

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro



(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

31. Juli 2014 (31.07.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/114721 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 211/58 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/051343

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. Januar 2014 (23.01.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

13152696.4 25. Januar 2013 (25.01.2013) EP

(71) Anmelder: UHDE INVENTA-FISCHER GMBH
[DE/DE]; Holzhauser Str. 157-159, 13509 Berlin (DE).

(72) Erfinder: KATZER, Johannes; Erich-Weinert-Str. 30,
10439 Berlin (DE).

(74) Anwalt: RIEPE, Hans-Gerd; Theresienhöhe 13, 80339
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: 4-N-(DISUBSTITUTED)-AMINOPIPERIDINE DERIVATIVES AS ADDITIVES FOR POLYAMIDE MOULDING MATERIALS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : 4-N-(DISUBSTITUIERTE)-AMINOPIPERININDERIVATEALS ADDITIVE FÜR POLYAMIDFORMMASSEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an additive having at least two condensable functionalities in combination with a tetraalkyl piperidinyl group and a tertiary amine functionality. Because of the combination of said functionalities, a universal additive that enables a narrower molar mass distribution and at the same time improves the performance for spun polymers can be provided. The invention further relates to corresponding polyamide moulding materials to which additives have been added, and an additive solution. The additives according to the invention are used particularly in the production of polyamide for textile applications.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Additiv mit mindestens zwei kondensationsfähigen Funktionalitäten in Kombination mit einem Tetraalkyl-piperidinyl-Rest sowie einer tertiären Aminfunktionalität. Durch die Kombination dieser Funktionalitäten kann ein universelles Additiv bereit gestellt werden, das zum einen eine schmalere Molmassenverteilung ermöglicht und gleichzeitig die Performance für gesponnene Polymere verbessert. Erfindungsgemäß werden ebenso entsprechende additivierte Polyamidformmassen sowie eine Additiv-Lösung bereitgestellt. Verwendung finden die erfindungsgemäßen Additive insbesondere bei der Herstellung von Polyamid für textile Anwendungen.

WO 2014/114721 A1

4-N-(DISUBSTITUIERTE)-AMINOPIPERININDERIVATEALS ADDITIVE FÜR POLYAMIDFORMMASSEN UND DEREN VERWENDUNG

Die Erfindung betrifft ein Additiv mit mindestens zwei kondensationsfähigen Funktionalitäten in Kombination mit einem Tetraalkyl-piperidinyl-Rest sowie einer tertiären Aminfunktionalität. Durch die Kombination dieser Funktionalitäten kann ein universelles Additiv bereitgestellt werden, das zum einen eine schmalere Molmassenverteilung ermöglicht und gleichzeitig die Performance für gesponnene Polymere verbessert. Erfindungsgemäß werden ebenso entsprechende additivierte Polyamidformmassen sowie eine Additiv-Lösung bereitgestellt. Verwendung finden die erfindungsgemäßen Additive insbesondere bei der Herstellung von Polyamid für textile Anwendungen.

Für den Einsatz von Polyamid für textile Anwendung existiert eine Reihe von Anforderungen, die diese Systeme erfüllen müssen:

15

- Mit den stetig gestiegenen Durchsätzen in Spinnereianlagen (High-Speed-Spinning) sind auch die Anforderungen an das Polymer gestie-

gen. Es wird eine gute Verspinnbarkeit bei geringen Fadenbruchraten erwartet.

- Damit die hergestellten Fäden ihre mechanischen und optischen Eigenschaften möglichst lange behalten, wird eine Resistenz gegenüber Luftsauerstoff und natürlichen Witterungsbedingungen gewünscht.
- Damit das Polymer beim Wiederaufschmelzen und während des Spinnereiprozesses seine physikalischen Eigenschaften möglichst wenig ändert, wird eine hohe Schmelzestabilität gefordert (geringe Monomer-Rückbildung und geringe Nachkondensation).
- Die Fäden müssen gut anfärbar sein.
- Additive zum Erreichen der gewünschten Performance müssen mit einem wirtschaftlichen Kosten-Nutzen-Verhältnis erhältlich und applizierbar sein.

Für eine gute Verspinnbarkeit, besonders bei hohen Abzugsgeschwindigkeiten, hat sich der Einsatz von multifunktionellen Stabilisatoren bewährt, welche einen verschmälernden Einfluss auf die Molmassenverteilung haben. Vor allem werden multifunktionale Carbonsäuren eingesetzt, welche gleichzeitig den Gehalt an primären Amin-Gruppen im Kondensationsgleichgewicht gering halten und damit günstig für eine geringe Monomer-Rückbildung beim Wiederaufschmelzen sind. Beispielhaft für den Einsatz von multifunktionalen Säuren als Additive für die Polyamid-Herstellung seien EP 0 818 491 A1 und EP 0 759 953 A1 genannt. Der verschmälernde Einfluss auf die Molmassenverteilung ist z.B. dem Fachartikel von Z.-L. Tang et al. erschienen in „Die Angewandte Makromolekulare Chemie“ (250, 1-14, Nr. 4321, Jahr 1997) zu entnehmen. Die Tatsache, dass sich eine schmalere Molmassenverteilung günstig auf die Spinn-Performance auswirkt, wurde z.B. in DE 10 2008 026 075 oder im Fachartikel von S. S. Raje et al. erschienen in „Man-Made Textiles in India“, p. 173-178, 1996, beschrieben.

Für die antioxidativen Eigenschaften hat sich die Verwendung des 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinyl-Restes bewährt (sog. HALS-Verbindung), wie er z.B. über das 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (Kurzname Triacetondiamin, Abkürzung TAD, siehe z.B. DE 19 854 421 A1) oder das unter dem Handelsnamen Nylostab-SEED vertriebene Additiv applizierbar ist (siehe z.B. DE 10 2008 026 075 A1 oder F. P. La Mantia et al. in „Polymers For Advanced Technologies“,

16, 2005, 357-361). Grundsätzlich ist es sowohl möglich, die funktionelle Gruppe des 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinyl-Restes in Form einer zusätzlichen inerten Verbindung einzubringen oder aber an das Polymer zu binden. Erstes hat den Nachteil, dass das Additiv mit der Zeit ausgewaschen werden kann, letzteres ist bislang nur mit quasi-monofunktionellen, gleichzeitig als Kettenlängenregler fungierenden, aber die Molmassenverteilung nicht modifizierenden Verbindungen möglich, wie z.B. mit dem genannten 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

10 Um eine hohe Schmelzestabilität zu gewährleisten, ist es wichtig, die Zahl an reaktiven Kettenenden zu minimieren. Dies verringert die Geschwindigkeit einer Nachkondensation und einer Monomer-Rückbildung z.B. beim Wiederaufschmelzen von Polyamid 6. Der mengenmäßige Einsatz von Kettenlängenreglern wird durch die verfahrenstechnischen Möglichkeiten und die Berücksichtigung ökonomischer Faktoren begrenzt.

15 Da Amino-Endgruppen für eine gute Anfärbung wichtig sind, werden, wie z.B. in EP 0 818 491 A1 beschrieben, tertiäre Amine ins Polymer eingebracht. Diese können keine Amid-Bindung eingehen und bleiben deshalb für die Anfärbung erhalten, unabhängig vom Reaktionsgeschehen. Auf diese Weise kann der Gehalt an kondensationsfähigen und für eine Monomer-Rückbildung relevanten primären Amin-Gruppen beliebig reduziert werden, gleichzeitig bleibt aber eine gute Anfärbbarkeit gewährleistet.

20 25 Da die Rohstoffkosten den Großteil des Marktpreises von Polyamid ausmachen, sind die Zusatzmöglichkeiten von Additiven, die deutlich teurer sind als das entsprechende Monomer (Caprolactam), begrenzt. Die Mehrkosten, die durch die Additivierung entstehen, müssen durch eine höhere Performance und einen höherwertigen Werkstoff kompensiert werden.

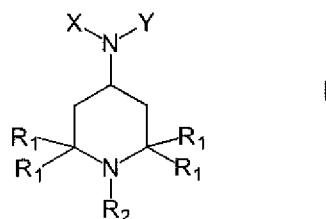
30 35 Ausgehend hiervon war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein universelles Additiv bereit zu stellen, das sowohl die Funktion eines Kettenlängenreglers als auch die eines thermischen Stabilisators aufweist, gleichzeitig günstig hinsichtlich einer Anfärbung wirkt und die Molmassenverteilung verschmälern kann.

5

Diese Aufgabe wird durch das Additiv gemäß Anspruch 1, die Additiv-Lösung mit den Merkmalen des Anspruchs 7 sowie der Polyamidformmasse mit den Merkmalen des Anspruchs 9 gelöst. In Anspruch 13 werden erfindungsgemäß Verwendungen angegeben. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird ein Additiv mit mindestens zwei kondensationsfähigen Funktionalitäten der allgemeinen Formel I bereitgestellt:

10



15

mit
 R_1 unabhängig voneinander H oder C_1 - C_{12} -Alkyl,
 R_2 = H oder C_1 - C_{12} -Alkyl und
 X und Y unabhängig voneinander ein aliphatisches oder ungesättigtes oder aromatisches Kohlenstoffgerüst, linear oder verzweigt, mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei X und Y jeweils mindestens eine Carboxy-, eine Amin- oder eine Alkohol-Funktionalität aufweisen.

20

Das erfindungsgemäße Additiv sorgt für eine schmalere Molmassenverteilung verglichen mit einer teilweisen oder vollständigen Stabilisierung mit monofunktionellen Kettenlängenreglern. Die HALS-Verbindung sowie das tertiäre Amin werden nicht wie bisher üblich ans Kettenende gebunden, sondern in die Kette eingebaut und reduzieren damit, gleiche verfahrenstechnische Bedingungen vorausgesetzt, nicht mehr das Potential die Polydispersität zu senken. Ein Performance-Gewinn im Bereich des High-Speed-Spinnings ist deshalb zu erwarten.

30

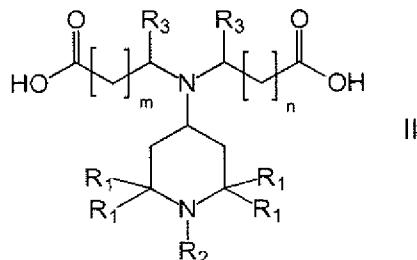
35

Das erfindungsgemäße Additiv ermöglicht erstmals, die genannten Anforderungen an textiles Polyamid mit einer einzigen Verbindung bedienen zu können. Damit können Dosierstrecken und Lagertanks auf ein Minimum reduziert werden und gleichzeitig verringert sich die Zahl an Lieferanten, von denen die Produktion abhängig wird. Die Strukturen sind auf Basis bestehender Massen-

chemikalien herstellbar und es sind keine Mehrkosten zu bestehenden, vergleichbaren Mehrkomponenten-Rezepturen zu erwarten. Die genannten Strukturen ermöglichen erstmals den Einbau der HALS-Verbindung bzw. des tertiären Amins in die Polymerkette. Bisher ist über quasi-monofunktionelle Verbindungen nur die Bindung ans Kettenende möglich, was die Möglichkeiten der Modifizierung der Molmassenverteilung begrenzt. Durch den Gewinn an Potential, die Molmassenverteilung schmäler zu gestalten, sind Performance-Erhöhungen im Bereich des High-Speed-Spinnings möglich, da sich die Schmelzefestigkeit verringert, die Festigkeit im erstarrten Zustand aber erhöht.

Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Additiv weist die allgemeine Formel II auf:

15



20

Hierbei bedeuten

R₁ und R₂ jeweils unabhängig voneinander H oder C₁- C₁₂-Alkyl,
R₃ unabhängig voneinander H oder ein aliphatisches oder ungesättigtes oder aromatisches Kohlenstoffgerüst, linear oder verzweigt, mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und

25

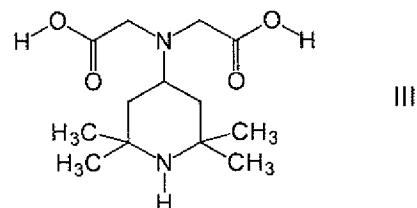
m und n jeweils unabhängig voneinander 0 bis 10.

Vorzugsweise weist mindestens einer der Reste R₃ eine Carboxy-Funktionalität auf. Insbesondere ist mindestens einer der Reste R₃ CH₂COOH.

30

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Additivs weist die Formel III auf:

35

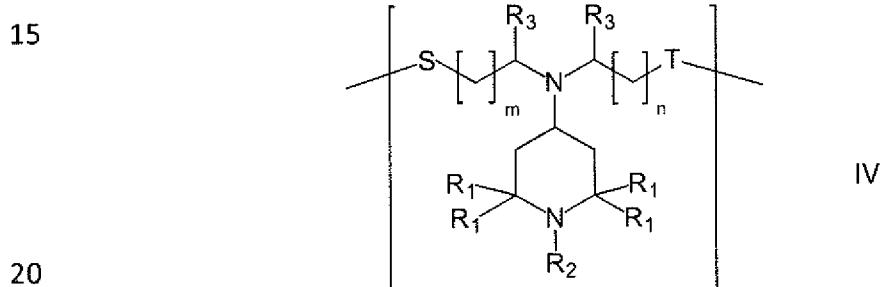


Erfindungsgemäß wird ebenso eine Additiv-Lösung bereitgestellt, die das zuvor beschriebene Additiv zusammen mit Caprolactam enthält. Weitere Additive können in dieser Lösung enthalten sein.

5 Vorzugsweise kann die Additiv-Lösung zusätzlich bifunktionelle Carbonsäuren, wie Terephthalsäure und/oder Adipinsäure enthalten.

10 Erfindungsgemäß wird ebenso eine Polyamidformmasse bereitgestellt, die ein Additiv aufweist, wobei das Additiv über mindestens zwei kondensationsfähige Funktionalitäten in der Polymerkette kovalent gebunden ist.

Vorzugsweise sind Einheiten der allgemeinen Formel IV in die Polymerkette eingebaut:



mit

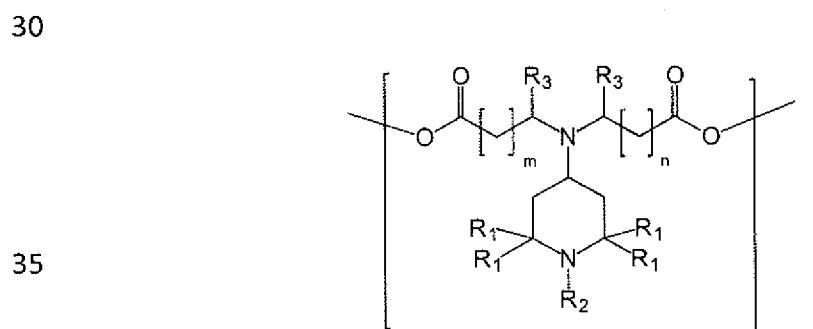
R₁ und R₂ jeweils unabhängig voneinander H oder C₁-C₁₂-Alkyl,

R₃ unabhängig voneinander H oder ein aliphatisches oder ungesättigtes oder aromatisches Kohlenstoffgerüst, linear oder verzweigt, mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und

S und T unabhängig voneinander O, NH oder COO und

m und n jeweils unabhängig voneinander 0 bis 10.

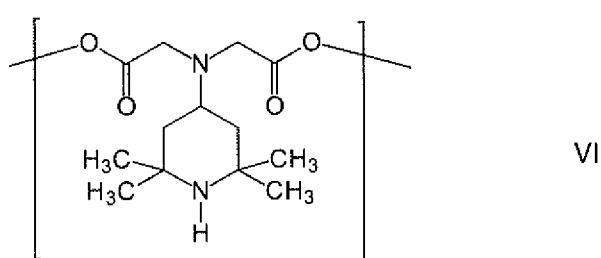
25 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform sieht vor, dass Einheiten der allgemeinen Formel V in die Polymerkette eingebaut sind:



mit

R₁ und R₂ jeweils unabhängig voneinander H oder C₁- C₁₂-Alkyl,
R₃ unabhängig voneinander H oder ein aliphatisches oder ungesättigtes oder
aromaticisches Kohlenstoffgerüst, linear oder verzweigt, mit 1 bis 12 Kohlen-
stoffatomen und
5 m und n jeweils unabhängig voneinander 0 bis 10.

Besonders bevorzugt sind Einheiten der Formel VI in die Polymerkette einge-
baut:



Dabei ist es bevorzugt, dass die Polyamidformmasse eine Polydispersität im
Bereich im Bereich von 1,3 bis 2,5, insbesondere 1,5 bis 2,0 aufweist.

20 Verwendung findet das erfindungsgemäße Additiv, wie es zuvor beschrieben
wurde, bei der Herstellung von Polykondensate, insbesondere von
Polyamidformmassen, bevorzugt für textile Anwendungen.

25 Anhand der nachfolgenden Figuren und Beispiele soll der erfindungsgemäße
Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf die hier gezeigten spezi-
fischen Ausführungsformen einschränken zu wollen.

Fig. 1 zeigt anhand eines Diagramms die Rückbildung von Caprolactam in Ab-
hängigkeit von der Zeit.

30 Fig. 2 zeigt anhand eines Diagramms die relative Viskosität in Abhängigkeit
von der Zeit.

Vergleichsbeispiel 1 (VB1)

Caprolactam wird bei einem konstanten Wassergehalt von 300 mmol/kg (0.54 w-%) bei 245°C bis zum Erreichen des Polykondensationsgleichgewichtes polymerisiert. Anschließend wird das Polymer granuliert und mit heißem Wasser überschüssiges Caprolactam bis auf 0.1 w-% (8.84 mmol/kg) extrahiert. Über eine Trocknung im Stickstoffstrom wird anschließend der Wassergehalt bis auf 0.05 w-% (27.8 mmol/kg) gesenkt.

Vergleichsbeispiel 2 (VB2)

Caprolactam und 41.7 mmol/kg Essigsäure werden bei einem konstanten Wassergehalt von 125 mmol/kg (0.225 w-%) bei 245°C bis zum Erreichen des Polykondensationsgleichgewichtes polymerisiert. Die weitere Verarbeitung erfolgt analog zu Vergleichsbeispiel 1.

Vergleichsbeispiel 3 (VB3)

Caprolactam, 33.4 mmol/kg Terephthalsäure und 17.5 mmol/kg Triacetondiamin werden bei einem konstanten Wassergehalt von 125 mmol/kg (0.225 w-%) bei 245°C bis zum Erreichen des Polykondensationsgleichgewichtes polymerisiert. Die weitere Verarbeitung erfolgt analog zu Vergleichsbeispiel 1.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß, B1)

Caprolactam, 19.03 mmol/kg Terephthalsäure und 17.5 mmol/kg Verbindung III werden bei einem konstanten Wassergehalt von 125 mmol/kg (0.225 w-%) bei 245°C bis zum Erreichen des Polykondensationsgleichgewichtes polymerisiert. Die weitere Verarbeitung erfolgt analog zu Vergleichsbeispiel 1.

Tabelle 1 stellt die Eigenschaften der synthetisierten Polymere der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 und des erfindungsgemäßen Beispiels 1 gegenüber. Alle besitzen die gleiche relative Viskosität, welche als Maß für die Verarbeitbarkeit im geschmolzenen Zustand herangezogen werden kann. Werden die 4 Poly-

5

15

25

30

35

mere unter identischen Bedingungen bei 260°C aufgeschmolzen und die Rückbildung von Caprolactam sowie die Veränderung der relativen Viskosität mit der Zeit verfolgt, ergeben sich die in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellten Ergebnisse. Daraus geht hervor, dass für eine geringe Rückbildung von Caprolactam, welches als Weichmacher agiert und damit die physikalischen Eigenschaften verändert sowie beim Spinnen zu unerwünschter Rauchbildung führen kann, genauso wie für eine geringe Nachkondensation die Verwendung von Stabilisatoren zwingend erforderlich ist. Die Art des Stabilisators ist dabei praktisch unerheblich. Für textile Anwendungen höchster Anforderung werden allerdings zusätzlich eine gute antioxidative Wirkung, eine gute Anfärbarkeit und eine hohe Festigkeit des Polymers gefordert. Die Verwendung von Verbindung III in Kombination mit Terephthalsäure (VB1) ermöglicht im Gegensatz zur Kombination aus Triacetondiamin und Terephthalsäure (VB3) unter identischen Reaktionsbedingungen und bei gleicher Beständigkeit gegenüber Wittringsbedingungen (gleiche Konzentration an HALS-Resten) sowohl eine Verringerung der Polydispersität (erhöhte Festigkeit im erstarrten Zustand) und eine höhere Konzentration an Amin-Endgruppen, was wiederum für eine Anfärbung günstig ist.

20

Tabelle 1:

Probe	rel. Visk.*)	Amin-Endgruppen [mmol/kg]	Carboxyl-Endgruppen [mmol/kg]	HALS-Rest [mmol/kg]	Polydispersität
VB1	2.37	71.41	71.41	-	2.0
VB2	2.37	29.74	71.44	-	2.0
VB3	2.37	45.12	76.92	17.5	1.71
B1	2.37	57.28	95.34	17.5	1.65

*) gemessen als 1 w-%ige Lösung in konzentrierter Schwefelsäure

25

Patentansprüche

5

1. Additiv mit mindestens zwei kondensationsfähigen Funktionalitäten der allgemeinen Formel I

$$\begin{array}{c}
 \text{X} \text{---} \text{N} \text{---} \text{Y} \\
 | \\
 \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \\
 | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{R}_1 \text{---} \text{N} \text{---} \text{R}_1 \text{---} \text{R}_1 \text{---} \text{R}_1 \\
 | \\
 \text{R}_6
 \end{array}
 \quad \text{I}$$

mit

R₁ unabhängig voneinander H oder C₁- C₁₂-Alkyl,

$R_2 = H$ oder C_1-C_{12} -Alkyl und

15 X und Y unabhängig voneinander ein aliphatisches oder ungesättigtes oder aromatisches Kohlenstoffgerüst, linear oder verzweigt, mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei X und Y jeweils mindestens eine kondensationsfähige Funktionalität ausgewählt aus Carboxy-, Amin- oder Alkohol-Funktionalitäten oder Kombinationen hiervon aufweisen.

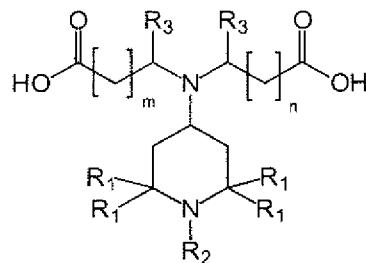
20

2. Additiv nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass X und Y jeweils unabhängig voneinander
ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C₁- C₁₂-Alkylcarboxy, -
Alkenylcarboxy, Alkinylcarboxy, Alkyl(arylcarboxy), Aryl(alkylcarboxy), -
Alkyl(cycloalkylcarboxy), Cycloalkyl(alkylcarboxy), Alkylamin,
Alkenylamin, Alkinylamin, Alkyl(arylamin), Aryl(alkylamin), Al-
kyl(cycloalkylamin), Cycloalkyl(alkylamin), Alkylalkohol, Alkenylalkohol,
Alkinylalkohol, Alkyl(arylalkohol), Aryl(alkylalkohol), Al-
kyl(cycloalkylalkohol) und Cycloalkyl(alkylalkohol).

30

3. Additiv nach einem der Ansprüche 1 oder 2 mit der allgemeinen Formel II:

5



10

mit

R₁ und R₂ jeweils unabhängig voneinander H oder C₁-C₁₂-Alkyl,
 R₃ unabhängig voneinander H oder ein aliphatisches oder ungesättigtes oder aromatisches Kohlenstoffgerüst, linear oder verzweigt, mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und
 m und n jeweils unabhängig voneinander 0 bis 10.

15

4. Additiv nach Anspruch 3,
 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste R₃ eine Carboxy-, eine Amin- oder eine Alkohol-Funktionalität aufweist.

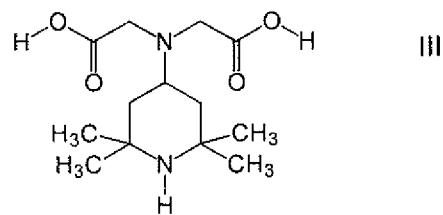
20

5. Additiv nach Anspruch 3,
 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste
 R₃ = CH₂COOH.

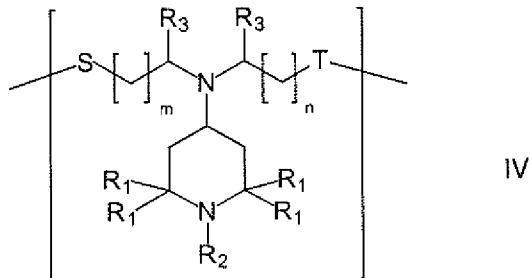
25

6. Additiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit der Formel III:

30



7. Additiv-Lösung enthaltend Caprolactam sowie ein Additiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
8. Additiv-Lösung nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung zusätzlich bifunktionelle Carbonsäuren, insbesondere Terephthalsäure oder Adipinsäure, sowie Mischungen hiervon enthält.
9. Polyamidformmasse enthaltend ein Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Additiv über mindestens zwei Funktionalitäten ausgewählt aus der Gruppe der Carboxy-, der Amin- oder der Alkohol-Funktionalitäten in der Polymerkette kovalent gebunden ist.
10. Polyamidformmasse nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass Einheiten der allgemeinen Formel IV in die Polymerkette eingebaut sind:



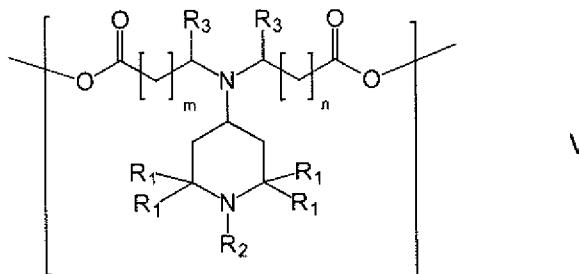
mit

25 R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander H oder C_1 - C_{12} -Alkyl,
 R_3 unabhängig voneinander H oder ein aliphatisches oder ungesättigtes oder aromatisches Kohlenstoffgerüst, linear oder verzweigt, mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und

30 S und T unabhängig voneinander O, NH oder COO und
 m und n jeweils unabhängig voneinander 0 bis 10.

11. Polyamidformmasse nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass Einheiten der allgemeinen Formel V in die Polymerkette eingebaut sind:

5



10

mit

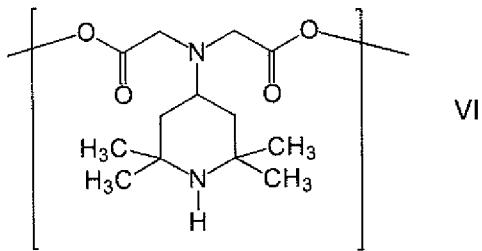
R₁ und R₂ jeweils unabhängig voneinander H oder C₁-C₁₂-Alkyl, R₃ unabhängig voneinander H oder ein aliphatisches oder ungesättigtes oder aromatisches Kohlenstoffgerüst, linear oder verzweigt, mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und

15

m und n jeweils unabhängig voneinander 0 bis 10.

20

12. Polyamidformmasse nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass Einheiten der allgemeinen Formel VI in die Polymerkette eingebaut sind:



25

30

13. Polyamidformmasse nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamidformmasse eine Polydispersität im Bereich von 1,3 bis 2,5, insbesondere 1,5 bis 2,0 aufweist.
14. Verwendung des Additivs nach einem der Ansprüche 1 bis 6 für die Herstellung von Polykondensaten.

15. Verwendung nach Anspruch 14 für die Herstellung von Polyamidformmassen, insbesondere für textile Anwendungen.

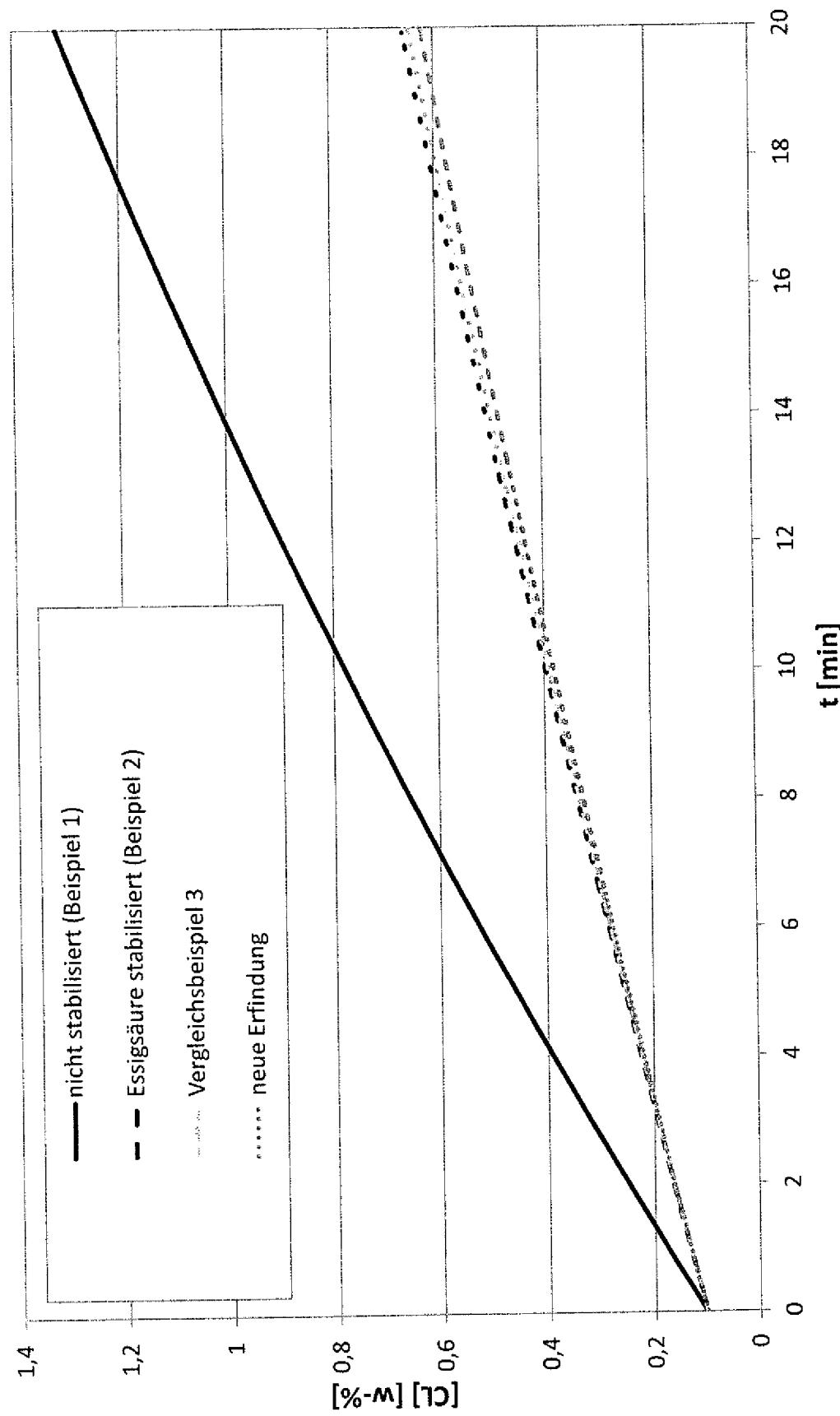


Fig. 1

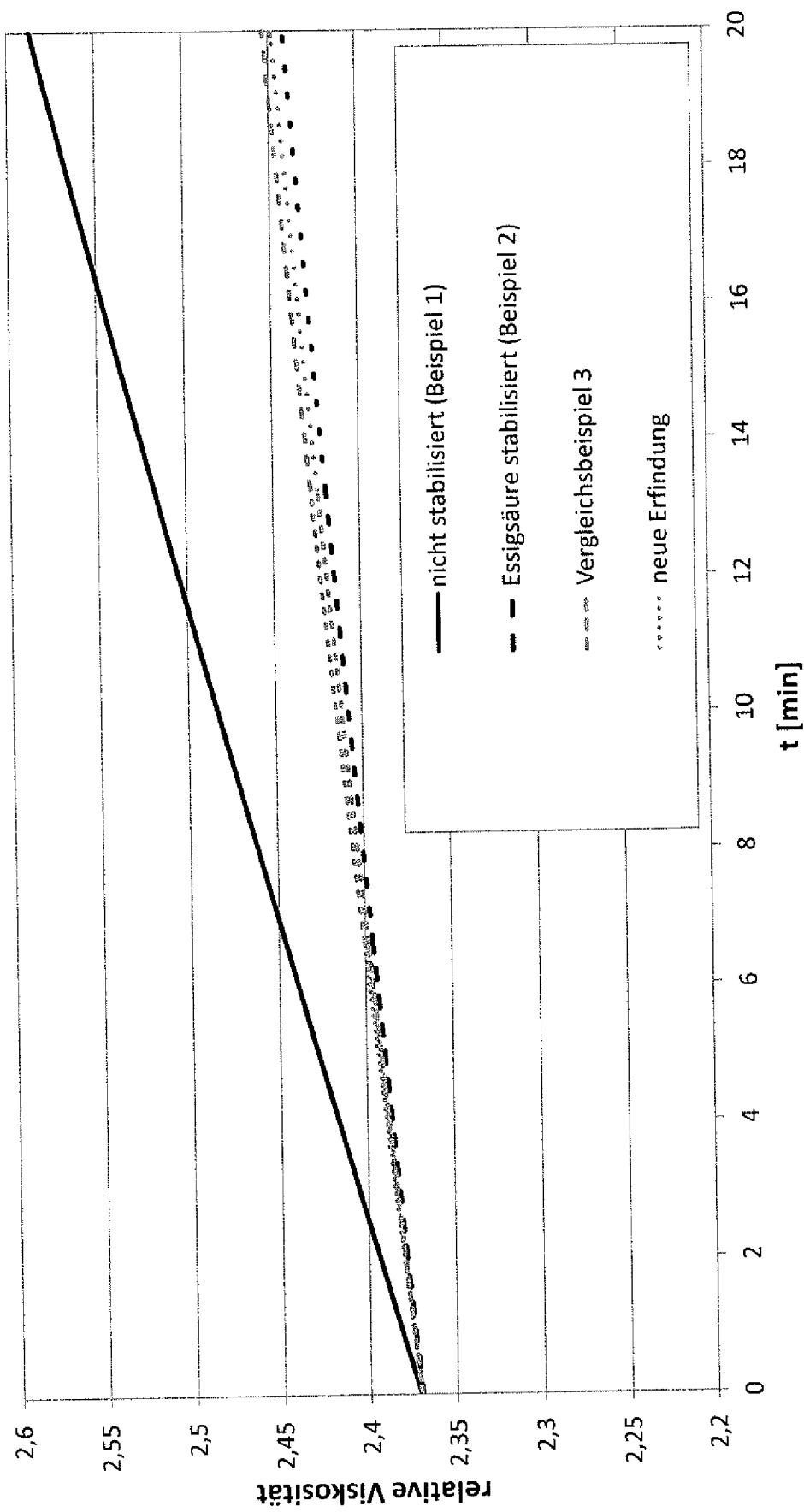


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/051343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D211/58
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 047 967 A1 (GOODRICH CO B F [US]) 24 March 1982 (1982-03-24) siehe Anspruch 3 und Beschreibung, S. 4 -----	1,2,14
X	DE 198 04 980 A1 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE]) 12 August 1999 (1999-08-12) siehe Beispiele A.I.1 und A.I.2 -----	1,2,14
X	US 4 145 512 A (UHRHAN PAUL ET AL) 20 March 1979 (1979-03-20) siehe Präparationen 2 und 4 und Beispiel 1 -----	1,2,14
X	EP 0 488 502 A1 (TEXACO CHEMICAL [US]) 3 June 1992 (1992-06-03) siehe Ansprüche 1 und 2 ----- -/-	1,2,14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 February 2014	20/02/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Traegler-Goeldel, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/051343

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/169181 A1 (PAIRET MICHEL [DE] ET AL) 14 November 2002 (2002-11-14) siehe Endprodukt aus Passage 0137 auf S. 11 ----- EP 0 839 854 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 6 May 1998 (1998-05-06) siehe die ersten beiden Verbindungen aus Anspruch 3 ----- DE 27 19 132 A1 (CIBA GEIGY AG) 1 December 1977 (1977-12-01) siehe erste Verbindung aus den Beispielen für Verbindungen der Formel XII auf S. 25 ----- WO 97/05189 A1 (ALLIED SIGNAL INC [US]) 13 February 1997 (1997-02-13) siehe Ansprüche und die Definition von R1, speziell S. 8, Z.1 bis 7 ----- DE 198 12 135 A1 (BASF AG [DE]) 23 September 1999 (1999-09-23) siehe Ansprüche, Definition von R und Beschreibung S. 4, Z. 5-8 und 22-25 -----	1,2 1,2,14 1,2,14 1-15 1-15
Y		
Y		
2		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/051343

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0047967	A1	24-03-1982	AU EP JP	7424681 A 0047967 A1 S5780453 A	18-03-1982 24-03-1982 20-05-1982
DE 19804980	A1	12-08-1999	NONE		
US 4145512	A	20-03-1979	CA DE ES FR GB IT JP JP NL US	1109593 A1 2642386 A1 462482 A1 2364936 A1 1559031 A 1113778 B S5339396 A S5829966 B2 7710264 A 4145512 A	22-09-1981 23-03-1978 16-07-1978 14-04-1978 09-01-1980 20-01-1986 11-04-1978 25-06-1983 23-03-1978 20-03-1979
EP 0488502	A1	03-06-1992	CA EP JP US	2052293 A1 0488502 A1 H0517444 A 5112979 A	30-05-1992 03-06-1992 26-01-1993 12-05-1992
US 2002169181	A1	14-11-2002	US US US	2002169181 A1 2003212075 A1 2004151770 A1	14-11-2002 13-11-2003 05-08-2004
EP 0839854	A1	06-05-1998	CA CN DE DE EP ID MY TW US US WO	2226933 A1 1197465 A 69719143 D1 69719143 T2 0839854 A1 16920 A 127653 A 555644 B RE38928 E1 5948525 A 9743332 A1	20-11-1997 28-10-1998 27-03-2003 24-07-2003 06-05-1998 20-11-1997 29-12-2006 01-10-2003 03-01-2006 07-09-1999 20-11-1997
DE 2719132	A1	01-12-1977	CA CH DE FR GB JP JP NL US	1094242 A1 623066 A5 2719132 A1 2351138 A1 1558216 A S531294 A S6039086 B2 7705161 A 4102870 A	20-01-1981 15-05-1981 01-12-1977 09-12-1977 19-12-1979 09-01-1978 04-09-1985 15-11-1977 25-07-1978
WO 9705189	A1	13-02-1997	DE DE EP ES US WO	69602199 D1 69602199 T2 0843696 A1 2132938 T3 5618909 A 9705189 A1	27-05-1999 11-11-1999 27-05-1998 16-08-1999 08-04-1997 13-02-1997
DE 19812135	A1	23-09-1999	AR AT AU	014749 A1 218592 T 3518299 A	28-03-2001 15-06-2002 18-10-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/051343

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
	BG	64908 B1	31-08-2006
	BG	104789 A	28-09-2001
	BR	9908933 A	25-10-2005
	CA	2323611 A1	30-09-1999
	CN	1301276 A	27-06-2001
	CO	5040155 A1	29-05-2001
	CZ	20003436 A3	11-04-2001
	DE	19812135 A1	23-09-1999
	DE	59901639 D1	11-07-2002
	DK	1070093 T3	08-07-2002
	EG	22326 A	31-12-2002
	EP	1070093 A1	24-01-2001
	ES	2178419 T3	16-12-2002
	HU	0101214 A2	28-08-2001
	ID	26307 A	14-12-2000
	JP	2002507643 A	12-03-2002
	KR	20010042014 A	25-05-2001
	MX	211540 B	21-11-2002
	MY	117816 A	30-08-2004
	PL	343068 A1	30-07-2001
	PT	1070093 E	31-10-2002
	SI	1070093 T1	31-10-2002
	SK	13592000 A3	09-04-2001
	TR	200002710 T2	21-11-2000
	TW	562821 B	21-11-2003
	UA	66380 C2	15-02-2001
	US	6812323 B1	02-11-2004
	WO	9948949 A1	30-09-1999
	ZA	200005814 A	05-10-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/051343

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07D211/58
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 047 967 A1 (GOODRICH CO B F [US]) 24. März 1982 (1982-03-24) siehe Anspruch 3 und Beschreibung, S. 4 -----	1,2,14
X	DE 198 04 980 A1 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE]) 12. August 1999 (1999-08-12) siehe Beispiele A.I.1 und A.I.2 -----	1,2,14
X	US 4 145 512 A (UHRHAN PAUL ET AL) 20. März 1979 (1979-03-20) siehe Präparationen 2 und 4 und Beispiel 1 -----	1,2,14
X	EP 0 488 502 A1 (TEXACO CHEMICAL [US]) 3. Juni 1992 (1992-06-03) siehe Ansprüche 1 und 2 ----- -/-	1,2,14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14. Februar 2014

20/02/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Traegler-Goeldel, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/051343

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/169181 A1 (PAIRET MICHEL [DE] ET AL) 14. November 2002 (2002-11-14) siehe Endprodukt aus Passage 0137 auf S. 11 -----	1,2
X	EP 0 839 854 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 6. Mai 1998 (1998-05-06) siehe die ersten beiden Verbindungen aus Anspruch 3 -----	1,2,14
X	DE 27 19 132 A1 (CIBA GEIGY AG) 1. Dezember 1977 (1977-12-01) siehe erste Verbindung aus den Beispielen für Verbindungen der Formel XII auf S. 25 -----	1,2,14
Y	WO 97/05189 A1 (ALLIED SIGNAL INC [US]) 13. Februar 1997 (1997-02-13) siehe Ansprüche und die Definition von R1, speziell S. 8, Z.1 bis 7 -----	1-15
Y	DE 198 12 135 A1 (BASF AG [DE]) 23. September 1999 (1999-09-23) siehe Ansprüche, Definition von R und Beschreibung S. 4, Z. 5-8 und 22-25 -----	1-15
2		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/051343

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0047967	A1	24-03-1982	AU	7424681 A		18-03-1982
			EP	0047967 A1		24-03-1982
			JP	S5780453 A		20-05-1982
DE 19804980	A1	12-08-1999	KEINE			
US 4145512	A	20-03-1979	CA	1109593 A1		22-09-1981
			DE	2642386 A1		23-03-1978
			ES	462482 A1		16-07-1978
			FR	2364936 A1		14-04-1978
			GB	1559031 A		09-01-1980
			IT	1113778 B		20-01-1986
			JP	S5339396 A		11-04-1978
			JP	S5829966 B2		25-06-1983
			NL	7710264 A		23-03-1978
			US	4145512 A		20-03-1979
EP 0488502	A1	03-06-1992	CA	2052293 A1		30-05-1992
			EP	0488502 A1		03-06-1992
			JP	H0517444 A		26-01-1993
			US	5112979 A		12-05-1992
US 2002169181	A1	14-11-2002	US	2002169181 A1		14-11-2002
			US	2003212075 A1		13-11-2003
			US	2004151770 A1		05-08-2004
EP 0839854	A1	06-05-1998	CA	2226933 A1		20-11-1997
			CN	1197465 A		28-10-1998
			DE	69719143 D1		27-03-2003
			DE	69719143 T2		24-07-2003
			EP	0839854 A1		06-05-1998
			ID	16920 A		20-11-1997
			MY	127653 A		29-12-2006
			TW	555644 B		01-10-2003
			US	RE38928 E1		03-01-2006
			US	5948525 A		07-09-1999
			WO	9743332 A1		20-11-1997
DE 2719132	A1	01-12-1977	CA	1094242 A1		20-01-1981
			CH	623066 A5		15-05-1981
			DE	2719132 A1		01-12-1977
			FR	2351138 A1		09-12-1977
			GB	1558216 A		19-12-1979
			JP	S531294 A		09-01-1978
			JP	S6039086 B2		04-09-1985
			NL	7705161 A		15-11-1977
			US	4102870 A		25-07-1978
WO 9705189	A1	13-02-1997	DE	69602199 D1		27-05-1999
			DE	69602199 T2		11-11-1999
			EP	0843696 A1		27-05-1998
			ES	2132938 T3		16-08-1999
			US	5618909 A		08-04-1997
			WO	9705189 A1		13-02-1997
DE 19812135	A1	23-09-1999	AR	014749 A1		28-03-2001
			AT	218592 T		15-06-2002
			AU	3518299 A		18-10-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/051343

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	BG	64908 B1	31-08-2006
	BG	104789 A	28-09-2001
	BR	9908933 A	25-10-2005
	CA	2323611 A1	30-09-1999
	CN	1301276 A	27-06-2001
	CO	5040155 A1	29-05-2001
	CZ	20003436 A3	11-04-2001
	DE	19812135 A1	23-09-1999
	DE	59901639 D1	11-07-2002
	DK	1070093 T3	08-07-2002
	EG	22326 A	31-12-2002
	EP	1070093 A1	24-01-2001
	ES	2178419 T3	16-12-2002
	HU	0101214 A2	28-08-2001
	ID	26307 A	14-12-2000
	JP	2002507643 A	12-03-2002
	KR	20010042014 A	25-05-2001
	MX	211540 B	21-11-2002
	MY	117816 A	30-08-2004
	PL	343068 A1	30-07-2001
	PT	1070093 E	31-10-2002
	SI	1070093 T1	31-10-2002
	SK	13592000 A3	09-04-2001
	TR	200002710 T2	21-11-2000
	TW	562821 B	21-11-2003
	UA	66380 C2	15-02-2001
	US	6812323 B1	02-11-2004
	WO	9948949 A1	30-09-1999
	ZA	200005814 A	05-10-2002