, abgeleitet von mindestens drei Polyamid bildenden, unverzweigten und gesättigten, statistisch verteilten Monomerkomponenten mit folgenden Bedingungen:

- Amidhäufigkeit: 1 -CONH- zu 6,4 bis 7,4 -CH₂- (1 -CH₂- zu 0,156 bis 0,135 -CONH-)
- jede dieser Monomerkomponenten muss zu 10-60 Mol-%, bezogen auf den gesamten molaren Ansatz aller Monomerkomponenten, anwesend sein,
- die Copolyamide können bis zu 10 Mol-% auch von weiteren Polyamid bildenden Monomeren, welche ausserhalb der Definition liegen, abgeleitet sein,
- die Summe der Mol-%-Ansätze aller Monomerkomponenten ist gleich 100.

Die Copolyamide schmelzen unterhalb 155°C. Sie sind in der Textilindustrie als Trennfäden sehr gut geeignet, indem sie durch Wasserdampf entfernt werden können, ohne sichtbare Spuren zu hinterlassen. Auch haben sie weitere sehr gute textile Eigenschaften.

Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung dieser Copolyamide und der Fäden daraus beschrieben.

PATENTANSPRÜCHE

1. Fäden aus Copolyamid, welches abgeleitet ist von mindestens drei Polyamid bildenden, unverzweigten und gesättigten, statistisch verteilten Monomerkomponenten und welches eine mittlere Amidhäufigkeit von 1 -CONH- zu 6,4 bis 7,4 -CH₂-, bzw. 1 -CH₂- zu 0,156 bis 0,135 -CONH-, aufweist, und in welchem jede dieser definierten Monomerkomponenten zu 10 bis 60 Mol.%, bezogen auf den gesamten molaren Ansatz aller Monomerkomponenten, anwesend ist, und welches bis zu 10 Mol.% von weiteren Polyamid bildenden Monomerkomponenten, welche ausserhalb der obigen Definition liegen, abgeleitet sein kann, und wobei die Summe der Mol.-%-Ansätze aller Monomerkomponenten gleich 100 beträgt, und welche Schmelzpunkte unter 155 °C aufweisen.

2. Fäden gemäss Patentanspruch 1 aus Copolyamiden, abgeleitet von den Monomerkomponenten des Nylon 6, Nylon 6,6 und Nylon 12 oder 11.

3. Fäden gemäss Patentansprüchen 1 und 2 aus Copolyamiden, deren Differentialthermoanalyse-Kurve nach der Kristallisation eine einzige saubere Schmelzbande aufweist, und wobei das Schmelzpunktmaximum unter 150 °C liegt.

4. Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Copolyamid, gemäss Patentansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens drei Polyamid bildende, unverzweigte, gesättigte und statistisch verteilte Monomerkomponenten, deren Polyamid bildende Funktionen, nach erfolgter Polykondensation zum Copolyamid, eine mittlere Amidhäufigkeit des Copolyamids von 1 -CONH- zu 6,4 bis 7,4 -CH₂-, bzw. 1 -CH₂- zu 0,156 bis 0,135 -CONH-, bilden, und in welchem jede dieser Monomerkomponenten zu 10 bis 60 Mol.%, bezogen auf den gesamten molaren Ansatz aller Monomerkomponenten, anwesend ist, und wobei bis zu 10 Mol.% weiterer Polyamid bildender Monomerkomponenten, welche ausserhalb dieser Definition liegen, mitverwendet werden können und wobei die Summe der Mol.-%-Ansätze aller Monomerkomponenten gleich 100 beträgt, polymerisiert und durch Spinnen und Strecken zu Fäden verarbeitet.

5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fäden nach dem Spinnen mit der Gleichgewichtswassermenge bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes, die insgesamt vom Faden aufgenommen wird, versieht und dann aufspult.

Die vorliegende Erfindung betrifft Fäden aus Copolyamid, welches von mindestens 3 Polyamid bildenden, unverzweigten, gesättigten und statistisch verteilten (engl. random) Monomerkomponenten abgeleitet ist, sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Fäden.

Die gebräuchlichen Homopolyamide, also Polyamide, welche von einer Monomerkomponente abgeleitet sind, wie Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 6,10, Nylon 6,12 usw., weisen klar definierte Schmelzpunkte auf, was sich z. B. in der Differentialthermoanalyse (im folgenden abgekürzt mit «DTA») in einer schmalen, scharfen Schmelzbande dokumentiert. Solche Polyamide zeigen z. B. in heissem Wasser lediglich einen Thermo- schumpf von wenigen Prozenten, verlieren aber nicht ihre Fadenstruktur.

Bekanntlich lassen sich jedoch die Eigenschaften von Polyamiden durch Verwendung mehrerer Monomerkomponenten stark variieren (Copolyamide). Geht man bei der Polyamidherstellung von Monomergemischen aus, die z. B. aus 2, 3 oder mehr Komponenten bestehen, so können je nach dem Mischungsverhältnis und der Art der Monomeren, die Produkteigenschaften stark variieren. So variiert beispielsweise der

Schmelzpunkt von Copolyamiden aus 2 Komponenten, je nach den prozentualen Anteilen der Komponenten, was man bekanntlich graphisch mit einem einfachen Diagramm darstellen kann. Besteht das Copolyamid aus drei Komponenten, so können die Produkteigenschaften mittels sogenannten Mischungsdreiecks graphisch dargestellt werden. Dabei entspricht jedem Punkt auf der Dreiecksfläche ein bezüglich Zusammensetzung klar definiertes Mischpolyamid. Die Verwendung von Copolyamiden bei der Herstellung von Fäden ist bekannt. Meist wird damit die Erzeugung gekräuselter Fasern und Fäden beabsichtigt. Hierbei wird ein Homopolyamid, z. B. Nylon 6 oder Nylon 6,6, mit einem Copolyamid z. B. in der sogenannten Seite-an-Seite-Anordnung gesponnen. Dabei enthält das verwendete Copolyamid im allgemeinen dieselbe Hauptmonomerkomponente wie das zugehörige Homopolyamid und nur soviel zusätzliche Komponente(n), dass sein Thermo- schumpf bei der anschliessenden Hitzeeinwirkung gerade um soviel gegenüber dem Homopolyamid erhöht ist, dass die gewünschte Kräuselung erzeugt werden kann.

Das ist beispielsweise ersichtlich aus der US-PS 3 901 989, gemäss welcher das Homopolyamid (Nylon 6,6) im gleichen Volumenverhältnis wie das Copolyamid (Beispiel 1: Copolyamid aus 60 Gewichts-% Hexamethyldiaminadipat mit 40 Gewichts-% Caprolactam) in Seite-an-Seite-Anordnung aus einer gemeinsamen Spinnösenöffnung gesponnen wird.

Neben dem Copolyamid aus Nylon 6 und 6,6 werden viele weitere Copolyamide als mögliche Zusatzkomponenten beschrieben und sind auch beispielsweise in den zugehörigen Mischungsdreiecken dargestellt.

Es ist nun relativ einfach, Fäden aus Homopolyamiden, welche einen scharfen Schmelzpunkt aufweisen, zu spinnen.

Enthalten die Homopolyamide hydrophil wirkende Zusätze wie z. B. gewisse Antistatika (GB-PS 1 325 778) oder werden als Aminkomponente sogenannte Ätherdiamine verwendet (GB-PS 1 304 865), so lassen sich auch die Homopolyamide für den Streckvorgang nur schwer von der Spinnspule abziehen. Werden Copolyamide legiert oder in Seite-an-Seite-Anordnung mit Homopolyamiden versponnen, so treten ebenfalls Probleme bezüglich des Fadenabzuges von der Spinnspule auf. Der Homopolyamidanteil wirkt hier allerdings bereits stark als «Antiklebezusatz».

In all den beschriebenen Fällen hat man versucht, die Probleme der Klebrigkeit des Spinnfadens zu lösen, und natürlich sind die im folgenden beschriebenen Lösungsmöglichkeiten auch auf Copolyamide übertragbar.

Es sind im besonderen die folgenden Patentschriften, die einen guten Überblick über den Stand der Technik bezüglich Massnahmen zur Reduktion bzw. Verhütung des Verklebens von frisch gesponnenen Polyamid, Copolyamid bzw. eine Legierung von Polyamiden darstellenden Fäden geben.

1. GB-PS 1 325 778. Hier werden vor allem lange Paraffinketten enthaltende Zusätze, welche auf die Schnitzel gebracht werden, beschrieben, wie z. B. n-Paraffin, Laurinsäure und ihre Salze, Stearylamin, Stearamid, Amide aus langkettigen Carbonsäuren und Aminen, Ester aus langkettigen Monomeren usw. und

2. GB-PS 1 304 865. Hier sind im Zusammenhang mit der Herstellung neuartiger Polyamide die Methoden systematisch aufgeführt, die beim Spinnen der beschriebenen Polyätheramide mithelfen, ein Verkleben auf der Spinnspule zu verhindern.

3. US-PS 3 901 989. Die hier beschriebenen Bikomponenten-Kräuselfäden werden nach der Methode des Spinnstreckens, an welchen Vorgang sich weitere Operationen anschliessen, hergestellt. Da gestreckte Fäden kaum Klebrigkeitseigenschaften aufweisen, werden damit die Verklebungsprobleme auf der Spinnspule umgangen. Die Methode des Spinnstreckens für die Herstellung von Bikomponentenfasern wird auch in der GB-PS

1 304 504 vorgeschlagen.

4. Eine Zusammenfassung vieler Einzelpatente bzw. Patentanmeldungen, welche z. B. in Japan, USA und England herausgekommen sind, stellt die BE-PS 691 700 dar. Sie fasst Methoden zur Verhinderung des Verklebens auf der Spinnspule von Copolyamidfäden zusammen. Diese Methoden entsprechen im wesentlichen dem in der GB-PS 1 325 778 aufgeführten Stand der Technik. In der GB-PS 1 201 101 wird gezeigt, dass die Klebrigkeit von Spinnfäden verringernde Polyolefine auch via Lösung ins Copolyamid eingearbeitet werden können.

5. Zur Verminderung der Klebrigkeit werden oft auch Spinnpräparationen, welche Öl- bzw. Paraffinemulsionen enthalten beschrieben (z. B. in der GB-PS 1 304 865, US-PS 3 720 576, jap. Publ. 7 243 769, DT-OS 1 669 481), oder es werden auch völlig wasserfreie Präparationen auf die Fäden aufgebracht (GB-PS 1 393 802).

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Fäden aus definitionsgemässen Copolyamiden, welche im trockenen Zustand gute Festigkeitswerte aufweisen, bereits unter Einwirkung von bei Normaldruck gesättigtem Wasserdampf innerhalb kurzer Zeit zerstört werden.

Heute werden Gewirke aus Natur- oder Kunstfasern auf Strickautomaten mit hoher Produktionsleistung vorteilhafterweise aus lange Wirkbahnen kontinuierlich hergestellt. Für die spätere Verwendung ist jedoch die Aufteilung in kurze Wirkelängen erforderlich.

Bisher wurde dies so gelöst, dass beispielsweise ein dicker, gut sichtbarer, solider Baumwoll- bzw. Nylonfaden in je den gewünschten Abständen eingestrickt wurde, welcher anschliessend an den Strickvorgang mühsam von Hand herausgezogen werden musste. Durch die neuen, erfindungsgemässen Fäden kann dies so geschehen, dass bei einer Behandlung mit Wasserdampf von 95 °C und mehr eine rasche und völlige Zerstörung der Fadenstruktur des neuen Fadens erfolgt und das Gewirke damit in die gewünschte Stücklänge getrennt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft demnach Fäden aus Copolyamiden. Die Erfindung ist in Patentanspruch 1 definiert.

Als Copolyamid bildende Monomerkomponenten kommen solche in Frage, in denen beide das -CONH- bildenden Funktionen, also: die Gruppe -NH₂ und -COOH (bzw. deren Derivate) in demselben Molekül enthalten sind, so z. B. Aminosäuren, insbesondere ω-Aminosäuren, wie Aminocaprinsäure oder Aminoundekansäure, oder Lactame, wie Caprolactam oder Laurinlactam. Oder es kommen solche in Betracht, in denen die Amin- und die Carboxylfunktionen je in verschiedenen Molekülen vorliegen. Beispiele hierfür sind Salze von aliphatischen Diaminen mit aliphatischen Dicarbonsäuren, namentlich von α, ω-Diaminoalkanen mit α, ω-Dicarboxylalkanen, wobei der Alkanrest gesättigt und unverzweigt ist. Als Beispiel für solche Salze kommen die folgenden in Frage: Hexamethyldiamin-azelat, -sebacinat, -docecanat, Nonamethyldiamin-adipat, -azelat, -sebacinat, -dodecanat.

Leitet sich das definitionsgemässe Copolyamid von mehr als drei Monomerkomponenten ab, so können als zusätzliche Edukte in Mengen von 0-10 Mol.%, bezogen auf die Summe aller Edukte, z. B. auch Monomere, welche nicht in die Gruppe der aliphatischen, gesättigten, vorzugsweise α, ω-Dicarbonsäuren und -Diamine gehören, verwendet werden. Beispiele für solche Monomere sind cycloaliphatische Diamine und Dicarbonsäuren, sowie aromatische Dicarbonsäuren, wobei diese Monomeren auch seitenkettensubstituiert sowie mehrkernig sein können. Des weiteren kommen in Frage: seitenkettensubstituierte, aliphatische Dicarbonsäuren und Diamine.

Bevorzugte Copolyamide leiten sich ab von: den Monomerkomponenten des Nylon 6/6, 6/12; 6/6, 9/12; 6/6, 10/12; 6/6, 6/11; 6/6, 9/11; 6/6, 10/11.

Dabei bedeuten die Zahlen anhand des folgenden Beispiels 6/6, 6/12: Copolyamid aus Nylon 6, dem Salz von Hexa-

methyldiamin und Adipinsäuren (also beide je 6 Kohlenstoffatome) und Nylon 12 usw. Unter diesen Copolyamiden sind, wegen der speziell guten Qualität der Rohstoffe, ihrer leichten Erhältlichkeit und des günstigen Preises solche, welche sich von Monomerkomponenten des Nylon 6, Nylon 6,6 und Nylon 12 und Nylon 6, Nylon 6,6 und Nylon 11 ableiten, besonders bevorzugt.

Die molare Zusammensetzung (innerhalb der Definition) liegt überdies vorteilhaft derart, dass die Copolyamide bei 115-150 °C schmelzen.

Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren ein Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Copolyamiden, welches im Patentanspruch 4 definiert ist.

Bevorzugt wird hierbei eine Ausführungsform des Verfahrens, gemäss welchem die Fäden nach dem Spinnen und vor dem Aufspulen mit der sogenannten Gleichgewichtswassermenge versehen werden. Dies erfolgt am besten mittels einer Präparationswalze, kann jedoch auch durch gezieltes Vernebeln bzw. Versprühen von Wasser z. B. ins untere Drittel eines Spinnwachtes oder beispielsweise in die Zone zwischen Präparationswalze und Aufwickelvorrichtung geschehen. Die Gleichgewichtswassermenge ist definiert durch die Wassermenge, welche ein völlig trockener Faden bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes insgesamt aufnimmt.

Die Schmelzpunkte der definitionsgemässen Copolyamide liegen vorteilhafterweise im Bereich von 100-150 °C. Oft müssen die Produkte für die Bestimmung eines reproduzierbaren Wertes für den Schmelzpunkt vorerst während einiger Zeit getempert werden, z. B. bei 80 °C.

Wird anschliessend an das Tempern mit dem Differentialkalorimeter Typ 1B der Firma Perkin-Elmer bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 32 °C/Minute und einer Empfindlichkeit gemäss Einstellung R16 eine sog. DTA-Kurve aufgenommen, so ist in den Tabellen zu den Beispielen der Schmelzpunkt definiert durch den Kulminationspunkt der Schmelzbande.

Kann im Differentialkalorimeter keine saubere Schmelzbande beobachtet werden, so ist der Schmelzpunkt durch die Temperatur gegeben, bei welcher auf der sogenannten Koflerheizbank ein Bruchstück des Polymeren von ca. 1 mm Kantenlänge innerhalb von 30 Minuten seine Kanten und Ecken verliert und damit die Tendenz zur Tropfenbildung sichtbar wird.

Besonders vorteilhaft sind Copolyamide, deren DTA-Kurve nach der Kristallisation eine einzige saubere Schmelzbande aufweist und wobei das Schmelzpunktmaximum unter 150°, vorteilhaft zwischen 100 und 150 °C liegt.

Die definitionsgemässen Copolyamide bzw. die daraus bestehenden erfindungsgemässen Fäden besitzen eine Gleichgewichtswasseraufnahme gemäss früherer Definition von ca. 2,3-3,5 Gewichts%. Im Vergleich zu den erfindungsgemässen Fäden weisen z. B. die ausserhalb der Definition liegenden Copolyamidfäden, enthaltend die Monomerkomponenten des Nylon 6 und Nylon 6,6 in einem Mischungsverhältnis von 60-70 Mol.% Polycaprolactam und 30-40 Mol.% Polyhexamethyldiamin-adipat, einen Schmelzpunkt auf, welcher bei ca. 183 °C liegt (bestimmt nach der beschriebenen DTA-Methode). Die Amidgruppenhäufigkeit besagter Fäden aus nicht definitionsgemässen Copolyamid beträgt 1 -CONH- pro 5 -CH₂- (bzw. 0,2 -CONH- pro 1 -CH₂-). Wegen der erhöhten Amidgruppenhäufigkeit ist der Wert für die Gleichgewichtswasseraufnahme hier deutlich höher (ca. 3,9 Gewichts%). Ein solcher «hydrophiler» Faden weist zwar prinzipiell auch Trenngarneigenschaften auf. Jedoch ist wegen des im Vergleich mit dem erfindungsgemässen Fäden deutlich höheren Schmelzpunktes die benötigte Einwirkungsdauer des Wasserdampfes viel länger, als dies bei den erfindungsgemässen Fäden der Fall ist. Daher nimmt der Faden bis zum einsetzenden Trennvorgang so viel Wasser auf,

dass eine klebrige Masse entsteht, und, nach dem schliesslich erfolgten Trennen der Gewirkestücke, diese leicht wieder miteinander verkleben. Ausserdem bleiben nach dem Abkühlen an den Trennkanten gut sichtbare, krustige Rückstände zurück.

Demgegenüber weisen die erfindungsgemässen Fäden aus Copolyamiden, deren Amidgruppenhäufigkeit definitionsgemäss $1 - \text{CONH-}$ pro $6,4-7,4 - \text{CH}_2-$ (bzw. $1 - \text{CH}_2-$ pro $0,156-0,135 - \text{CONH-}$) beträgt, Gleichgewichts-Wasseraufnahmen von nur 2,3–3,5 Gewichts-% sowie Schmelzpunkte von 100–150 °C auf. Es genügt daher eine viel kürzere Einwirkungs-¹⁰ dauer des Dampfes bis dieser Faden seine Struktur verliert und sich zu sehr kleinen, nicht klebrigen Tröpfchen zusammenzieht, also bis der Trennvorgang abläuft.

Betrachten wir nun das Mischungsdreieck Nr. 2 (vergrösserte Fassung) mit den Komponenten Nylon 6, Nylon 6,6 und Nylon 12, so sind darin als abgerundete Kurven die Isothermen der Schmelzpunkte zu erkennen, also Linien entsprechend den Copolyamidzusammensetzungen, welche je dieselben Schmelzpunkte aufweisen. Der das Zentrum des Dreiecks umfassende Bereich Nr. 2 umschliesst diejenige Fläche, die den Copolyamiden der definitionsgemässen Bedingungen (molare²⁰ Zusammensetzung, Amidgruppenhäufigkeit) entsprechen. Von dieser Fläche soll vorteilhafterweise noch der schraffierte Flächenbereich (unten links) abgezogen werden, da er Copolyamide mit Schmelzpunkten über 150 °C enthält.

Die Copolyamide links des Bereiches Nr. 2 weisen Amidgruppenhäufigkeiten auf, welche über dem Grenzwert von 0,156 liegen. Solche Copolyamide sind in Form von Multifilamenten schlecht streckbar, da sie zu starkem Verkleben auf der Spinnspule neigen. Beim später auszuführenden Trennvorgang³⁰ ergeben solche Fäden zudem klebrige, gut sichtbare Rückstände auf den Gewirken.

Copolyamide, rechts des Bereiches Nr. 2 weisen eine Amidgruppenhäufigkeit auf, welche unterhalb des Wertes von 0,135 liegt. Ihr Methylgruppenanteil ist so hoch, dass die Wasserdampfempfindlichkeit, für welche z. B. die Gleichgewichtswasseraufnahme ein Mass darstellt, soweit abgenommen hat, dass mit bei Normaldruck gesättigtem Wasserdampf keine Zerstörung des Fadens mehr eintritt. Hingegen können im allgemeinen aus Copolyamiden, welche im Bereich der Amidgruppenhäufigkeit von z. B. 0,135 bis 0,09 liegen, Fäden gesponnen werden, welche sich z. B. als Klebefasern für die verschiedensten Anwendungen, z. B. im textilen Bereich, eignen.

In den als Beispiele in den Abbildungen gezeigten sogenannten Mischungsdreiecken, in welchen die Monomerkomponenten je in Äquivalentprozentmengen bezogen auf die⁴⁵ Summe aller 3 Monomerkomponenten eingetragen sind, wird jeweils der Anteil der Einzelkomponente verstanden, welcher bei der Polymerbildung zur Bildung von 1 Äquivalent Amidbindung nötig ist. D. h. werden Aminosäuren oder Lactame als Monomere eingesetzt, so entspricht ihr Molekulargewicht dem Äquivalentgewicht in Bezug auf die Bildung von einer Amidgruppe. Werden Salze, bestehend aus einer Dicarbonsäure und einem Diamin, als Monomere eingesetzt, so entspricht ihr Äquivalentgewicht bezüglich der Bildung von einer Amidbindung⁵⁵ der Hälfte der Gewichtssumme aus Amin und Säure. Dieser Äquivalentgewichtswert wird in der vorliegenden Veröffentlichung überall als 1 Mol der entsprechenden Monomerkomponente bezeichnet.

Wie aus den Flächenbereichen der Dreiecke hervorgeht – und was allgemein bekannt ist –, sind ähnliche Monomere weitgehend untereinander austauschbar, ohne dass sich die Eigenschaften der Copolymer stark ändern. So liegt z. B. das Copolyamid, abgeleitet von den Monomerkomponenten des Nylon 6 (40 Äqu.-%) und Nylon 12, 11 oder 11,12 (26 Äqu.-%) im Bereich⁶⁵ 2, wenn die dritte Monomer-Komponente jene des Nylon 6,6 (Abb. 2), Nylon 6,9 (Abb. 4) oder Nylon 6,10 (Abb. 5) darstellt. Auch die Flächen entsprechend den Monomer-Komponenten

des Nylon 6 und Nylon 12 als je der einen Komponente sowie des Nylon 6,9 bzw. Nylon 6,10 (Abb. 4 und 5) als der dritten Komponente sind sich sehr ähnlich. Dabei kann der Äquivalent-Anteil an Nylon 6,9 bzw. Nylon 6,10 im sehr weiten Bereich von 10–60 Äqu.-% 6,9 bzw. 6,10 variieren.

Es ist daher leicht einzusehen, dass beispielsweise anstelle von z. B. reinem 6,9-Salz als dritter Komponente auch ein Gemisch aus 6,9- und 6,10-Salz zur Herstellung definitionsgemässer Copolyamide verwendet werden kann, womit diese definitionsgemässen Copolyamide aus 4 Komponenten aufgebaut sind. Prinzipiell könnten die erfindungsgemässen Copolyamidfäden auch aus noch mehr Komponenten aufgebaut sein. Der Praktiker wird sich jedoch nach Möglichkeit auf 3 Komponenten beschränken.

Weiter ist dem Praktiker allgemein bekannt, dass durch einen geringfügigen Ersatz der definitionsgemässen Monomerkomponenten durch andersartige (also ausserhalb der Definition liegende) Monomerkomponenten die Polymereigenschaften sich nicht schon soweit verändern, dass Produkte mit andersartigen Eigenschaften entstehen. Werden für den Ersatz der definitionsgemässen Monomerkomponenten im Aufbau und in ihren Eigenschaften ähnliche Monomerkomponenten verwendet, z. B. für den Fall der definitionsgemässen Copolymeren, nur in geringem Umfang seitenkettensubstituierte²⁵ Dicarbonsäuren, Diamine oder Aminosäuren, so ist ein Monomerersatz in grösserem Umfange, z. B. bis 10 Mol.-%, möglich als bei einem Ersatz durch sehr «artfremde» Monomere, wie z. B. durch cycloaliphatische seitenkettenthaltige Diamine oder aromatische Dicarbonsäuren. Solche in Mengen von bis zu 10 Mol.-% «artfremde» Monomeren enthaltende Fäden aus zur Hauptsache aus den definitionsgemässen Monomergemischen hergestellten Copolyamiden, fallen natürlich auch unter die beschriebene Erfindung.

Während für das Spinnen von Zusätze enthaltenden, vorbekannten Homopolyamiden, Bikomponentenfasern, sowie der bisher bekannten Copolyamide, die in der Einleitung beschriebenen Massnahmen genügen, um die auftretenden Streck-³⁵ schwierigkeiten zu überwinden, ist dies bei den definitionsgemässen Copolyamiden allein durch die beschriebenen Massnahmen nicht mehr möglich.

Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens gelingt es jedoch, auch solche aus 3 oder mehr definitionsgemässen Monomerkomponenten aufgebauten Copolyamiden zu spinnen und einwandfrei zu verstrecken.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Beispiele 1–34

In Tabelle 1 sind definitionsgemässe Copolyamide sowie einige ihrer Eigenschaften zusammengestellt.

Tabelle 2 enthält Copolyamide aus denselben Monomerkomponenten, welche ausserhalb der Erfindungsdefinition liegen.⁵⁰

Tabelle 3 enthält Copolyamide des Systems: Monomerkomponenten des Nylon 6/6, 6/12 (siehe Fig. 2), deren Amidgruppenkonzentration sich je deutlich unterscheidet. Die zusätzlich aufgetragenen Werte bezüglich der Wasseraufnahme zeigen, wie sich schon im Normklima (50% rel. Feuchtigkeit, 23 °C) die Produkte deutlich bezüglich Gleichgewichtswasseraufnahme unterscheiden. Die Unterschiede nehmen bei Temperaturen bis 10 °C noch zu, so dass z. B. das Produkt gemäss Beispiel 32 infolge ungenügender Reaktion mit entspanntem Dampf, seine Fadenstruktur nicht verliert. Das Produkt gemäss Beispiel 33 verliert seine Fadenstruktur vollständig in idealer Weise, und das dritte Produkt (Beispiel 34) nimmt so viel Feuchtigkeit auf,⁶⁵ dass eine klebrige, klumpige Masse entsteht.

Tabelle 4 enthält Copolyamide, welche aus 4 Monomerkomponenten zusammengesetzt sind. Dabei besteht die vierte Monomerkomponente, welche in Mengen von 0–10 Mol.-%,

bezogen auf die Summe aller Monomerkomponenten, angewendet ist, aus Monomeren, welche ihrem Aufbau ausserhalb der Klasse der linearen, gesättigten Monomerkomponenten liegen. Wie die Beispiele zeigen, können daraus ebenfalls Fäden mit den erfindungsgemässen Eigenschaften hergestellt werden.

Herstellung der Copolyamide

Die in den Tabellen als Beispiele 1-34 aufgeführten Copolyamide wurden jeweils aus insgesamt 20-60 g der 3 oder mehr definitionsgemässen Monomerkomponenten in einem offenen Kondensationsrohr unter Stickstoff hergestellt.

Zur Ermöglichung dieser drucklosen Fahrweise wählte man als Monomerkomponente für den Nylon-12-Anteil die Aminolaurinsäure, für den Polyamid-6-Anteil das Caprolactam sowie teilweise Aminocaprinsäure, sowie in allen übrigen Fällen das Salz aus Diamin und Dicarbonsäure (symbolisiert auf übliche Weise mit Zahlen, z. B. 6,6 = Hexamethyldiamin-adipat usw.).

Die molmässige Zusammensetzung der Monomerkomponente ist in Hauptkolonne 3 angegeben. Damit diese Monomerkomponenten gleich gewichtet werden, sei immer diejenige Menge Monomerkomponente als 1 Mol angenommen, welche im Polymeren zur Bildung von einer Amidgruppe führt.

Die Monomerkomponenten wurden ins Kondensationsrohr eingewogen und dazu noch ca. 0,5 Mol-% Kettenregler zugesetzt. Anschliessend wurde die Luft mit Stickstoff verdrängt und das Kondensationsrohr anschliessend in ein Salzbad, dessen Temperatur bei 230-250 °C lag, eingetaucht und die Mischung unter einer Stickstoffatmosphäre während 5-8 Stunden kondensiert. Das Polymere wurde aus dem Rohr entfernt und zerkleinert. Die relative Lösungsviskosität wurde an einer 0,5 gewichts%igen Lösung in m-Kresol bestimmt. Der Schmelzpunkt wurde nach Temperung der Proben mit dem Differentialkalorimeter oder auf der Kofler-Heizbank gemessen. Um die Trennfähigkeit der einzelnen Proben zu vergleichen, wurde folgender Test ausgeführt:

In ein Becherglas mit einem Inhalt von ca. 2000 ml werden 200 ml Wasser gegeben und dieses zum Kochen gebracht, während man ein Uhrglas aufsetzt. Im Gasraum wird nun die Luft langsam durch Wasserdampf verdrängt, bis schliesslich durch die Ausgussöffnung Dampf austritt. Mittlerweile werden 2 Stoffstücke aus leichtem Baumwollstoff, eine Kantlänge von 50 mm aufweisend, mit Trennfäden so vernäht, dass die Naht insgesamt 12 Einstiche aufweist. Das obere Stück wird nun an einem Glasstab befestigt, das untere Stück mit einem Gewicht von 2,6 g, welches das Stoffstück über die ganze Länge gleichmässig belastet, beschwert.

Das Uhrglas wird nun abgehoben und der Glasstab mit den Stoffstücken rasch in die Dampf Atmosphäre eingeführt und dann das Uhrglas wieder aufgesetzt, damit die Dampf Atmosphäre möglichst wenig mit Luft vermischt wird. Man stoppt nun die Zeit, welche nötig ist, um die Trenngarnnaht zu zerstören, so dass das beschwerte Stoffstück herunterfällt.

Anschliessend an die Tabelle sind einige Mischungsdreiecke angeführt, in welchen der Bereich, der den definitionsgemässen Copolyamiden entspricht, umrandet ist. Berechnet man je die Flächen mit Hilfe der erfindungsgemäss definierten Randbedingungen, so sind die Flächen je durch gerade Grenzlinien begrenzt. Es ist nun leicht, durch Probekondensation nahe den Begrenzungslinien hauptsächlich im Bereich zu den Dreieckspitzen hin, die Zonen zu lokalisieren, welche Copolymeren mit Schmelzpunkten über 150 °C entsprechen, wodurch das Trennverhalten unsicher wird bzw. die Trennzeiten zu lange werden. In den Mischungsdreiecken können Komponenten mit derselben mittleren Methylengruppenzahl zwischen den amidbildenden Gruppen gegeneinander vertauscht werden.

Beispiel 35

Für die Polymerisation wurde ein 1000-l-Autoklav mit Löser verwendet. Es wurden der Reihe nach: 228 kg Caprolactam, 220 kg Laurinlactam, 152 kg Hexamethyldiamin-adipat, 3,12 kg Adipinsäure (als Kettenlängenregler), 4,5 kg n-Paraffin mit einem Schmelzpunkt von ca. 60 °C sowie 25 l Wasser und 40 g Antischaum in den ca. 160 °C warmen Löser eingefüllt. Unter ständigem Rühren wurde die Mischung aufgeschmolzen sowie anschliessend in den Autoklaven gedrückt.

Unter Rühren wurde die Schmelze nun im geschlossenen Autoklaven auf 280 °C aufgeheizt, wobei sich ein Druck von 14-16 atü aufbaute. Die Zeit der sogenannten Druckphase wurde nun ab Erreichen einer Produkttemperatur von 250 °C an gerechnet und dauerte 7 Stunden. Nach Beendigung der Druckphase wurde die Heizung auf 256 °C zurückgestellt, entspannt und unter einem Stickstoffstrom während 2 Stunden entgast. Die Schmelze wurde anschliessend unter Verwendung einer Spinnpumpe durch eine 6-Loch-Düse abgepresst sowie die Stränge in einem Wasserbad abgekühlt und granuliert. Das Schmelzpunktmaximum des getemperten Materials im DTA lag bei 121 °C, seine relative Lösungsviskosität, gemessen an einer 0,5 gew.%igen Lösung in m-Kresol, betrug 1,69. Der mit warmem Wasser extrahierbare Anteil machte 2,8 Gew.-% aus. Das granuliert Material wurde bei 80 °C im Vakuum getrocknet.

Das Granulat wurde nun mit 0,5 Gew.-% Äthylbisstearamid angepudert und in einem Maillefer-Extruder Typ D 40/140 (Firma Maillefer, Ecublens, CH) aufgeschmolzen, wobei die Zylindertemperaturen bei 230-245 °C lagen. Die Schmelze wurde nun mittels Spinnpumpe unter Einhaltung einer Fördermenge von 52 g/min einer 20-Loch-Spinn Düse zugeführt und der Spinnfaden durch einen Spinn schacht mit einer Geschwindigkeit von 800 m/min abgezogen.

Vor dem Aufspulen wurde der Spinnfaden mit einer 15 gew.%igen wässrigen Lösung von Limanol ZEB (Firma Schill und Seilacker, Böblingen, BRD) so präpariert, dass der frisch gesponnene Faden direkt seine Gleichgewichtswassermenge, welche bei ca. 3 Gew.-% liegt, auf die Fadenoberfläche appliziert, enthält. Die Spinnspulen wurden nun ca. 24 h im Normklima (50% relative Luftfeuchtigkeit, 23 °C) gelagert, wobei ein Längen des Fadenwickels auf der Spule eintrat. Anschliessend wurde der Spinnfaden mit einem Gesamtverzug von 4,025 auf eine Bruchdehnung von 38-40% verstreckt.

Es wurden Spinnspulen, je enthaltend 1,1 kg Faden gesponnen. Beim Verstrecken konnte eine Vollcopsausbeute von annähernd 100% erzielt werden, während die Fibrillenzahl bei ca. 0,18 Fibrillen pro kg verstreckten Materials lag.

In einem weiteren Spinnversuch mit Granulat desselben Copolyamidtyps, welches eine Lösungsviskosität von 1,74 aufwies, wurden einander diverse Präparationssysteme gegenübergestellt, welche je als 15%ige wässrige Dispersion angewendet wurden. Dabei wurde auch eine Variante berücksichtigt, bei welcher lediglich Wasser in der Gleichgewichtskonzentration aufgetragen wurde.

Nach Klimalagerung während 24 Stunden wurde je die Fadenablaufspannung mit einem Tensiometer gemessen. In der Mehrzahl der Fälle lag diese bei 4-5 pond. Interessant ist hier insbesondere der Fall, wo reines Wasser auf der Präparationswalze angewendet wurde. Die Fadenablaufspannung lag hier bei lediglich 4 pond, wobei jedoch ein starkes Spreizen des Fadenbündels beobachtet wurde. Trotzdem konnten diese Probespulen fibrillenfrei verstreckt werden.

Andererseits wurde bei Verwendung einer nicht ionogenen Präparation auf Silikonbasis (Typ 1805 von Zimmer und Scharz, D 5420 Lahnstein, BRD) ein sehr unruhiger Fadenablauf mit sehr starken Schwankungen in der Fadenablaufspannung (bis max. 60 pond Fadenablaufspannung) beobachtet.

Wie dieses Beispiel deutlich zeigt, verbessert die Spinnprä-

pration keineswegs das Fadenabzugsverhalten von der Spinnspule, sie ist jedoch notwendig zur Erzielung des Fadenschlusses

ses sowie der notwendigen Gleiteigenschaften des Fadens für die Weiterverarbeitung.

Tabelle 1

1 Bei- spiel Nr.	2 Misch- Drei- eck Nr.	3 Molverhältnis der Monomerkomponenten								Analysen Trenntest Trennzeit s	4		5 Amidgruppenhäufigkeit	
		6	6,6	12	12,12	6,10	9,10	9,9	12,10		SMP DTA _{max}	$\eta_{rel.}$ 0,5% m-Kresol	-CH ₂ - pro -CONH-	-CONH- pro -CH ₂ -
1	2	55	15	30						10	128		6,8	0,147
2		19	48	33						13	153	1,32	7,0	0,143
3		45	30	25						4	127	1,40	6,5	0,154
4		48	20	32						9	127	1,49	6,9	0,145
15		40	30		30					70	105		6,8	0,147
5	5	30		25		45				9	141	1,33	7,4	0,135
6		40		30		30				3,5	134	1,43	7,4	0,135
7		55		20		25				3	154	1,40	6,7	0,149
9	3	35	20					45		9	136	1,60	6,6	0,152
10		30	18					52		40	141	1,52	6,8	0,147
11	1	35	20						45	30	136	1,84	7,3	0,137
12		40	25						35	6	111	1,81	6,8	0,147
18		20	46						34	10	140		6,7	0,149
13	7	60			15		25			2	146	1,84	6,8	0,147
16	6	44		16						2	130	1,77	7,2	0,139
17		58		14						4	133	1,81	6,7	0,149
19		56		30						5	125	1,78	7,2	0,139
			69											
20	4	26	56	18						2	129	1,56	6,9	0,145
21		52	16	32						8	112	1,80	7,2	0,139
22		52	30	18						4	108	1,72	6,5	0,154
14	-	40	25		15				20	12	102	1,88	6,9	0,145

Tabelle 2

1 Bei- spiel Nr.	2 Misch- Drei- eck Nr.	3 Molverhältnis der Monomerkomponenten								Analysen Trenntest Trennzeit s	4		5	6
		6	6,6	12	12,12	6,10	9,10	9,9	12,10		SMP DTA _{max}	$\eta_{rel.}$ 0,5% m-Kresol	-CH ₂ - pro -CONH-	Bemerkun- gen
23	2	38	21	41						>120	126	1,463	7,46	Amidgrup- penh.
24	5	30		45		25				>120	144	1,487	8,20	Amidgrup- penh.
25	5	65		20		15				>120	180	1,475	6,50	zuviel 6
26	5	24		34		42				>120	166	1,638	7,88	Amidgrup- penh.
27	1	20	30						50	>120	133		7,50	Amidgrup- penh.
28	3	24	14					62		>120	155	1,905	7,17	zuviel 9,10
29	3	20	12					68		>120	164	1,766	7,39	zuviel 9,10
30	1	24	14						62	>120	152	1,956	8,11	Amidgrup- penh.
31	-	30	18		22				30	~100	~120	1,938	7,81	Amidgrup- penh.
8	5	55		30		15				90	162	1,50	7,1	-

Tabelle 3

1 Bei- spiel Nr.	2 Misch- Drei- eck Nr.	3 Molverhältnis der Monomerkomponenten								4 Analysen Trenntest Trennzeit s	5 SMP DTA _{max} °C	-CH ₂ - pro -CONH-	6 Wasserauf- nahme: 23 °C/ 50% RF
		6	6,6	12	12,12	6,10	9,10	9,9	12,10				
32	2	29	30	41						>120	126	7,46	2,20 G-%
33	2	36	40	24						11	119	6,44	3,12 G-%
34	-	70	30	-						60	176	5,00	3,88 G-%

Tabelle 4

1 Bei- spiel Nr.	2 Molverhältnis der Monomerkomponenten				3 Mol-%	4 Analysen Trenntest Trennzeit s	5 SMP DTA _{max}	6 $\eta_{rel, 0,5\%}$ m-Kresol	7 -CH ₂ - pro -CONH- der Hauptmonomer- komponente
	6	6,6	12	4te Komponente Art (Salz aus:)					
35	43	20	32	Trimethylhexamethyl-endiamin/ Adipinsäure	5	3,6	117	1,646	7,0
36	19	43	33	1,3-Bisaminomethylcyclohexan/ Adipinsäure	5	4,8	122	1,421	7,1
37	19	48	28	Hexamethylendiamin/Terephtal- säure	5	3,7	121	1,354	6,8

Bemerkungen zu den Abbildungen

In allen Dreiecken ist der Bereich der Terpolymere mit defini-
tionsgemässen Bedingungen eingerahmt.

- Fig. 1: Copolyamidsystem 6/6,6/12,10
 Fig. 2: Copolyamidsystem 6/6,6/12
 (auch in vergrösserter Form, s. am Schluss)
 bzw. 6/6,6/12,12
 Fig. 3: Copolyamidsystem 6/6,6/9,10
 Fig. 4: Copolyamidsystem 6/6,9/12

- Fig. 5: Copolyamidsystem 6/6,10/12
 Fig. 6: Copolyamidsystem 6/9,9/12
 Fig. 7: Copolyamidsystem 6/9,10/12
 Fig. 8: Copolyamidsystem 6/6,6/11

- Fig. 2 (vergrösserte Fassung)
 35 Nr. 1) = Isothermen der Schmelzpunkte
 Nr. 2) = Bereich der Terpolymere mit erfindungsgemässen
 Bedingungen
 Nr. 3) = Zone mit zu hohen Schmelzpunkten

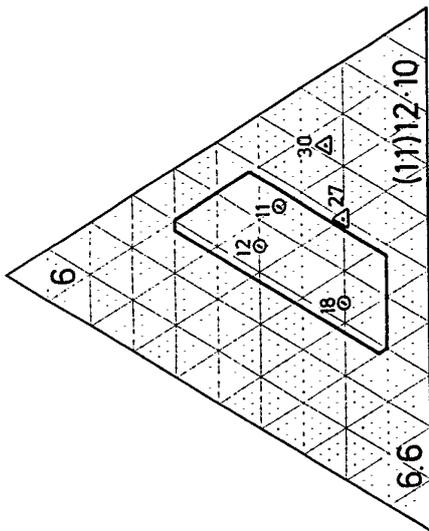


Fig. 1

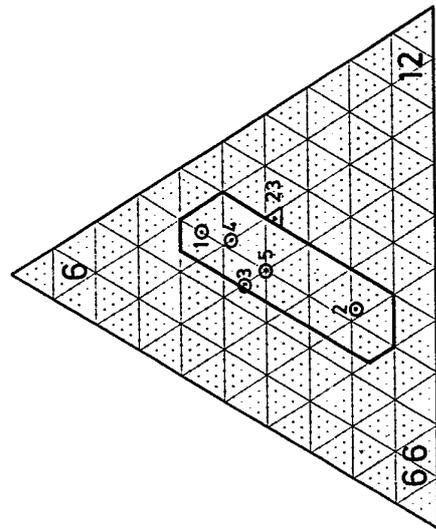
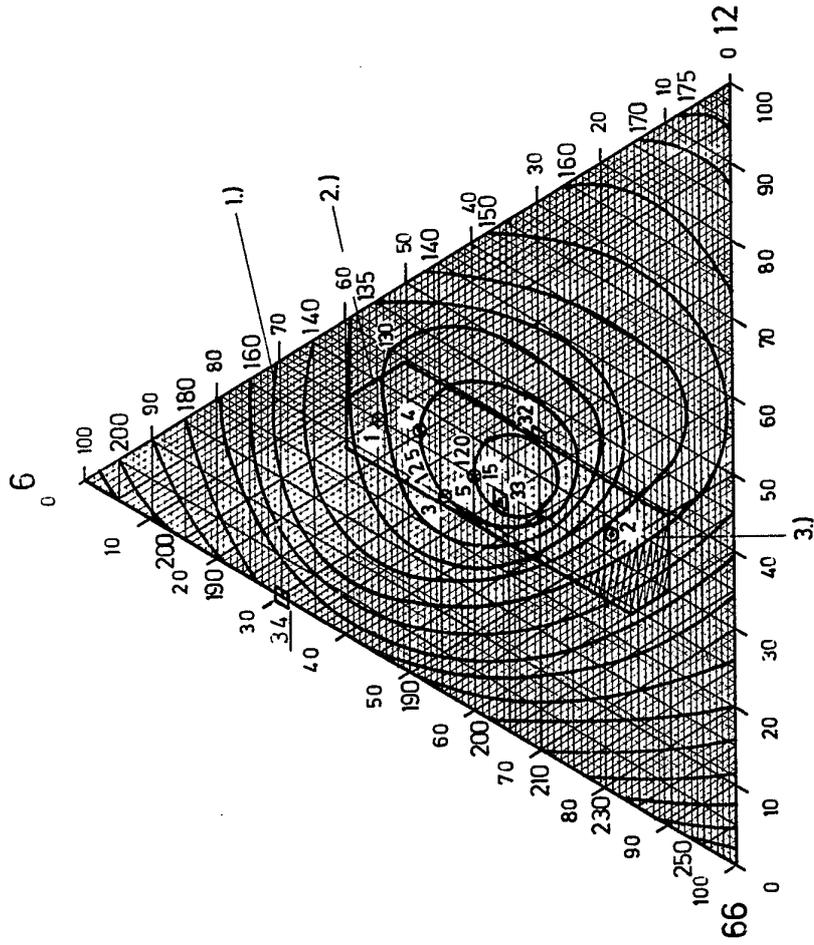


Fig. 2

Fig. 2
 Vergrößert



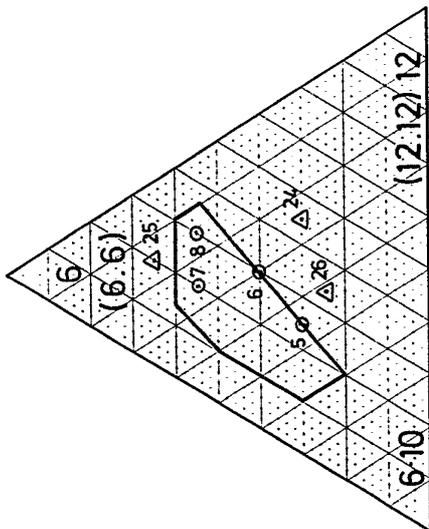


Fig. 5

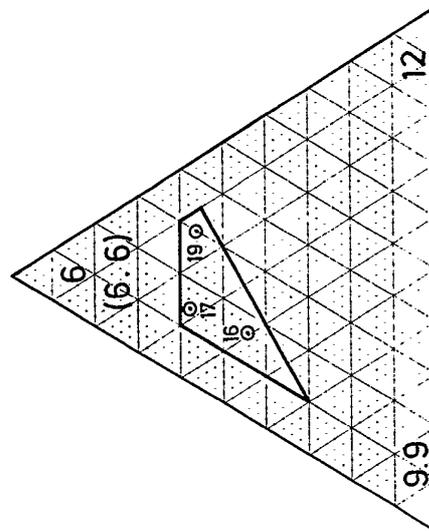


Fig. 6

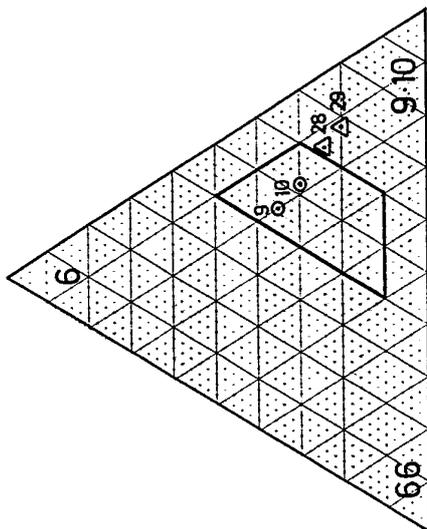


Fig. 3

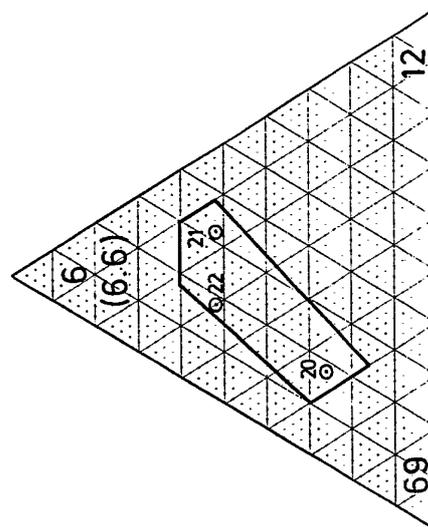


Fig. 4

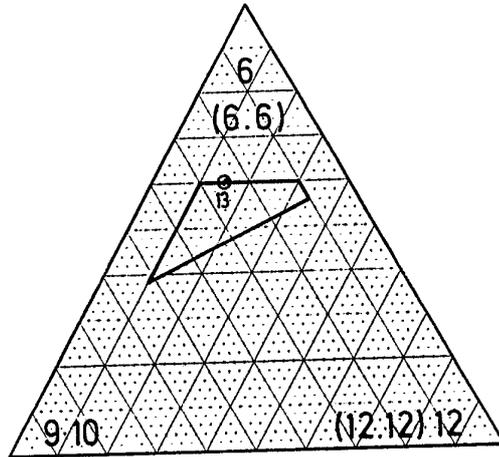


Fig.7

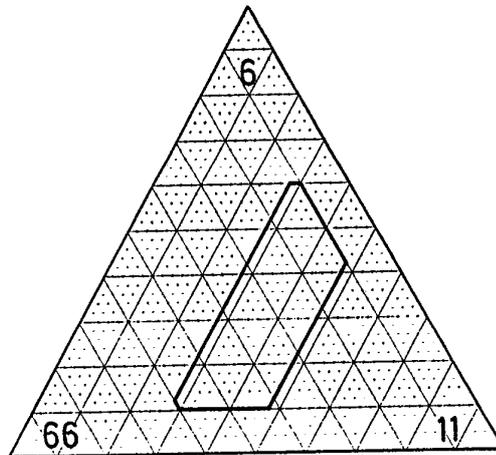


Fig.8