

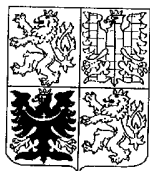
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 2934

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.02.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.02.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/074578**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.11.2000**
(Věstník č. 11/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/00932**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/41297**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 69/00

C 08 K 5/3435

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Ilg Otto, Asheville, NC, US;
Breiner Ulrike, Birstadt, DE;
Julius Manfred, Limburgerhof, DE;

(74) Zástupce:

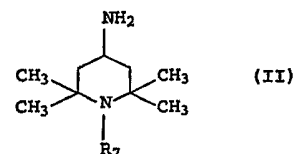
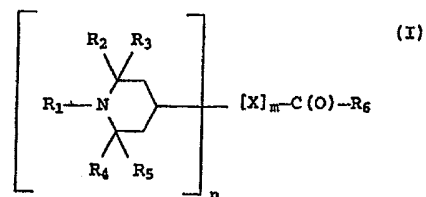
Kalenský Petr Dr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Polyamid inherentně stabilizovaný vůči světlu a
teplu a způsob jeho výroby**

(57) Anotace:

Polyamid inherentně stabilizovaný vůči světlu a teplu se připravuje tak, že se polymerace provádí v přítomnosti a) účinného množství alespoň jednoho derivátu piperidinu obecného vzorce I, kde znamená R_1 H, benzyl nebo C_{1-20} alkyl, R_2 až R_5 H nebo stejný nebo různý C_{1-6} alkyl, X má n volných vazebních míst a znamená popřípadě substituovaný C_{1-30} alkyl nebo popřípadě substituovaný C_{6-20} aryl, m 0 nebo 1, $-C(O)-R_6$ skupinu, která může tvořit amidovou vazbu spolu s aminem a n 1, 2 nebo 3 a b) účinného množství alespoň jednoho derivátu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II, kde znamená R_7 H, benzyl nebo C_{1-20} alkyl, je vhodný pro výrobu například vláken, koberců, přízí a látek.



Polyamid inherentně stabilizovaný vůči světlu a teple a způsob jeho výroby

Oblast techniky

Vynález se týká polyamidů, zvláště polyamidů inherentně stabilizovaných vůči světlu a teple a způsobu jejich přípravy. Vynález se týká také výrobků vyráběných z takových polyamidů.

Dosavadní stav techniky

Polyamidy mají sklon k odbourávání při vystavení působení světla a/nebo tepla. Například koncové aminoskupiny polyamidu (například primární místa pro kyselá barviva) se redukuje během protlačování taveniny polyamidu a během vystavení polyamidových vláken nebo jiných polyamidových výrobků působení světla a/nebo tepla. Kromě toho polyamidové výrobky jako například koberce a textilie, vybarvené určitou třídou barviv, ztrácejí barevnost a blednou při vystavení účinku světla a/nebo tepla.

Kromě toho není tepelná odolnost polyamidů jako například nylonu 6 a nylonu 6/6 postačující pro některá použití. Například během vybarvování koberců, obsahujících polyamidová vlákna, vláken a textilních výrobků a během některých teplem vytvrzovacích procesů, dochází k chemickým změnám, které mohou působit problémy při konečném použití například k oxidačně/tepelnému poškození. Tyto problémy se mohou týkat jak nekonečných vláken tak stříže.

Ke zlepšení tepelné odolnosti polyamidů se používají stabilizátory. Tyto stabilizátory se mohou být přidávat před polymerací, během ní nebo po ní a dokonce později při zpracování. Běžně známé stabilizátory se směšují s polymerem a nejsou vázány na řetězec polymeru; proto při zpracování nebo použití polyamidu mohou stabilizátory snadno z polymeru migrovat, od-

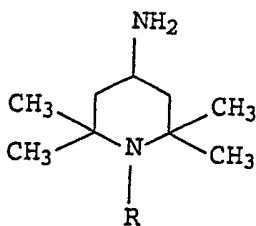
pařovat se nebo vymývat. To znamená, že se účinek stabilizátorů nežádoucím způsobem snižuje, stabilizátory se uvolňují a znečišťují životní prostředí (například vzduch) a například vybarvovací lázně.

Je známo k minimalizaci odbourání vystavením účinku světla a/nebo tepla přidávat stabilizátory na bázi mědi buď během protlačování nebo do vybarvovací lázně. Tento způsob je však nákladný, narušuje zpracování a představuje problémy ve vztahu k životnímu prostředí.

Americká přihláška vynálezu číslo 09/044,031 (společnosti BASF) popisuje způsob přípravy stabilizovaných, v roztoku vybarvovaných vláken tavením polyamidu obsahujícího amidové monomery polymerované v přítomnosti alespoň jedné bráněné piperidinové sloučeniny a vybarvování roztaveného polyamidu barvivem.

Americká přihláška vynálezu číslo 08/804,312 (společnosti BASF) opisuje způsob přípravy fotochemicky stálého vybarveného nylonového produktu, při kterém se vnáší do vybarvovací lázně tvarovaný výrobek z poly(epsilon kaprolaktámu) hydrolyticky polymerovaného v přítomnosti vody a bráněného derivátu piperidinu a pro barvení tvarovaného výrobku se používá alespoň jednoho metalizovaného nebo nemetalizovaných kyselého barviva.

Mezinárodní přihláška vynálezu číslo PCT/EP/95/01349 popisuje inherentně stabilizovaný polyamid obsahující alespoň jednu triacetondiaminosloučeninu obecného vzorce



kde znamená R atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku nebo benzylovou skupinu. Triacetondiaminosloučenína má primární aminoskupinu ($-\text{NH}_2$), která reaguje s karboxylovou koncovou skupinou polyamidové molekuly během polymerace, čímž dodává polymeru odolnost proti světlu a teple. Dostupné karboxylové koncové skupiny polyamidu určují množství jedné nebo několika triacetondiaminových sloučenin, které se mohou adovat.

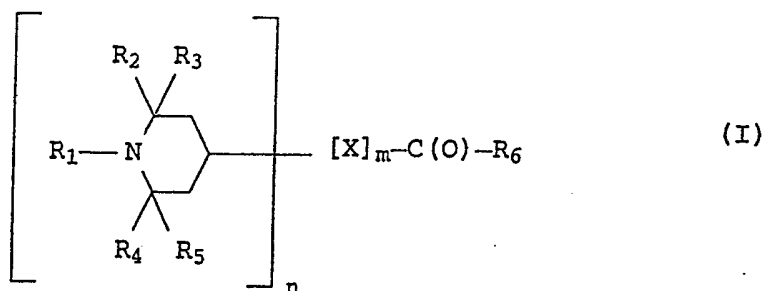
Je známé zlepšování stálosti polyamidu 6/6 proti světlu přísadou 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-olu (TMP) (Poly. Deg. and Stab. 21, str. 251 až 262, 1988). Uvádí se, že při rekondenzaci polyamidu 6/6 obsahujícího TMP v tavenině při teplotě 275°C v prostředí vodní páry, reaguje TMP s karboxylovými koncovými skupinami polyamidů.

Ačkoli je známa uspokojivost dosavadních stabilizátorů, mají způsoby podle stavu techniky určité problémy, které je třeba řešit a stabilizátory je třeba zlepšovat.

Podstata vynálezu

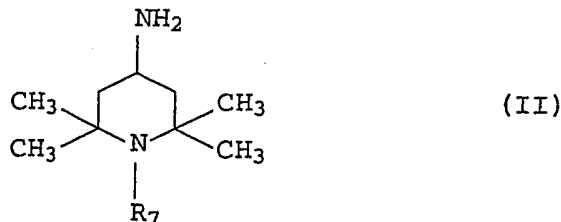
Způsob výroby inherentně vůči světlu a teple stabilizovaného polyamidu, obsahujícího jeden nebo několik monomerů tvořících polyamid, spočívá podle vynálezu v tom, že se polymerace provádí v přítomnosti

- a) účinného množství alespoň jednoho derivátu piperidinu obecného vzorce I



kde znamená

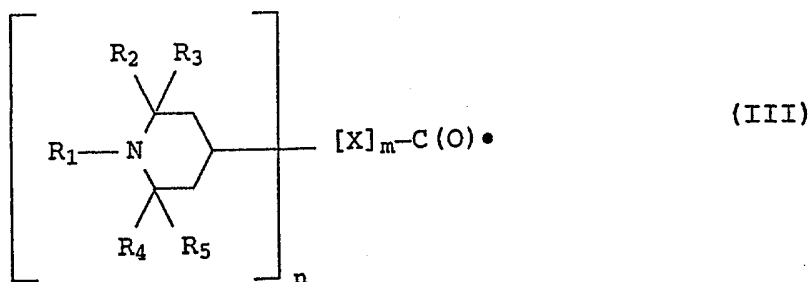
- R₁ atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku,
- R₂ až R₅ atom vodíku nebo stejnou nebo různou skupinu alkylovou s 1 až 6 atomy uhlíku,
- X má n volných vazebních míst a znamená popřípadě substituovanou skupinu alkylovou přibližně s 1 až přibližně se 30 atomy uhlíku nebo popřípadě substituovanou arylovou skupinu přibližně se 6 až přibližně s 20 atomy uhlíku,
- m 0 nebo 1,
- C(O)-R₆ skupinu, která může tvořit amidovou vazbu spolu s aminem a
- n 1, 2 nebo 3 a
- b) účinného množství alespoň jednoho derivátu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II



kde znamená

- R₇ atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku.

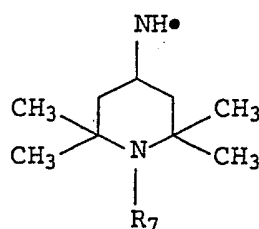
Jedno provedení vynálezu se týká polyamidu inherentně stabilizovaného vůči světlu a teplu, obsahujícího kostru polymerního řetězce a alespoň jednu piperidylovou skupinu obecného vzorce III



kde znamená

- R₁ atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku,
 R₂ až R₅ atom vodíku nebo stejnou nebo různou skupinu alkylovou s 1 až 6 atomy uhlíku,
 X má n volných vazebních míst a znamená popřípadě substituovanou skupinu alkylovou přibližně s 1 až přibližně se 30 atomy uhlíku nebo popřípadě substituovanou aryllovou skupinu přibližně se 6 až přibližně s 20 atomy uhlíku,
 m 0 nebo 1,
 n 1, 2 nebo 3 a

alespoň jednu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidylovou skupinu obecného vzorce IV



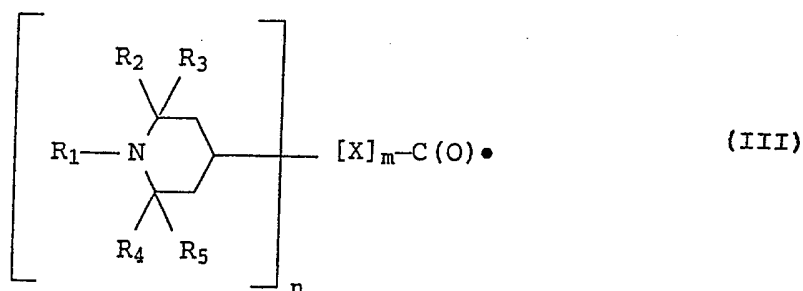
(IV)

kde znamená

R₇ atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku,
 přičemž alespoň jedna piperidylová skupina obecného vzorce III a alespoň jedna 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidylová skupina obecného vzorce IV jsou chemicky vázány ke kostře polymerního řetězce. Podle vynálezu chemická vazba alespoň jedné piperidylové skupiny obecného vzorce III a alespoň jedné 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidylové skupiny obecného vzorce IV ke kostře polymerního řetězce poskytuje polyamid s inherentní nebo vestavěnou stabilitou vůči světlu a/nebo teple.

Způsob výroby polyamidu inherentně stabilizovaného vůči

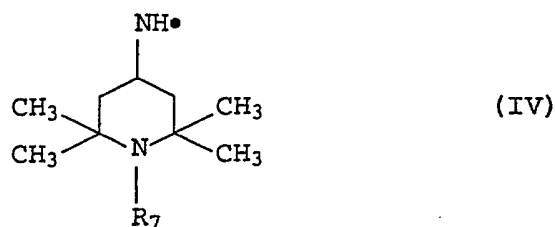
světlu a teple, obsahujícího alespoň jednu piperidylovou skupinu obecného vzorce III



kde znamená

- R₁ atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku,
 R₂ až R₅ atom vodíku nebo stejnou nebo různou skupinu alkylovou s 1 až 6 atomy uhlíku,
 X má n volných vazebních míst a znamená popřípadě substituovanou skupinu alkylovou přibližně s 1 až přibližně se 30 atomy uhlíku nebo popřípadě substituovanou arylovou skupinu přibližně se 6 až přibližně s 20 atomy uhlíku,
 m 0 nebo 1,
 n 1, 2 nebo 3 a

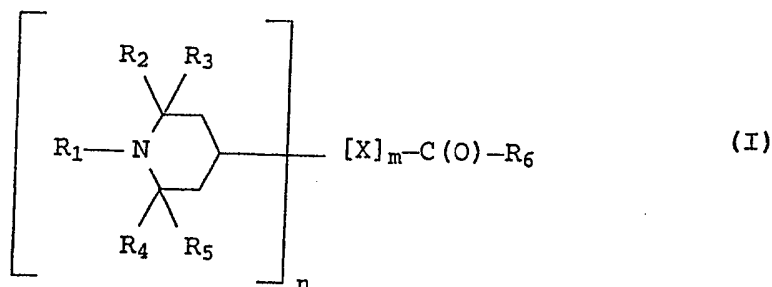
alespoň jednu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidylovou skupinu obecného vzorce IV



kde znamená

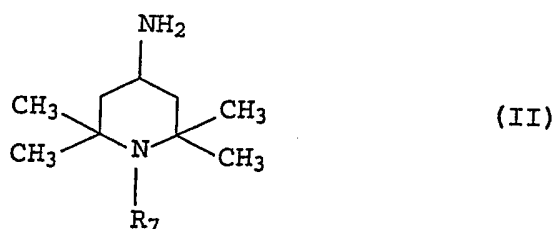
- R₇ atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku,

přičemž skupiny obecného vzorce III a IV jsou chemicky vázány ke kostře polymerního řetězce, spočívá podle vynálezu v tom, že se podrobují polyamid vytvářející monomery polymeraci v přítomnosti účinného množství alespoň jednoho derivátu piperidinu obecného vzorce I



kde znamená

- R_1 atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku,
 R_2 až R_5 atom vodíku nebo stejnou nebo různou skupinu alkylovou s 1 až 6 atomy uhlíku,
 X má n volných vazebních míst a znamená popřípadě substituovanou skupinu alkylovou přibližně s 1 až přibližně se 30 atomy uhlíku nebo popřípadě substituovanou arylovou skupinu přibližně se 6 až přibližně s 20 atomy uhlíku,
 m 0 nebo 1,
 $-C(O)-R_6$ skupinu, která může tvořit amidovou vazbu spolu s aminem a
 n 1, 2 nebo 3 a
 účinného množství alespoň jednoho derivátu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II



kde znamená

R₇ atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku.

Vynález se dále týká polyamidových vláken vytvářených z polyamidů stabilizovaných inherentně proti světlu a teple podle vynálezu.

Vynálezu se především týká polyamidu stabilizovaného proti světlu a teple, přičemž stabilizující složky jsou chemicky vázány na polyamid.

Vynález se také týká způsobu výroby polyamidu stabilizovaného proti světlu a teple, přičemž stabilizující složky jsou chemicky vázány na polyamid.

Vynález se dále týká polyamidových vláken z polyamidu stabilizovaného proti světlu a teple, přičemž jsou stabilizující složky chemicky vázány na polyamid.

Vynález je v dalším popisu podrobně objasněn na případech výhodných provedení a objasňují ho také připojené obrázky.

Seznam obrázků na výkresech

Na obr. 1 je graf ilustrující žloutnutí praných pletených hadic při zkoušce GM SAE J1885 po vystavení vlivu povětrnosti ve weatherometeru po dobu 700 hodin.

Na ose x jsou hodiny, na ose y hodnoty delta b* ACS CIELAB. Čára s kosočtverečkem platí pro 15 % PPA, se čtverečkem pro 30 % TPA/15 % TAD a s trojúhelníčkem pro 30 % TPA/15 % TAD/10 % TAD-COOH.

Na obr. 2 je graf ilustrující odolnost proti působení světla automobilových koberečků vybarvených barvivem Cibafast N a

podrobených zkoušce GM SAE J1885.

Na ose x jsou kJ vystavení, na ose y hodnoty delta E ACS CIELAB. Šrafovaný sloupeček platí pro 15 % PPA, tečkovaný sloupeček pro 30 % TPA/15 % TAD a plný sloupeček pro 30 % TPA/15 % TAD/10 % TAD-COOH.

První sada sloupečků platí pro šedý odstín, druhá pro adriatický modrý odstín, třetí pro béžový odstín a poslední pro střed tří odstínů.

Na obr. 3 je graf ilustrující percentuální pevnost podrženou v roztoku barvenými přízemi na opálovou šed po vystavení vlivu povětrnosti ve weatherometeru měřenou způsobem AATCC 16E.

Na ose x jsou kJ vystavení, na ose y % podržené pevnosti. Čára s kosočtverečkem platí pro 15 % PPA, se čtverečkem pro 30 % TPA/15 % TAD a s trojúhelníčkem pro 30 % TPA/15 % TAD/10 % TAD-COOH.

Procenta jsou na obr. jakož i nadále míněna vždy hmotnostně, pokud není vysloveně uvedeno jinak, díly jsou rovněž míněny hmotnostně.

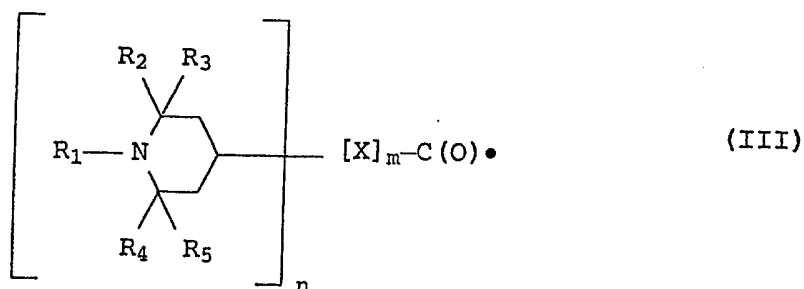
Vynález objasňuje nijak však neomezuje popis specifických provedení i specifické výrazy. V rámci vynálezu jsou možné obměny, modifikace, ekvivalenty a další aplikace projednávaných principů vynálezu, jak je pracovníkům v oboru jasné.

Výrazem "inherentně stabilizovaný proti světlu a teple" se míní skutečnost, že stabilita vůči světlu a teple je do polyamidu vestavěna. Jinými slovy, složky, které dodávají polyamidu stabilitu proti světlu a teple, jsou chemicky vázány na kostru polymerního řetězce polyamidu spíše než fyzikálně s polyamidem smíseny.

Výrazem "obě koncové skupiny, které jsou ukončeny a stabilizovány" se míní, že piperidylová skupina obecného vzorce

III a 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinová skupina obecného vzorce IV se chemicky váží na kostru polymerního řetězce polymerů inherentně stabilizovaných proti světlu a teplotě.

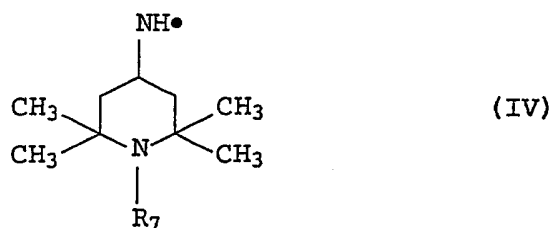
V jednom provedení je vynálezem polyamid inherentně stabilizovaný proti světlu a teplotě obsahující alespoň jednu piperidylovou skupinu obecného vzorce III



kde znamená

- R_1 atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku,
 R_2 až R_5 atom vodíku nebo stejnou nebo různou skupinu alkylovou s 1 až 6 atomy uhlíku,
 X má n volných vazebních míst a znamená popřípadě substituovanou skupinu alkylovou přibližně s 1 až přibližně se 30 atomy uhlíku nebo popřípadě substituovanou arylovou skupinu přibližně se 6 až přibližně s 20 atomy uhlíku,
 m 0 nebo 1,
 n 1, 2 nebo 3 a

alespoň jednu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidylovou skupinu obecného vzorce IV

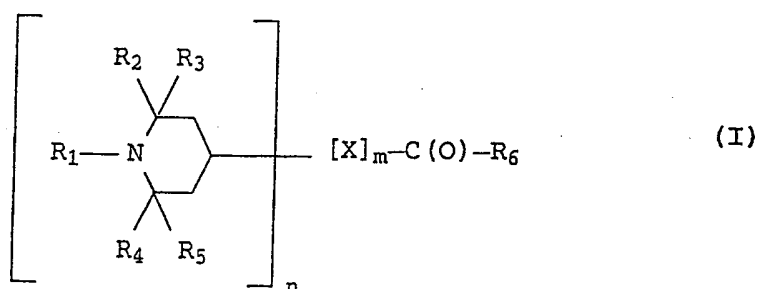


kde znamená

R_7 atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku, s výhodou s 1 až 18 atomy uhlíku a především se 2 až 4 atomy uhlíku, přičemž skupiny obecného vzorce III a alespoň jedna 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidylová skupina obecného vzorce IV jsou chemicky vázány ke kostře polymerního řetězce polyamidu inherentně stabilizovaného vůči světlu a teple.

Polyamid inherentně stabilizovaný vůči světlu a teple podle vynálezu se získá podrobením monomerů tvořících polyamid polymeraci v přítomnosti

a) účinného množství alespoň jednoho derivátu piperidinu obecného vzorce I



kde znamená

R_1 atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku, s výhodou se 2 až 4 atomy uhlíku,

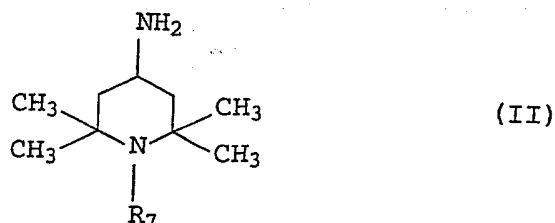
R_2 až R_5 atom vodíku nebo stejnou nebo odlišnou skupinu alkylovou s 1 až 6 atomy uhlíku,

X má n volných vazebních míst a znamená popřípadě substituovanou skupinu alkylovou přibližně s 1 až přibližně se 30 atomy uhlíku nebo popřípadě substituovanou arylovou skupinu přibližně se 6 až přibližně s 20 atomy uhlíku,

m 0 nebo 1,

$-C(O)-R_6$ skupinu, která může tvořit amidovou vazbu spolu s aminem a

- n 1, 2 nebo 3 a
 b) účinného množství alespoň jednoho derivátu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinové sloučeniny obecného vzorce II

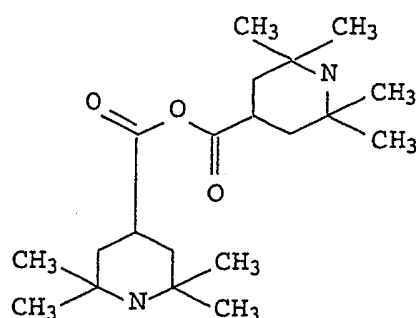


kde znamená

R_7 atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku, s výhodou s 1 až 18 atomy uhlíku a především se 2 až 4 atomy uhlíku.

V obecném vzorci I znamená $-C(O)-R_6$ skupinu, která může tvořit amidovou vazbu s aminem, jako ze například zbytek karboxylová kyselina, alkylesteru, arylesteru, amidu a anhydridu. Skupina R_6 se může volit ze souboru zahrnujícího skupinu hydroxylovou; $-OR_8$, kde R_8 znamená skupinu alkylovou s 1 až 30 atomy uhlíku nebo skupinu arylovou se 6 až 20 atomy uhlíku; $-NHR_9$, kde R_9 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 30 atomy uhlíku nebo arylovou skupinu se 6 až 20 atomy uhlíku; $NR_{10}R_{11}$, kde R_{10} a R_{11} znamenají stejnou nebo různou skupinu alkylovou s 1 až 30 atomy uhlíku nebo arylovou se 6 až 20 atomy uhlíku; a $-OCOR_{12}$, kde R_{12} znamená alkylovou skupinu s 1 až 30 atomy uhlíku nebo arylovou skupinu se 6 až 20 atomy uhlíku. Nejvýhodněji znamená R_6 hydroxylovou skupinu.

Případný anhydridu (R_6 znamená $-OCOR_{12}$), může být symetrický (tedy R_{12} a piperidinová sloučenina obecného vzorce I jsou stejné) nebo asymetrický (R_{12} a piperidinová sloučenina obecného vzorce I jsou různé). Výhodným, anhydridem je 4-karboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinanhydrid vzorce VI



(VI)

Jak uvedeno, znamená X alkylovou skupinu s přibližně 1 až přibližně 30 atomy uhlíku nebo arylovou skupinu s přibližně 6 až přibližně 20 atomy uhlíku. Alkylová skupina s kostrou s 1 až 30 atomy uhlíku může být substituována, přičemž jeden nebo několik atomů vodíku jsou nahrazeny dialkylaminoskupinou, alkoxykupinou, atomem chloru nebo fluoru. Rovněž arylová skupina se 6 až 24 atomy uhlíku v kostře může být substituována, přičemž jeden nebo několik atomů vodíku jsou nahrazeny dialkylaminoskupinou, alkoxykupinou, atomem chloru nebo fluoru nebo alkylovou skupinou s 1 až 30 atomy uhlíku. S výhodou je X volen ze souboru zahrnujícího skupinu alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, methylenovou, ethylenovou a v případě, kdy znamená n 2, skupinu -CH.

Výhodným derivátem piperidinu obecného vzorce I je 4-karboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (nazývaný také "karboxy-TAD").

Polymerační proces, kterým se polyamid podle vynálezu vytváří, se provádí s výhodou o sobě známými způsoby, jako například způsoby popsanými v americkém patentovém spise číslo 5 149 758 (Matthies), avšak s přidáním účinného množství alespoň jednoho derivátu piperidinu obecného vzorce I a účinného množství alespoň jednoho derivátu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II. Účinným množstvím alespoň jednoho derivátu piperidinu obecného vzorce I je množství postačující v kombinaci s alespoň jedním derivátem 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II k dodání výsled-

nému polyamidu inherentní stálosti vůči světlu a teple. S výhodou je účinné množství alespoň jednoho derivátu piperidinu obecného vzorce I 0,01 až přibližně 0,70 a výhodněji přibližně 0,08 až přibližně 0,50 %, vztaženo na hmotnost použitých monomerů vytvářejících polyamid. Účinné množství alespoň jednoho derivátu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II je množství postačující v kombinaci s alespoň jedním derivátem piperidinu obecného vzorce I k dodání výslednému polyamidu inherentní stálosti vůči světlu a teple. S výhodou je účinné množství alespoň jednoho derivátu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II přibližně 0,01 až přibližně 0,7 a výhodněji 0,08 až přibližně 0,50 %, vztaženo na hmotnost použitých monomerů vytvářejících polyamid.

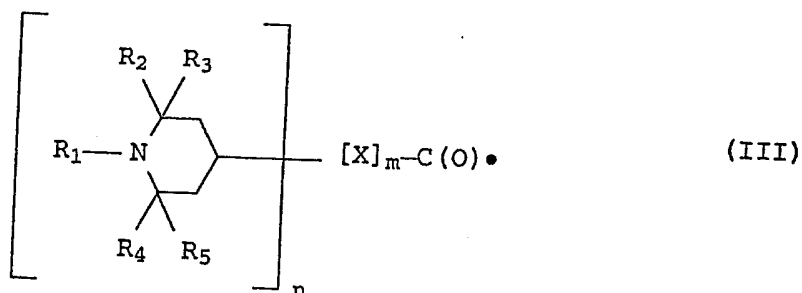
Alespoň jeden derivát piperidinu obecného vzorce I se může přidat do sloučenin tvořících polyamid nebo do polymerační reakční směsi. Tak se může přidat do reaktoru, ve kterém se polymerace provádí, alespoň jeden derivát piperidinu obecného vzorce I a monomery vytvářející polyamid odděleně nebo ve směsi.

Karboxylové skupiny alespoň jednoho derivátu piperidinu obecného vzorce I reagují s monomery vytvářejícími polyamid nebo s aminoskupinami výsledného polyamidu takže se alespoň jedna piperidylová skupina obecného vzorce III chemicky váže ke kostře polymerního řetězce polyamidu. Chemická vazba piperidylových skupin obecného vzorce III ke kostře polymerního řetězce poskytuje polyamid s inherentní stabilitou vůči světlu a teple.

Alespoň jeden derivát 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II se také váže na konec kostry polymerního řetězce polyamidu podle vynálezu reakcí primárních aminoskupin alespoň jednoho derivátu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II s monomery vytvářejícími polyamid samotnými

nebo s karboxylovými skupinami výsledného polyamidu.

Výsledný polyamid proto obsahuje alespoň jednu piperidylovou skupinu obecného vzorce III



kde znamená

R_1 atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku,

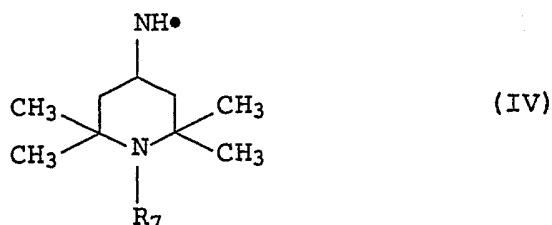
R_2 až R_5 atom vodíku nebo stejnou nebo různou skupinu alkylovou s 1 až 6 atomy uhlíku,

X má n volných vazebních míst a znamená popřípadě substituovanou skupinu alkylovou přibližně s 1 až přibližně se 30 atomy uhlíku nebo popřípadě substituovanou arylovou skupinu přibližně se 6 až přibližně s 20 atomy uhlíku,

m 0 nebo 1,

n 1, 2 nebo 3 a

alespoň jednu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidylovou skupinu obecného vzorce IV



kde znamená

R_7 atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku, s výhodou s 1 až 18 atomy uhlíku a především se 2

až 4 atomy uhlíku.

Přítomnost alespoň jednoho derivátu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II při polymeraci polyamid vytvářejících monomerů dále zvyšuje stálost vůči světlu a teple polyamidu podle vynálezu. Vzhledem ke sterické překážce se má zato, že sekundární aminoskupiny alespoň jednoho derivátu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II nereagují s monomery vytvářejícími polyamid nebo s výsledným polyamidem. Proto mohou deriváty 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II fungovat také jako regulátor řetězce.

Alespoň jeden derivát 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II se může přidávat do monomerů vytvářejících polyamid nebo do polymerované reakční směsi. S výhodou se alespoň jeden derivát 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II přidává v množství 0,03 až přibližně 0,80, výhodněji přibližně 0,06 až 0,40 mol %, vztaženo k mol aminoskupin v polyamidu.

K vytváření polyamidu, inherentně stabilizovaného vůči světlu a teple podle vynálezu, lze použít jakýchkoli vhodných monomerů vytvářejících polyamid. Jakožto vhodné monomery, vytvářející polyamid, se příkladně uvádějí diaminosloučeniny, dikarboxylové kyseliny, monomery kaprolaktámu a jejich směsi.

Podle jednoho provedení vynálezu obsahují monomery, vytvářející polyamid, alespoň jednu diaminosloučeninu a alespoň jednu dikarboxylové kyseliny. Jakožto výhodné diaminosloučeniny se příkladně uvádějí hexamethylendiamin a tetramethylendiamin. Jakožto vhodné dikarboxylové kyseliny se příkladně uvádějí kyselina adipová, sebaková a tereftalová. Nejvýhodnější je kyselina adipová a tereftalová. Alternativně mohou monomery, vytvářející polyamid, sestávat z diaminových solí dikarbo-

xylové kyseliny.

Podle jiného provedení vynálezu sestávají monomery, vytvářející polyamid z monomeru kaprolaktamu, který polymerací poskytuje nylon 6.

Podle výhodného provedení vynálezu jsou polyamidy, inherentně stabilizovanými proti světlu a teplu, nylon 6, nylon 6/6, nylon 4/6, nylon 6/10 nebo aromatické nylony, jako například poly(metafenylenisofthalamid) a poly(parafenylentereftalamid), které jsou popsány v amerických patentových spisech číslo US 3 287 324 (Sweeny) a číslo US 3 671 542 (Kwoleck).

Podle výhodnějšího provedení způsobu podle vynálezu se kombinuje alespoň jeden derivát piperidinu obecného vzorce I a alespoň jeden derivát 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II s účinným množstvím alespoň jednoho běžného regulátoru řetězce. Karboxyskupiny regulátoru řetězce reagují na koncových aminoskupinách polyamidového řetězce, zatímco aminoskupiny regulátoru aminořetězce reagují na koncových karboxylových skupinách polyamidového řetězce. Regulátor řetězce řídí tedy molekulovou hmotnost.

Určitý regulátor řetězce, nebo směs regulátorů řetězce a jejich množství se volí podle požadovaného obsahu koncové aminoskupiny konečného polyamidového produktu a podle požadované stability taveniny konečného polyamidového produktu. Požadovaný obsah koncové aminoskupiny konečného polyamidového produktu závisí na požadované barevné stálosti vláken nebo stříže, vyrobených z takového polyamidového produktu. Požadovaná stabilita taveniny konečného polyamidového produktu závisí na praktických požadavcích na zpracování polyamidu, zejména na zvláknění polyamidu.

Jakožto vhodné regulátory řetězce, použité podle vynálezu,

se uvádějí příkladně monokarboxylové kyseliny, dikarboxylové kyseliny, aminy, diaminy a jejich směsi. Příkladně, nikoliv jako omezení, se jakožto vhodné karboxylové kyseliny uvádějí kyselina octová, propionová a benzoová. Příkladně, nikoliv jako omezení, se jakožto vhodné dikarboxylové kyseliny uvádějí alkandikarboxylové kyseliny se 4 až 10 atomy uhlíku, zejména kyselina adipová, azelainová, sebaková, dekandikarboxylová a dodekandiov; cykloalkandikarboxylové kyseliny s 5 až 8 atomy uhlíku, zejména kyselina cyklohexan-1,4-dikarboxylová; a benzoové dikarboxylové kyseliny, zejména kyselina isoftalová, tereftalová a naftalen-2,6-dikarboxylová. Příkladně, nikoliv jako omezení, se jakožto vhodné aminy uvádějí hexylamin, cyklohexylamin, oktylamin, benzylamin a 2-fenylethylamin. Příkladně, nikoliv jako omezení, se jakožto vhodné diaminy uvádějí alkandiaminy se 2 až 18 atomy uhlíku, obzvláště tetramethylen-diamin, hexamethylendiamin a dodekandiamin; cyklohexandiaminy s 5 až 8 atomy uhlíku; a aryldiaminy se 6 až 24 atomy uhlíku, zejména para-fenylendiamin, meta-fenylendiamin, metaxylylendiamin a paraxylylendiamin. Regulátorů řetězce se používá s výhodou v množství 0,06 až 0,60, výhodněji přibližně 0,10 až přibližně 0,50 mol %, vztaženo k jednomu mol amidoskupin v polyamidu.

S výhodou jsou regulátory řetězce, používanými podle vynálezu, alespoň jedna dikarboxylová kyselina nebo alespoň jeden diamin. Dikarboxylová kyselina nebo diamin jakožto regulátory řetězce mohou být stejné jako dikarboxylové kyseliny nebo diaminy, použité jako sloučeniny tvořících polyamid nebo se od nich mohou lišit.

V jiném provedení vynálezu se polymerují monomery, tvořící polyamid, v přítomnosti alespoň jednoho derivátu piperidinu obecného vzorce I a alespoň jednoho derivátu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II také v přítomnosti alespoň jednoho pigmentu. Jakožto výhodné pigmenty pro účely

vynálezu se příkladně uvádějí oxid titaničitý a sloučeniny dávající barvu organického nebo anorganického původu. Pigmenty se do monomerů, vytvářejících polyamid, nebo do polymerující směsi přidávají s výhodou v množství 0 až přibližně 5, výhodněji přibližně 0,02 až přibližně 2 dílů na 100 dílů polyamido-
vého produktu.

Podle vynálezu se nejvýhodněji polymerují monomery, vytvářejících polyamid, v přítomnosti alespoň jednoho derivátu piperidinu obecného vzorce I, alespoň jednoho derivátu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II a alespoň jednoho regulátoru řetězce a/nebo pigment.

Vynález se dále týká výrobků vyráběných z polyamidů, inherentně stabilizovaných vůči světlu a teple, a způsobu výroby takových výrobků. Příkladně, nikoliv jako omezení, se jakožto takové výrobky uvádějí vlákna, příze, koberce, textilní látky a podobné výrobky. Vlákna se mohou vyrábět tak, že se polyamidy, inherentně stabilizované vůči světlu a teple podle vynálezu, podrobí některému běžnému způsobu zvlákňování posanému například v amerických patentových spisech číslo US 4 983 448 (Karageorgiou) a 5 487 860 (Kent a kol.). S výhodou spočívá způsob výroby vláken na rychlém zvlákňování polyamidu, inherentně stabilizovaného vůči světlu a teple, výstupní rychlostí alespoň přibližně 4 000 m/min.

Podobně se mohou vytvářet textilie tím, že se polyamidy, inherentně stabilizované vůči světlu a teple podle vynálezu, podrobí některému běžnému způsobu výroby textilií, jako je například způsob popsáný v americkém patentovém spise číslo US 4 918 947 (Speich).

Výrobky, vytvářené z polyamidů inherentně stabilizovaných vůči světlu a teple podle vynálezu, se mohou vybarvovat běžnými barvivy používanými k barvení nylonů, jako jsou například

metalizovaná nebo nemetalizovaná kyselá barviva. Obvykle se dá použít podmínek barvicích lázní pro barvení nylonu. Následující obecné podmínky nejsou míněny jako jakékoliv omezení. Barvicí lázeň se připraví v objemu rovném 20-násobku hmotnosti barvených výrobků. Přidají se zpracovatelské chemikálie včetně chelatačního činidla k zabránění ukládání nebo vytváření komplexů kovových iontů ve tvrdé vodě, činidlo egalizující barvu a v případě metalizovaných kyselých barviv, kyselý donor k pomalému snižování hodnoty pH v barvicí lázni. Přidá se barvivo a nastaví se hodnota pH lázně. Roztok se zahřeje na požadovanou teplotu, obvykle přibližně 95 až 110 °C, rychlostí přibližně 0,5 °C až přibližně 3 °C za minutu s prodlevou na této teplotě přibližně 30 až přibližně 60 minut. Barvicí lázeň se nechá vychladnout nebo se vypustí a výrobky se opatrně promyjí čerstvou vodou. Vybarvené výrobky se vysuší v sušáku nebo v peci jako je Tenter a vedou se přes vytápěné plechy. Vybarvené výrobky se pak mohou případně tepelně upravit ke zlepšení rozměrové stálosti.

Alternativně se mohou vlákna z polyamidů, inherentně stabilizovaných vůči světlu a teple podle vynálezu, vybarvovat v lázni před zpracováním na výrobky. Použít lze podmínek k roztokovému vybarvování nylonu. Následující obecné podmínky nejsou míněny jako jakékoliv omezení. Polyamid podle vynálezu se roztaví a vybarvuje barvivy ze souboru zahrnujícího pigmenty, barviva a vybarvovací sloučeniny s vlastnostmi mezi pigmenty a barvivy a jejich směsemi. Vybarvený polyamid se zvlákní na vlákna nebo výrobky obvyklými způsoby, jako jsou popsány například v amerických patentových spisech číslo US 4 983 448 (Karageorgiou), US 5 487 860 (Kent a kol.) a US 4 918 947 (Speich).

Vynález objasňují, nijak však neomezují následující příklady praktického provedení. V příkladech je použito následujících výrazů a zkušebních postupů:

Procento

Procenta jsou míněna vždy hmotnostně, pokud není vysloveně uvedeno jinak a vztahují se na hmotnost příslušné složky v dávce.

Relativní viskozita (RV)

Relativní viskozita porovnává viskozitu roztoku polymeru v mravenčí kyselině s viskozitou mravenčí kyseliny samotné (ASTM D 789). Uváděné výsledky zkoušek byly získány za použití 0,20 g nylonu 6 rozpuštěného ve 20 ml mravenčí kyseliny při teplotě 25 °C.

Měření barvy

Barvy se měří za použití spektrometru Applied Color Systems ("ACS") poskytujícího hodnoty 1976 CIE LAB (D6500 illuminant, 10 degree observer). Výpočty celkového barevného rozdílu (nebo delta E, kde vyšší hodnoty delta E indikují větší barevnou změnu) jsou provedeny vůči neexponovaným kontrolám. Podrobnosti k měření CIE LAB a k výpočtům celkového barevného rozdílu (delta E) jsou popsány v odborné literatuře o barvení (například Billmeyer a M. Saltzman, Principles of Color Technology, 2. vydání).

Obsah koncové skupiny

Obsah koncové aminoskupiny se stanoví rozpuštěním přibližně 2 g nylonu 6 v přibližně 60 ml směsi fenolu a methanolu (68:32). Tento roztok se potenciometricky titruje přibližně 0,20 normální kyselinou chlorovodíkovou při teplotě přibližně 25 °C, přičemž konečný bod titrace je definován náhlým vzrůstem potenciálu.

Obsah koncové karboxylové skupiny se stanoví rozpuštěním přibližně 0,3 g nylonu 6 v přibližně 40 ml směsi benzylalkoholu při teplotě 180 °C. Tento roztok se potenciometricky titruje přibližně 0,03 normálním terc.-butylamoniumhydroxidem při tep-

lotě přibližně 80 až přibližně 100 °C, přičemž konečný bod titrace je definován náhlým vzrůstem potenciálu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 (kontrola I)

Polymer prostý stabilizátoru

Při polymeraci pro výrobu polymeru nylon 6 (RV 2,4) se do autoklávu o obsahu 11 litrů vnese 4 kg kaprolaktamu, 400 ml vody, 6,0 g (0,15 %) propionové kyseliny. Směs se udržuje na teplotě 260 °C po dobu jedné hodiny, přičemž se tlak zvýší na 0,412 kPa. Reakční směs se udržuje po dobu přibližně 30 minut na tlaku 0,412 kPa a pomalu se odtlačuje. K urychlení polymerace se systém umístí na posledních 15 minut do vakua 30000 Pa. Polymer se protlačuje za kladného tlaku dusíku a rozřeže se na třísky. Třísky se promyjí 6x 6 litry horké vody (přibližně 100 °C) a usuší se v prostředí dusíku. Polymer se dodatečně kondenzuje při teplotě 160 °C ke zvýšení viskozity na 2,7. Obsah koncové aminoskupiny je přibližně 33 meq/kg a obsah koncové karboxylové skupiny je přibližně 50 meq/kg.

Příklad 2 (kontrola II)

Polymer obsahující stabilizátor TAD

Při polymeraci pro výrobu polymeru nylon 6 (RV 2,4) se do autoklávu o obsahu 11 litrů vnese 4 kg kaprolaktamu, 400 ml vody, 22,8 g (0,57 %) tereftalové kyseliny, 10,8 g (0,27 %) 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu. Směs se zahřeje na teplotu přibližně 260 °C, ponechá se po dobu jedné hodiny na této teplotě, přičemž se tlak zvýší na 0,412 kPa. Reakční směs se udržuje po dobu přibližně 30 minut na tlaku 0,412 kPa a pomalu se odtlačuje. K urychlení polymerace se systém umístí na po-

sledních 15 minut do vakua 30000 Pa. Polymer se protlačuje za kladného tlaku dusíku a rozřeže se na třísky. Třísky se promyjí 6x 6 litry horké vody (přibližně 100 °C) a usuší se v prostředí dusíku. Polymer se dodatečně kondenzuje při teplotě 160 °C ke zvýšení viskozity na 2,4. Obsah koncové aminoskupiny je přibližně 35 meq/kg a obsah koncové karboxylové skupiny je přibližně 71 meq/kg.

Příklad 3

Polymer obsahující TAD a karboxy TAD stabilizátory

Při polymeraci pro výrobu polymeru nylon 6 (RV 2,4) se do autoklávu o obsahu 11 litrů vnese 4 kg kaprolaktamu, 400 ml vody, 22,8 g (0,57 %) tereftalové kyseliny, 10,8 g (0,27 %) 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu a 12,8 g (0,32 %) 4-karboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu. Směs se zahřeje na teplotu přibližně 260 °C, ponechá se po dobu jedné hodiny na této teplotě, přičemž se tlak zvýší na 0,412 kPa. Reakční směs se udržuje po dobu přibližně 30 minut na tlaku 0,412 kPa a pomalu se odtlačuje. K urychlení polymerace se systém umístí na posledních 15 minut do vakua 30000 Pa. Polymer se protlačuje za kladného tlaku dusíku a rozřeže se na třísky. Třísky se promyjí 6x 6 litry horké vody (přibližně 100 °C) a usuší se v prostředí dusíku. Polymer se dodatečně kondenzuje při teplotě 160 °C ke zvýšení viskozity na 2,4. Obsah koncové aminoskupiny je přibližně 36 meq/kg a obsah koncové karboxylové skupiny je přibližně 89 meq/kg.

Příklad 4

Polymer obsahující TAD a karboxy-TAD stabilizátory

Při polymeraci pro výrobu polymeru nylon 6 (RV 2,4) se do autoklávu o obsahu 250 litrů vnese 75 kg kaprolaktamu, 1800 ml

vody, 412,5 g (0,55 %) tetraftalové kyseliny, 202,5 g (0,27 %) 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu a 75 g (0,10 %) 4-karboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu. Směs se zahřeje na teplotu přibližně 270 °C, ponechá se po dobu jedné hodiny na této teplotě, přičemž se tlak zvýší na 0,412 kPa. Reakční směs se udržuje po dobu přibližně 30 minut na tlaku 0,412 kPa a pomalu se odtlačuje. K urychlení polymerace se systém umístí na méně než 5 minut do vakua 66,5 kPa. Polymer se pak protlačuje za kladného tlaku dusíku a rozřeže se na třísky. Třísky se promyjí horkou vodou (přibližně 90 °C) a usuší se v bubnovém sušáku. Obsah koncové aminoskupiny je přibližně 41 meq/kg a obsah koncové karboxylové skupiny je přibližně 78 meq/kg.

Příklad 5

Polymer obsahující TAD a karboxy-TAD stabilizátory s oxidem titaničitým

Při polymeraci pro výrobu polymeru nylon 6 (RV 2,4) se do autoklávu o obsahu 250 litrů vnese 74 kg kaprolaktamu, 1800 ml vody, 412,5 g (0,55 %) tereftalové kyseliny, 202,5 g (0,27 %) 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu a 75 g (0,10 %) 4-karboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu a 750 g (0,30 %) nylon-6 koncentrátu (master batch) obsahujícího přibližně 30 % oxidu titaničitého. Směs se zahřeje na teplotu přibližně 270 °C, ponechá se po dobu jedné hodiny na této teplotě, přičemž se tlak zvýší na 0,412 kPa. Reakční směs se udržuje po dobu přibližně 30 minut na tlaku 0,412 kPa a pomalu se odtlačuje. K urychlení polymerace se systém umístí na méně než 5 minut do vakua 66,5 kPa. Polymer se pak protlačuje za kladného tlaku dusíku a rozřeže se na třísky. Třísky se promyjí horkou vodou (přibližně 90 °C) a usuší se v sušáku. Obsah koncové aminoskupiny je přibližně 41 meq/kg a obsah koncové karboxylové skupiny je přibližně 78 meq/kg.

Příklad 6

Polymer obsahující TAD a karboxy-TAD stabilizátory

Při polymeraci pro výrobu polymeru nylon 6 (RV 2,7) se do autoklávu o obsahu 250 litrů vnese 75 kg kaprolaktamu, 1800 ml vody, 225 g (0,30 %) tereftalové kyseliny, 112,5 g (0,15 %) 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu a 75 g (0,10 %) 4-karboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu. Směs se zahřeje na teplotu přibližně 270 °C, ponechá se po dobu jedné hodiny na této teplotě, přičemž se tlak zvýší na 0,412 kPa. Reakční směs se udržuje po dobu přibližně 30 minut na tlaku 0,412 kPa a pomalu se odtlačuje. K urychlení polymerace se systém umístí na 30 minut do vakua 66,5 kPa. Polymer se pak protlačuje za kladného tlaku dusíku a rozřeže se na třísky. Třísky se promyjí horkou vodou (přibližně 90 °C) a usuší se v sušáku. Obsah koncové aminoskupiny je přibližně 41 meq/kg a obsah koncové karboxylové skupiny je přibližně 65 meq/kg.

Příklad 7

Spřádání lsklé příze 40 denuer/12 filamentů

Získané polymery nylon 6 podle příkladu 1 až 3 se protlačují při teplotě 265 až 275 °C. Protlačené filamenty se ochladí a nechají se ztuhnout v proudu vzduchu o teplotě 15 °C. Filamenty se šlichtují pod ochlazovací komorou a působením vzduchu se zlepšuje soudržnost filamentů. Příze se navíjí rychlostí větší než 1300 m/min. Před spřádáním se filamenty dlouží za poměru dloužení přibližně 3,0 až přibližně 3,3.

Příklad 8

Zloutnutí praných pletených hadic

Z příze (vyrobené podle příkladu 7) z polymerů podle příkladu 1 až 3 se upletou hadice. Tři tyto pletené hadice se proplachují v lázni 20:1, obsahující 1,0 %, vztaženo na hmotnost látky (dále "owf") Kierlonu NB-OL^R (aniontové proplachovací činidlo společnosti BASF, Mount Olive, New Jersey) a 1,0 % tetrasodného pyrofosfátu k odstranění spřádací šlichty, propláchnou se a vysuší. Na tři pletené hadice se pak působí v zařízení Atlas Ci65 Xenon- Arc Weather-Ometer^R po dobu 700 hodin (987 kJ) po 100 hodinách (141 kJ) za podmínek podle GM SAE J1885 Test Method. Měří se žloutnutí vystavených hadic po každém časovém úseku expozice spektrometrem ACS. Mírou žloutnutí jsou hodnoty Delta b*. Vyšší hodnota Delta b* znamená žlutší vzorek. Výsledky těchto zkoušek (obr. 1) ukazují, že hadice pletené z polymeru obsahujícího 0,15 % propionové kyseliny (kontrola I) a 0,57 % kyseliny tereftalové/0,27 % 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu (kontrola II) žloutnou významně více než hadice z polymeru obsahujícího 0,57 % tereftalové kyseliny/0,27 % 4-karboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu/0,32 % 4-karboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu (podle vynálezu).

Příklad 9

Tepelné stárnutí přízí

Jiná dávka tkaných hadic podle příkladu 8 se vystaví působení nuceného proudu vzduchu o teplotě 170 °C po dobu 23 minut ke zjištění poměrného zežloutnutí ve srovnání s ostatními přízemi vystavenými této extrémní podmínce. Po tomto tepelném působení zežloutnutí vzorků ACS spektrometrem a stanoví se jejich barevné rozdíly vůči neexponované kontrole. Tyto hodnoty delta b* jsou uvedeny v následující tabulce I (každá hodnota delta b* v tabulce I je průměr dvou čtení vzorku ze dvou vzorků pro každou podmínku). Výsledky v tabulce I ukazují, že hadice pletené z polymeru obsahujícího 0,57 % tereftalové kyse-

liny/0,27 % 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu/0,32 % 4-karboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu (podle vynálezu) žlutou méně než hadice pletené z ostatních polymerů (kontrola I a kontrola II).

Tabulka I

Tepelné stárnutí (žloutnutí) propláchnutých /pletených přízí	
Vzorek	Hodnota delta b*
0,15 % propionové kyseliny (příklad 1)	8,0
0,57 % tereftalové kyseliny/0,26 % 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu (příklad 2)	7,3
0,57 % tereftalové kyseliny/0,27 % 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu/ 0,32 % 4-karboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu (příklad 3)	2,6

Příklad 10

Zachování pevnosti

Tři další sady pletených hadic podle příkladu 8 se barví v oddělených ekvivalentních barvicích lázních v typických automobilních odstínech zelené, šedé a burgundy. Barvení se provádí v barvicí lázni 30:1 za přísady vždy se zřetelem na hmotnost barvené látky 0,5 % Supralev ACR[®] (pomocné egalizační činidlo společnosti Rhone-Poulenc, Inc., Lawrenceville, Georgia), 1,0 % Sandogen NHR[®] (egalizační činidlo společnosti Clariant Corporation Charlotte, North Carolina) a 0,5 % Amquest LDSR[®] (rozpouštědlo barviv společnosti American Emulsion Company of Dalton, Georgia). Barvicí lázně se nastaví na hodnotu pH 6,5 octovou kyselinou a zahřejí se na teplotu 95 °C rychlostí 1 °C za minutu. Barvení se provádí po dobu přibližně 45 minut při teplotě 95 °C, načež se lázeň ochladí a vybarvené vzorky se propláchnou a usuší. K vytvoření barevných odstínů se použije

žluť Intralan^R Yellow GRL 200 %, bordó Intralan^R Bordeaux RLB 200 % a bordó Intralan^R Bordeaux EL 200 %, žluť Irgalan^R Yellow 2GL 250 %, žluť Irgalan^R Yellow 3RL, žluť Irgalan^R Yellow GRL 200 %, čern Irgalan^R Black RBL 200 %, modř Irgalan^R Blue 3GL 200 %, červenohněd Irgalan^R Ted Brown RL 200 % a šed Irgalan^R Grey GL 200 % (vše společnosti Ciba Specialty Chemicals Corporation of High Point North Carolina) a žluť Lanasyn^R Yellow LNW (společnosti Clariant Corporation).

Po vybarvení se vzorky testují na automobilní odolnost barvy proti světlu vystavením v zařízení Atlas Ci65 Xenon-Arc Weather-Ometer^R při 112,8 kJ, 225,6 kJ, 300,8 kJ a 488,8 kJ za podmínek specifikovaných v GM SAE J1885 Test Method. Pevnost přízí uvolněných z pletených hadic, stejně jako stálost původního vybarvení neexponovaného vzorku, se měří před vystavením a po každém přírůstku vystavení (obr. 2). Výsledky naznačují, že pro každý z barevných odstínů, polymer obsahující 0,57 % tereftalové kyseliny/0,27 % 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu/0,32 % 4-karboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu (podle vynálezu) má menší ztrátu pevnosti než kontroly (0,15 % propionové kyseliny a 0,57 % tereftalové kyseliny/0,27 % 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu).

Jakkoliv je vynález objasněn případxy zvláště výhodného provedení, není záměrem vynález na tato provedení omezovat. Modifikace a rovnocenná provedení v rozsahu patentových nároků jsou samozřejmě možné.

Průmyslová využitelnost

Polyamid inherentně stabilizovaný vůči světlu a teplu vhodný pro výrobu například vláken, koberců, přízí a látek.

PROJEKTANT KAMILLA J. A. KALENSKÝ
A. KALENSKÝ
120 00 Praha 2, Hájkova 2
Česká republika

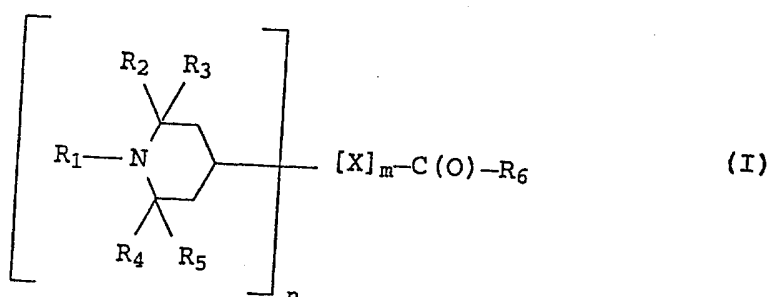
PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby inherentně vůči světlu a teple stabilizovaného polyamidu, obsahujícího jeden nebo několik monomerů tvořících polyamid, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polymerace provádí v přítomnosti

a) účinného množství alespoň jednoho derivátu piperidinu obecného vzorce I



kde znamená

R₁ atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku,

R₂ až R₅ atom vodíku nebo stejnou nebo různou skupinu alkylovou s 1 až 6 atomy uhlíku,

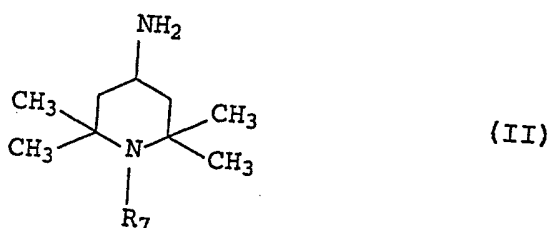
X má n volných vazebních míst a znamená popřípadě substituovanou skupinu alkylovou přibližně s 1 až přibližně se 30 atomy uhlíku nebo popřípadě substituovanou arylovou skupinu přibližně se 6 až přibližně s 20 atomy uhlíku,

m 0 nebo 1,

-C(O)-R₆ skupinu, která může tvořit amidovou vazbu spolu s aminem a

n 1, 2 nebo 3 a

b) účinného množství alespoň jednoho derivátu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu obecného vzorce II



kde znamená

R₇ atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že znamenají R₁ a R₇ každý atom vodíku, R₂ až R₅ každý skupinu methylovou, R₆ skupinu hydroxylovou, m n u l u a n č í s l o 1.
3. Způsob podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že znamenají R₁ a R₇ každý atom vodíku, R₂ až R₅ každý methylovou skupinu, R₆ hydroxylovou skupinu, m č í s l o 1, n č í s l o 1 a X skupinu alkylovou s 1 až 4 atomy uhlíku, methylenovou nebo ethylenovou skupinu.
4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že X znamená skupinu CH₂.
5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že monomery vytvářející polyamid jsou monomery kaprolaktamu.
6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že monomery vytvářející polyamid obsahují alespoň jednu diaminosloučeninu a alespoň jednu dikarboxylovou kyselinu.
7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že alespoň jedna diaminosloučenina je volena ze souboru zahrnujícího hexamethylendiamin a tetramethylendiamin a alespoň jedna dikarboxylová kyselina je volena ze souboru zahrnujícího adipovou, sebakovou a tereftalovou kyselinu.
8. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že monomery vytvářející polyamid obsahují diaminové soli dikarboxylové kyseliny.

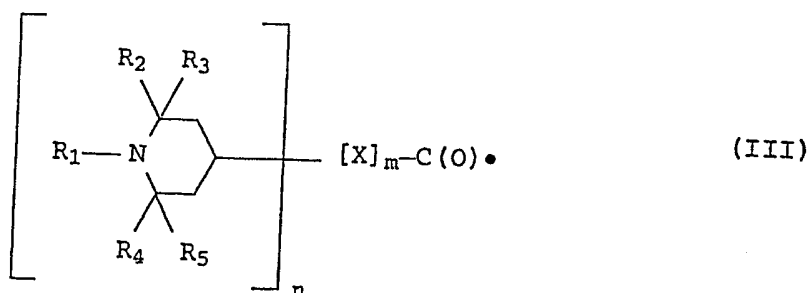
9. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polymerace provádí v přítomnosti přídatně alespoň jedné sloučeniny regulující řetězec jiné, než jsou sloučeniny obecného vzorce I a II.
10. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň jedna sloučenina regulující řetězec je volena ze souboru zahrnujícího monokarboxylové kyseliny, dikarboxylové kyseliny, aminy, diaminy a jejich směsi.
11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň jednou sloučeninou regulující řetězec je alespoň jedna dikarboxylová kyselina.
12. Způsob podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň jedna dikarboxylová kyselina je volena ze souboru zahrnujícího alkandikarboxylové kyseliny se 4 až 10 atomy uhlíku, cykloalkandikarboxylové kyseliny s 5 až 8 atomy uhlíku, benzoové dikarboxylové kyseliny a jejich směsi.
13. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň jedna dikarboxylová kyselina je volena ze souboru zahrnujícího kyselinu adipovou, tetraftalovou, sebakovou, dekandikarboxylovou, isoftalovou a jejich směsi.
14. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň jednou sloučeninou regulující řetězec je alespoň jeden diamin.
15. Způsob podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň jeden diamin je volen ze souboru zahrnujícího alkandiaminy se 2 až 18 atomy uhlíku, cykloalkandiaminy s 5 až 8 atomy uhlíku, arylldiaminy se 6 až 24 atomy uhlíku a jejich směsi.

16. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polymerace provádí v přítomnosti přídavně alespoň alespoň jednoho pigmentu.

17. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyamid, inherentně stabilizovaný vůči světlu a teplotě, je volen ze souboru zahrnujícího nylon 6, nylon 6/6, nylon 4/6, nylon 6/10 a aromatické nylony volené ze souboru zahrnujícího poly(metafenylenisofthalamid) a poly(parafenylente-reftalamid).

18. Polyamid inherentně stabilizovaný vůči světlu a teplotě, který obsahuje

- a) kostru polymerního řetězce mající dva řetězcové konce,
- b) alespoň jednu piperidylovou skupinu chemicky vázanou k jednomu konci kostry polymerního řetězce polyamidu, inherentně stabilizovaného vůči světlu a teplotě, přičemž obsahuje alespoň jednu piperidylovou skupinu obecného vzorce III

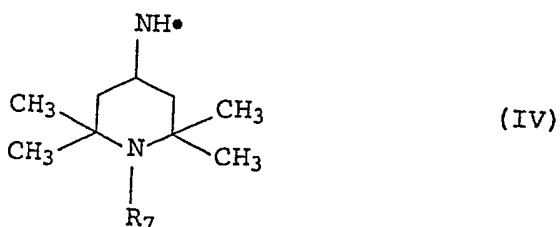


kde znamená

- R₁ atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku,
- R₂ až R₅ atom vodíku nebo stejnou nebo různou skupinu alkylovou s 1 až 6 atomy uhlíku,
- X má n volných vazebních míst a znamená popřípadě substituovanou skupinu alkylovou přibližně s 1 až přibližně se 30 atomy uhlíku nebo popřípadě substituovanou arylovou skupinu přibližně se 6 až

přibližně s 20 atomy uhlíku,
 m 0 nebo 1,
 n 1, 2 nebo 3 a

- c) alespoň jednu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidylovou skupinu chemicky vázanou na druhém konci kostry polymerního řetězce polyamidu, inherentně stabilizovaného vůči světlu a teple, přičemž obsahuje alespoň jednu 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidylovou skupinu obecného vzorce IV



kde znamená

R₇ atom vodíku, skupinu benzylovou nebo alkylovou s 1 až 20 atomy uhlíku.

19. Polyamid podle nároku 18, kde znamená R₁ a R₇ každý atom vodíku, R₂ až R₅ každý methylovou skupinu, R₆ hydroxylovou skupinu, m nulu a n číslo 1.

20. Polyamid podle nároku 18, kde znamená R₁ a R₇ každý atom vodíku, R₂ až R₅ každý methylovou skupinu, R₆ hydroxylovou skupinu, m číslo 1, X skupinu CH₂ a n číslo 1.

21. Polyamid podle nároku 18 obsahující přídavně alespoň jednu skupinu alespoň jedné sloučeniny regulující řetězec jiné než sloučeniny obecného vorce III a IV, přičemž je alespoň jedna tato skupina chemicky vázaná ke kostře polymerního řetězce.

22. Polyamid podle nároku 21 obsahující přídavně alespoň jednu skupinu alespoň jedné sloučeniny regulující řetězec ze souboru zahrnujícího monokarboxylové kyseliny, dikarboxylové

kyseliny, aminy, diaminy a jejich směsi.

23. Polyamid podle nároku 22 obsahující přídatně alespoň jednu skupinu alespoň jedné dikarboxylové kyseliny.
24. Polyamid podle nároku 23 obsahující přídatně alespoň jednu skupinu alespoň jedné dikarboxylové kyseliny ze souboru zahrnujícího alkandikarboxylové kyseliny se 4 až 10 atomy uhlíku, cykloalkandikarboxylové kyseliny s 5 až 8 atomy uhlíku, benzoové dikarboxylové kyseliny a jejich směsi.
25. Polyamid podle nároku 24 obsahující přídatně alespoň jednu skupinu alespoň jedné dikarboxylové kyseliny ze souboru zahrnujícího adipovou, tereftalovou, sebakovou, dekandikarboxylovou, isoftalovou kyselinu a jejich směsi.
26. Polyamid podle nároku 18 obsahující přídatně alespoň jednu skupinu alespoň jedné sloučeniny regulující řetězec, kterou je alespoň jeden diamin.
27. Polyamid podle nároku 26 obsahující přídatně alespoň jednu skupinu diaminu ze souboru zahrnujícího alkandiaminy se 2 až 18 atomy uhlíku, cykloalkandiamidy s 5 až 8 atomy uhlíku, aryldiaminy se 6 až 24 atomy uhlíku a jejich směsi.
28. Polyamid podle nároku 18 obsahující přídatně alespoň jeden pigment.
29. Polyamid podle nároku 18 inherentně odolávající světlu a teple volený ze souboru zahrnujícího nylon 6, nylon 6/6, nylon 4/6, nylon 6/10 a aromatické nylony volené ze souboru zahrnujícího poly(metafenylenisofthalamid) a poly(parafenyltereftalamid).
30. Výrobek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že

obsahuje polyamid imherentně odolávající světlu a teple podle nároku 18.

31. Výrobek podle nároku 30, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je volen ze souboru zahrnujícího vlákna, příze, koberce a textilní výrobky.

32. Výrobek podle nároku 31, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je pigmentovaným vláknem.

33. Výrobek podle nároku 31, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je barveným vláknem.

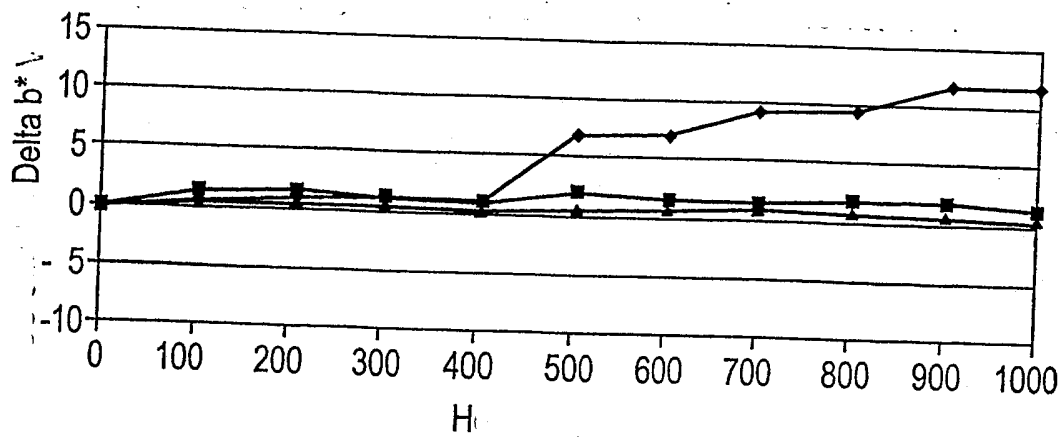
PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW



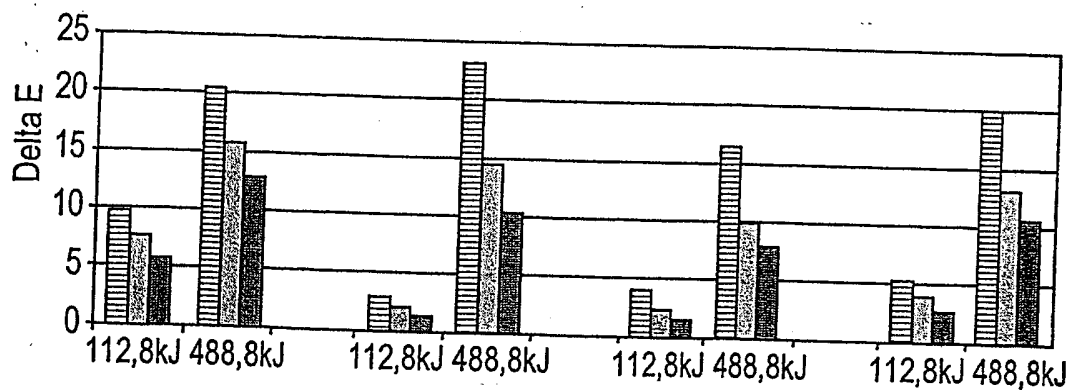
STUDIJNÍ ADOPTAČNÍ KANCELÁŘ
VŠETČKA KALENSKÝ ŽIVOTNÍ KALENSKÝ
A PARTNERI
120 00 Praha 2, Hlávková 2
Česká republika

OBR .1

1/2

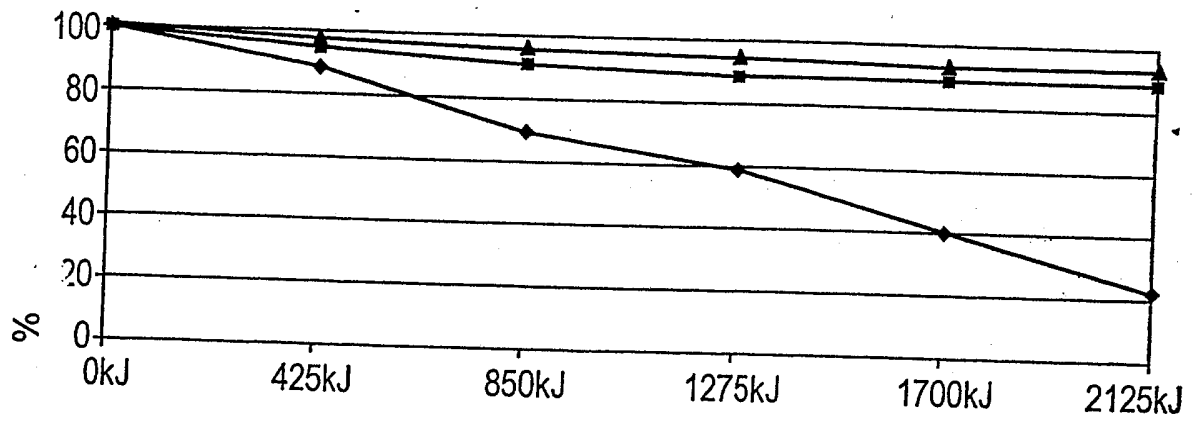


OBR .2



PETR KALENSKY
ATTORNEY AT LAW

OBP.3



PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW