

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-502006

(P2004-502006A)

(43) 公表日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 69/04	C08G 69/04	4J001
D01F 6/80	D01F 6/80	4L035
D03D 15/00	D03D 15/00	4L048
		A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2002-505887 (P2002-505887)	(71) 出願人	595123069 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル ートビヒシャフェン (番地なし)
(86) (22) 出願日	平成13年6月22日 (2001.6.22)	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聡明
(85) 翻訳文提出日	平成14年12月20日 (2002.12.20)	(72) 発明者	ベファー, パウル-ミヒャエル ドイツ、D-67434、ノイシュタット 、ヴァインシュトラーセ、88
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/007120	(72) 発明者	ブライナー, ウルリケ ドイツ、D-68642、ピュルシュタッ ト、シュベサルトシュトラーセ、7
(87) 国際公開番号	W02002/000766		
(87) 国際公開日	平成14年1月3日 (2002.1.3)		
(31) 優先権主張番号	100 30 515.6		
(32) 優先日	平成12年6月28日 (2000.6.28)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド

(57) 【要約】

新規ポリアミドの製造方法、該ポリアミドを繊維、シートおよび成形体の製造のために使用する方法、および該ポリアミドから製造される繊維、シートおよび成形体が提供される。

。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラクタム、 - アミノカルボン酸、 - アミノカルボン酸ニトリル、 - アミノカルボキシアミド、 - アミノカルボン酸塩、 - アミノカルボン酸エステル、ジアミンとジカルボン酸との等モル混合物、ジカルボン酸/ジアミン塩、ジニトリル及びジアミン、またはこれらのモノマーの混合物から選択されたモノマー (I) から得られるポリアミド (V I I I) の製造法であって、

ポリアミド (V I I I) のポリマー主鎖に対してアミド生成可能な官能基を有し、立体障害を有する、 0 . 0 1 ~ 0 . 5 質量% のピペリジン誘導体 (I I) 、及び

ポリアミド (V I I I) のポリマー主鎖に対してアミド生成可能な複数個のアミン基を有する、 0 . 0 1 ~ 0 . 5 質量% の化合物 (I I I) 、並びに

ポリアミド (V I I I) のポリマー主鎖に対してアミド生成可能なアミン基を有する化合物 (I V) 、

ポリアミド (V I I I) のポリマー主鎖に対してアミド生成可能なカルボン酸基を有する化合物 (V) 、

ポリアミド (V I I I) のポリマー主鎖に対してアミド生成可能な複数個のカルボン酸基を有し、モノマー (I) とは異なる化合物 (V I) 、または

これらの混合物を任意に有し、

(I) 、 (I I) 、 (I I I) 、 (I V) 、 (V) 及び (V I) の使用量の合計が 1 0 0 % であり、成分 (I I) 、 (I I I) 、 (I V) 、 (V) 及び (V I) がアミド結合によりポリマー主鎖に結合し、ポリマー鎖に対してアミド生成可能な成分 (I I) 、 (I I I) 、 (I V) のアミン基の合計が、ポリマー鎖に対してアミド生成可能な成分 (I I) 、 (V) 、 (V I) のカルボン酸基の合計より多いか、または等しいことを特徴とするポリアミド (V I I I) の製造法。

【請求項 2】

化合物 (I I I) がポリアミド (V I I I) に対してアミド生成可能な 2 個のアミン基を有する請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 3】

ヘキサメチレンジアミンを化合物 (I I I) として使用する請求項 1 または 2 に記載の製造法。

【請求項 4】

4 - アミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンを化合物 (I I) として使用する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 5】

化合物 (V I) がポリアミド (V I I I) に対してアミド生成可能な 2 個のカルボン酸基を有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 6】

スルホン化ジカルボン酸を化合物 (V I) として使用する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 7】

スルホイソフタル酸またはその塩の 1 種類を化合物 (V I) として使用する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の製造法により得られるポリアミド (V I I I) 。

【請求項 9】

繊維、織物及び成形体を製造するための請求項 8 に記載のポリアミド (V I I I) の使用方法。

【請求項 10】

請求項 8 に記載のポリアミド (V I I I) から得られる繊維。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

請求項 8 に記載のポリアミド (V I I I) から得られる織物。

【請求項 1 2】

請求項 8 に記載のポリアミド (V I I I) から得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ラクタム、 - アミノカルボン酸、 - アミノカルボン酸ニトリル、 - アミノカルボキシアミド、 - アミノカルボン酸塩、 - アミノカルボン酸エステル、ジアミンとジカルボン酸との等モル混合物、ジカルボン酸ノジアミン塩、ジニトリル及びジアミンまたはこれらのモノマーの混合物から選択されたモノマーから得られるポリアミド (V I I I) の製造法であって、

10

ポリアミド (V I I I) に対してアミド生成可能な官能基を有し、立体障害を有する、0.01 ~ 0.5 質量% のピペリジン誘導体 (I I)、及び

ポリアミド (V I I I) に対してアミド生成可能な複数個のアミン基を有する、0.01 ~ 0.5 質量% の化合物 (I I I)、並びに

ポリアミド (V I I I) のポリマー主鎖に対してアミド生成可能なアミン基を有する化合物 (I V)、

ポリアミド (V I I I) のポリマー主鎖に対してアミド生成可能なカルボン酸基を有する化合物 (V)、

ポリアミド (V I I I) のポリマー主鎖に対してアミド生成可能な複数個のカルボン酸基を有し、モノマー (I) とは異なる化合物 (V I)、または

20

これらの混合物を任意に有し、

(I)、(I I)、(I I I)、(I V)、(V) 及び (V I) の使用量の合計が 100% であり、成分 (I I)、(I I I)、(I V)、(V) 及び (V I) がアミド結合によりポリマー主鎖に結合し、ポリマー鎖に対してアミド生成可能な成分 (I I)、(I I I)、(I V) のアミン基の合計が、ポリマー鎖に対してアミド生成可能な成分 (I I)、(V)、(V I) のカルボン酸基の合計より多いか、または等しいことを特徴とするポリアミド (V I I I) の製造法に関する。

【0002】

更に、本発明は上述の方法により製造可能なポリアミド、このポリアミドを繊維、織物及び成形体を製造するために使用する方法、及び同ポリアミドから得られる繊維、織物及び成形体に関する。

30

【0003】

繊維及びヤーンを製造するためにポリアミドを使用することは、例えば Ullmann 's Encyclopedie of Industrial Chemistry、第 5 版、A 10 巻、VCH Verlagsgesellschaft mbH、Weinheim、ドイツ、1987 年、第 567 - 579 頁により公知である。

【0004】

ヤーンはポリアミドを溶融させ、繊維状に紡糸し、引き伸ばし、織物状に加工し、必要に応じて繊維を後処理することにより公知方法で製造される。この後に、ヤーンを撚り合わせ、熱硬化してもよい。

40

【0005】

硬化処理は、公知方法により行われる。例えば Hoerauf - Suesen (ドイツ) に記載の熱硬化方法が用いられる。

【0006】

硬化における重要な段階は、ヤーンの滞留時間、チャンパー内大気温度及び相対湿度等の所定加工条件下に設定された耐候チャンパー中、ヤーンを通過させることである。

【0007】

この方法の不都合点は、欧州規格 EN 1557 (米国規格 ASTM D 1003 に対応) による A P H A (H a z e n) インデックス及び相対粘度等の公知ポリアミドから得られたヤーンの品質が、硬化の間に著しく損なわれることである。相対粘度の低下と A P H A

50

インデックスの向上は、ポリマーの品質が低下したこと、すなわちポリマーが損傷を受けたことを示す。

【0008】

本発明は、上記不都合点を有さない繊維、シート、成形体、特にヤーンを製造するために使用可能なポリアミド、及びこのポリアミドを技術的に簡単に、かつ経済的な方法で製造可能とする方法を提供することをその目的とする。

【0009】

本発明の上記目的は、冒頭に記載の定義による方法、この方法により製造可能なポリアミド、冒頭に記載の定義によるポリアミド、この様なポリアミドを繊維、織物及び成形体を製造するために使用する方法、同ポリアミドから得られる繊維、織物及び成形体により達成されることを、本発明者等が見出した。

10

【0010】

ここで、ポリアミドとは、主構成成分がポリマー主鎖中のアミド基の繰り返し単位である合成鎖ポリアミドのホモポリマー、コポリマー、混合物、およびグラフト重合体を意味する。この様なポリアミドの例はナイロン6（ポリカプロラクタム）、ナイロン6,6（ポリヘキサメチレンアジパミド）、ナイロン4,6（ポリテトラメチレンアジパミド）、ナイロン6,10（ポリヘキサメチレンセバカミド）、ナイロン6,12（ポリヘキサメチレンデカン-1,10-ジカルボキシアミド）、ナイロン7（ポリエナントールラクタム）、ナイロン11（ポリウンデカノラクタム）及びナイロン12（ポリドデカノラクタム）である。これらのポリアミドは通称ナイロンとして公知である。更に、ポリアミドとは、いわゆるアラミド（芳香族ポリアミド）例えばポリメタフェニレンイソフタルアミド（NOMEX（登録商標））繊維、US-A3287324号）またはポリパラフェニレンテレフタルアミド（KEVLAR（登録商標）繊維、US-A3671542号）を意味するものとされる。

20

【0011】

原則的に、ポリアミドは2工程から製造される。

【0012】

ジカルボン酸とジアミンとの重合において、及びアミノ酸またはその誘導体、例えばアミノカルボン酸ニトリル、アミノカルボキシアミド、アミノカルボン酸エステル又はアミノカルボン酸塩の重合において、出発モノマーまたは出発オリゴマーのアミノ末端基とカルボキシル末端基とが反応し、アミド基と水を生成する。次いで、重合体塊から水を除去可能である。カルボキシアミドの重合では、出発モノマーまたは出発オリゴマーのアミノ末端基とアミド末端基が反応し、アミド基とアンモニアが生成する。次いで、アンモニアを重合体塊から除去することが可能である。この重合反応は、従来より重縮合と呼ばれている。

30

【0013】

出発モノマーまたは出発オリゴマーとしてのラクタムの重合は、従来より重付加と呼ばれる。

【0014】

本発明により、ラクタム、
- アミノカルボン酸、
- アミノカルボン酸ニトリル、
- アミノカルボキシアミド、
- アミノカルボン酸塩、
- アミノカルボン酸エステル、
ジアミンとジカルボン酸との等モル混合物、ジカルボン酸/ジアミン塩、ジニトリル類及びジアミン類、この様なモノマーの混合物が使用される。

40

【0015】

適当なモノマー（I）の例は、

C₂ - C₂₀、好ましくはC₂ - C₁₈。アリアル脂肪族ラクタム、例えばエナントラクタム、ウンデカノールラクタム、ドデカノールラクタムまたはカプロラクタムのモノマーまたはオリゴマー、

C₂ - C₂₀、好ましくはC₃ - C₁₈。アミノカルボン酸、例えば6-アミノヘキサン酸または11-アミノウンデカン酸、これらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

50

これらの塩、例えばアルカリ金属塩、例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩のモノマーまたはオリゴマー、

$C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_3 - C_{18}$ アミノカルボン酸ニトリル、例えば6 - アミノヘキサノン酸ニトリルまたは11 - アミノウンデカン酸ニトリル、

$C_2 - C_{20}$ アミノ酸アミド、例えば6 - アミノヘキサナムドまたは11 - アミノウンデカンアミド及びこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_3 - C_{18}$ アミノカルボン酸のエステル、好ましくは $C_1 - C_4$ アルキルエステル、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチルエステル、例えば6 - アミノヘキサノン酸エステル、例えば6 - アミノヘキサノン酸メチル、または11 - アミノウンデカン酸エステル、例えば11 - アミノウンデカン酸メチル、

10

$C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{12}$ アルキルジアミン、例えばテトラメチレンジアミン、または好ましくはヘキサメチレンジアミンのモノマーまたはオリゴマー、

及び $C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{14}$ 脂肪族ジカルボン酸またはそのモノニトリルもしくはジニトリル、例えばセバシン酸、デカンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸ジニトリル、デカン酸ジニトリルまたはアジポニトリル、及びこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{12}$ アルキルジアミン、例えばテトラメチレンジアミン、または好ましくはヘキサメチレンジアミンのモノマーまたはオリゴマー、

及び $C_8 - C_{20}$ 、好ましくは $C_8 - C_{12}$ 芳香族ジカルボン酸、例えばナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸、もしくは好ましくはイソフタル酸またはテレフタル酸、またはこれらの誘導体、例えば塩化物、及びこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

20

【0016】

$C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{12}$ アルキルジアミン、例えばテトラメチレンジアミン、または好ましくはヘキサメチレンジアミンのモノマーまたはオリゴマー、

及び $C_9 - C_{20}$ 、好ましくは $C_9 - C_{18}$ アリール脂肪族ジカルボン酸、例えば*o*-、*m*-、*p*-フェニレンジ酢酸、またはこれらの誘導体、例えば塩化物、及びこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_6 - C_{20}$ 、好ましくは $C_6 - C_{10}$ 芳香族ジアミン、例えば*m*-、*p*-フェニレンジアミンのモノマーまたはオリゴマー、

30

及び $C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{14}$ 脂肪族ジカルボン酸またはこれらのモノニトリルもしくはジニトリル、例えばセバシン酸、デカンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸ジニトリル、デカン酸ジニトリルまたはアジポニトリル、及びこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_6 - C_{20}$ 、好ましくは $C_6 - C_{10}$ 芳香族ジアミン、例えば*m*-、*p*-フェニレンジアミンのモノマーまたはオリゴマー、

及び $C_8 - C_{20}$ 、好ましくは $C_8 - C_{12}$ 芳香族ジカルボン酸、例えばナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸、好ましくはイソフタル酸またはテレフタル酸、またはこれらの誘導体、例えば塩化物、及びこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_6 - C_{20}$ 、好ましくは $C_6 - C_{10}$ 芳香族ジアミン、例えば*m*-、*p*-フェニレンジアミンのモノマーまたはオリゴマー、

40

及び $C_9 - C_{20}$ 、好ましくは $C_9 - C_{18}$ アリール脂肪族ジカルボン酸、例えば*o*-、*m*-、*p*-フェニレンジ酢酸、またはこれらの誘導体及びこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

$C_7 - C_{20}$ 、好ましくは $C_8 - C_{18}$ アリール脂肪酸ジアミン、例えば*m*-または*p*-キシレンジアミンのモノマーまたはオリゴマー、

および $C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{14}$ 脂肪族ジカルボン酸またはこれらのモノニトリルもしくはジニトリル、例えばセバシン酸、デカンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸ジニトリル、デカン酸ジニトリルまたはアジポジニトリル、及びこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、

50

【0017】

C₇ - C₂₀、好ましくはC₈ - C₁₈ アリール脂肪族ジアミン、例えばm - 、p - フェニレンジアミンのモノマーまたはオリゴマー、及びC₆ - C₂₀、好ましくはC₆ - C₁₀ 芳香族ジカルボン酸、例えばナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸、好ましくはイソフタル酸またはテレフタル酸、またはこれらの誘導体、例えば塩化物、及びこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、C₇ - C₂₀、好ましくはC₈ - C₁₈ アリール脂肪族ジアミン、例えばm - 、p - フェニレンジアミンのモノマーまたはオリゴマー、及びC₉ - C₂₀、好ましくはC₉ - C₁₈ アリール脂肪族ジカルボン酸、例えばo - 、m - またはp - フェニレンジカルボン酸、またはこれらの誘導体、例えば塩化物、及びこれらの二量体、三量体、四量体、五量体、六量体、並びにこれらの出発モノマーまたは出発オリゴマーのホモポリマー、コポリマー、混合物またはグラフト共重合体。

10

【0018】

好ましい出発モノマーまたは出発オリゴマーは重合により、ポリアミド、すなわちナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン4, 6、ナイロン6, 10、ナイロン7、ナイロン11、ナイロン12、及びアラミド、すなわちポリメタフェニレンイソフタルアミドまたはポリパラフェニレンテレフタルアミド、特にナイロン6、及びナイロン6, 6を生ずるものである。

20

【0019】

特に記載のない限り、化合物(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)に関して示す質量割合はモノマー(I)使用量を基準とするものである。

【0020】

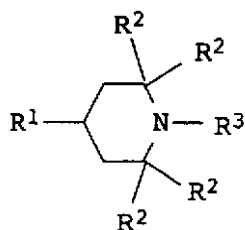
本発明において、ポリアミドのポリマー主鎖に対してアミド生成可能な基を有する立体障害を有するピペリジン誘導体(II)またはその混合物の存在下にモノマー(I)の重合が行われる。

【0021】

適する化合物(II)は、好ましくは下式

【0022】

【化1】



30

で表され、

R¹ がポリアミド(VIII)のポリマー主鎖に対してアミド生成可能な官能基、好ましくは、- (NH) R⁵ で示される基 (R⁵ は水素、C₁ - C₈ アルキル基、カルボキシル基またはカルボキシル誘導体である)、- (CH₂)_x (NH) R⁵ で示される基 (Xは1 ~ 6、R⁵ は水素またはC₁ - C₈ アルキル基である)、- (CH₂)_y COOHで表される基 (Yは1 ~ 6である)、または- (CH₂)_y COOH酸誘導体 (Yは1 ~ 6である) を意味し、特にNH₂ を意味すると好ましく

40

R² がアルキル基、好ましくはC₁ - C₄ アルキル基、例えばメチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、s - ブチル、特にメチル基、

R³ が水素、C₁ - C₄ アルキル基またはO - R⁴ (R⁴ は水素またはC₁ - C₇ アルキル基である)、特に水素を意味する。

【0023】

このような化合物においては、立体障害により、ピペリジン環の第三級アミノ基、及び特に

50

第二級アミノ基の反応が妨害される。

【0024】

特に好ましい化合物(II)は4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンである。

【0025】

本発明において、化合物(II)は0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上、特に好ましくは0.1質量%以上の量で使用される。

【0026】

更に、化合物(II)は0.5質量%以下、好ましくは0.3質量%以下、特に好ましくは0.2質量%以下の量で使用される。

10

【0027】

本発明において、モノマー(I)の重合は、ポリアミド(VIII)のポリマー主鎖に対してアミド生成可能な、複数個、例えば2~4個、好ましくは2個のアミノ基を有する化合物(III)またはその混合物の存在下に行われる。

【0028】

適する化合物(III)は、特に $C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{12}$ アルキルジアミン、例えばテトラメチレンジアミン、または好ましくはヘキサメチレンジアミン、 $C_6 - C_{20}$ 、好ましくは $C_6 - C_{10}$ 芳香族ジアミン、例えばm-、p-フェニレンジアミン、 $C_7 - C_{20}$ 、好ましくは $C_8 - C_{18}$ アリアル脂肪族ジアミン、例えばm-またはp-キシレンジアミン、またはモノマー(I)の重合における連鎖調整剤として使用される慣用の化合物である。ヘキサメチレンジアミンが特に好ましく用いられる。

20

【0029】

この様な化合物(III)は、ハロゲン等の置換基、例えばフッ素、塩素または臭素、スルホン酸基、またはこれらの塩、例えばリチウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩を有しても良いし、無置換であってもよい。

【0030】

本発明において、化合物(III)は0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上、特に好ましくは0.2質量%以上の量で使用される。

【0031】

更に、化合物(III)は0.5質量%以下、好ましくは0.35質量%以下、特に好ましくは0.25質量%以下の量で使用される。

30

【0032】

本発明において、モノマー(I)の重合は、ポリアミド(VIII)のポリマー主鎖に対してアミド生成可能なアミノ基を有する化合物(IV)、またはその混合物の存在下に行われる。

【0033】

適する化合物(IV)は、特に $C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{12}$ アルキルアミン、例えばシクロヘキシルアミン、 $C_6 - C_{20}$ 、好ましくは $C_6 - C_{10}$ 芳香族モノアミン、例えばアニリン、または $C_7 - C_{20}$ 、好ましくは $C_8 - C_{18}$ アリアル脂肪族モノアミン、例えばベンジルアミン、またはモノマー(I)の重合における連鎖調整剤として使用される慣用の化合物である。

40

【0034】

この様な化合物(IV)は、ハロゲン等の置換基、例えばフッ素、塩素または臭素、スルホン酸基、またはこれらの塩、例えばリチウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩を有しても良いし、無置換であってもよい。

【0035】

化合物(IV)は0~0.5質量%、好ましくは0~0.35質量%、特に好ましくは0~0.25質量%の量で使用されると有効である。

【0036】

本発明において、モノマー(I)の重合は、ポリアミド(VIII)のポリマー主鎖に対

50

してアミド生成可能なカルボキシル基を有する化合物 (V)、またはその混合物の存在下に行ってもよい。

【0037】

適する化合物 (V) は、特に $C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{12}$ カルボン酸、例えば酢酸またはプロピオン酸、 $C_7 - C_{21}$ 、好ましくは $C_7 - C_{11}$ 芳香族カルボン酸、例えば安息香酸、 $C_8 - C_{21}$ 、好ましくは $C_9 - C_{19}$ アリール脂肪族カルボン酸、またはモノマー (I) の重合における連鎖調整剤等として使用される慣用の化合物である。

【0038】

この様な化合物 (V) は、ハロゲン等の置換基、例えばフッ素、塩素または臭素、スルホン酸基、またはこれらの塩、例えばリチウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩を有しても良いし、無置換であってもよい。 10

【0039】

化合物 (V) は 0 ~ 0.5 質量%、好ましくは 0 ~ 0.35 質量%、および特に好ましくは 0 ~ 0.25 質量% の量で用いると有効である。

【0040】

本発明において、モノマー (I) の重合は、モノマー (I) とは異なり、かつポリアミド (VII) のポリマー主鎖に対してアミド生成可能な複数個、例えば 2 ~ 4 個、好ましくは 2 個のカルボン酸基を有する化合物 (VI) またはこれらの混合物の存在下に行ってもよい。

【0041】

適する化合物 (VI) は、特に $C_2 - C_{20}$ 、好ましくは $C_2 - C_{12}$ ジカルボン酸、例えばセバシン酸、ドデカン酸、シクロヘキサン - 1, 4 - ジカルボン酸、または好ましくはアジピン酸、 $C_8 - C_{22}$ 、好ましくは $C_8 - C_{12}$ 芳香族ジカルボン酸、例えばベンゼンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、好ましくはナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸、イソフタル酸またはテレフタル酸、または $C_9 - C_{22}$ 、 $C_9 - C_{20}$ アリール脂肪族ジカルボン酸、またはモノマー (I) の重合において連鎖調整剤として使用される慣用の化合物である。テレフタル酸とイソフタル酸が特に好ましく用いられる。 20

【0042】

上記化合物 (VI) は、ハロゲン等の置換基、例えばフッ素、塩素または臭素、スルホン酸基またはこれらの塩、例えばリチウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩を有しても、無置換であってもよい。 30

【0043】

好ましい化合物 (VI) はスルホン化ジカルボン酸、特にスルホイソフタル酸、及びその塩、例えばアルカリ金属塩、例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩のいずれか、好ましくはリチウム塩またはナトリウム塩、特に好ましくはリチウム塩である。

【0044】

化合物 (VI) は 0 ~ 0.5 質量%、好ましくは 0 ~ 0.35 質量%、および特に好ましくは 0 ~ 0.25 質量% の量で用いられると有効である。

【0045】

ポリアミド (VII) のポリマー主鎖に対してアミド生成可能な化合物 (VI) のカルボン酸基のモル数が、ポリアミド (VII) のポリマー主鎖に対してアミド生成可能な化合物 (III) のアミン基のモル数よりも小さいと、特に好ましい。 40

【0046】

本発明では、(I)、(II)、(III)、(IV)、(V) および (VI) の合計が 100% とされる。

【0047】

更に、本発明では、成分 (II)、(III)、(IV)、(V) および (VI) がアミド結合によりポリマー主鎖に結合する。

【0048】

本発明においては、ポリマー主鎖に対してアミド生成可能な成分 (II)、(III) お 50

よび(IV)のアミン基の合計が、ポリマー主鎖に対してアミド生成可能な成分(II)、(V)および(VI)のカルボン酸基の合計よりも大きいかまたは等しく、大きいと好ましい。

【0049】

式(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)の化合物を出発モノマー(I)または重合体反応混合物に添加してもよく、これらを少なくとも1個のアミド生成基の反応によりポリアミドのポリマー主鎖に結合させてもよい。

【0050】

本発明の方法によると、冒頭に記載の優れた特性を有するポリアミドが得られる。

【0051】

化合物(II)、(III)、(IV)および(V)の存在下の出発モノマー(I)の重合または重縮合は慣用の方法により行われると好ましい。従って、(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)の存在下のモノマー(I)としてのカプロラクタムの重合は、ドイツ特許出願公開第1495198号、同第2558480号、同第4413177号各公報、Polymerization Process, Interscience, ニューヨーク、1977、424-467ページ、およびHandbuch der Technischen Polymerchemie (Handbook of Industrial Polymer Chemistry)、VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim、1993、546-554ページに記載の連続法またはバッチ法等により行われる。(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)の存在下の(I)としてのAH塩の重合は、慣用のバッチ法(Polymerization Process, Interscience, ニューヨーク、1977、424-467ページ、特に444-446ページ参照)または連続法、例えば欧州特許出願公開第129196号公報の記載により行われる。原則として、(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)と、出発モノマー(I)とを、別々に、または混合物として混合器に給送することが可能である。

【0052】

他の好ましい実施の形態において、本発明による重合または重縮合は、少なくとも1種類の顔料の存在下に行われる。好ましい顔料の例は、二酸化チタン、好ましくはアナターゼ型二酸化チタン、または無機もしくは有機の着色化合物である。これらの顔料を、それぞれ100質量部のポリアミドに対して0~5質量部、特に0.02~2質量部の量で添加すると好ましい。顔料を出発材料と一緒に反応基に給送することも、別々に給送することも可能である。(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)(連鎖調整剤成分を含む)を用いると、顔料のみを含み、(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)を含まない重合体、または顔料のみを含み、(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)の組合わせが本発明の組合わせとは異なる重合体と比較して、重合体の特性が顕著に向上する。

【0053】

本発明のポリアミドは、糸、繊維、シート、布、織物および成形材料の製造に有効に用いられる。ポリアミド、特にカプロラクタムを用いた、押出速度4000m/分以上での高速紡糸により糸が特に好ましく製造される。本発明のポリアミドを用いて得られた糸、繊維、シート、織物および成形材料は、種々の使用法、例えば繊維衣料、カーペット繊維としての使用法を有する。

【0054】

[実施例]

GVA5000ヤーン仕上げ装置にてHoerauf-Suessen熱硬化法により、以下のパラメータにより熱硬化を行った。

【0055】

打込数： 6
温度： 190~200

10

20

30

40

50

滞留時間： 40 ~ 60 秒

露点： 88 ~ 98

P t - C o 標準に対して欧州規格 E N 1 5 5 7 に準じ、A P H A インデックスを測定した。

【 0 0 5 6 】

5 0 0 m g の試料を計量し、5 0 m l メスフラスコに導入し、標線まで 9 6 質量 % の硫酸を添加して相対粘度を測定した。均一な溶液状に試料を溶解した。

【 0 0 5 7 】

U b b e l o h d e N o . I I 粘度計にて、上下の目盛線間の流動時間を、 25 ± 0.05 にて測定した。測定を 0.3 秒の間に 3 回連続測定が行われるまで測定を繰り返した。使用した溶媒の流動時間を同様の方法で測定した。相対粘度 (R V) を、 $R V = T / T_0$ により測定した。 10

【 0 0 5 8 】

上記式中、T：溶液の流動時間 [分]

T_0 ：溶媒の流動時間 [分]

実施例において、化合物 T A D、H M D および T P A の使用量を (I) に対する質量 % として表示する。

【 0 0 5 9 】

[比較例 1 ~ 2、実施例 1]

ヤーンを表 1 に記載の組成を有するモノマー (I) としてのカプロラクタムから製造し、熱硬化の前に A P H A 値を測定した。 20

【 0 0 6 0 】

【 表 1 】

表 1

	TAD	HMD	TPA	硬化前 APHA	硬化後 APHA	硬化前 RV	硬化後 RV
比較例 1	0.12	--	0.33	11	66	2.84	2.75
比較例 2	--	0.32	--	27	45	2.75	2.72
実施例 1	0.16	0.22	--	13	27	2.79	2.79

30

T A D：4 - アミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン

H M D：ヘキサメチレンジアミン

T P A：テレフタル酸

【国際公開パンフレット】

(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
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/00766 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 69/04, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
69/16 SELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07120

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juni 2001 (22.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 30 515.6 28. Juni 2000 (28.06.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEVER, Paul-Michael
[DE/DE]; Weidenstr. 88, D-67434 Neustadt (DE).
BREINER, Ulrike [DE/DE]; Spessartstrasse 7, D-68642
Birstadt (DE). VON BERNSTORFF, Bernd-Steffen
[DE/DE]; An der Altenbach 41, D-67157 Wachenheim
(DE). CONZELMANN, Gerhard [DE/DE]; Weidenstr.
12, D-67166 Otterstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JE, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/00766 A1

(54) Title: POLYAMIDE

(54) Bezeichnung: POLYAMIDE

(57) Abstract: The invention relates to the preparation of novel polyamides, to the use of such polyamides for producing fibers,
films and shaped bodies, as well as to fibers, films and shaped bodies that are obtainable on the basis of such polyamides.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung neuartiger Polyamide, Verwendung solcher Polyamide zur Herstellung von
Fasern, Folien und Formkörpern, sowie Fasern, Folien und Formkörper erhältlich aus solchen Polyamiden.

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

Polyamide

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aus Monomeren (I), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, w-Aminocarbonsäuren, w-Aminocarbonsäurenitrilen, w-Aminocarbonsäureamiden, w-Aminocarbonsäuresalze, w-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen, Dinitrilen und Diaminen oder Gemischen solcher Monomere, zugänglichen Polyamiden (VIII), dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation der Monomere (I) in Gegenwart von

15

(II) 0,01 bis 0,5 Gew.-% eines sterisch gehinderten Piperidin-Derivats, das eine zur Amidbildung hinsichtlich des Polyamids (VIII) fähige funktionelle Gruppe aufweist,

20

(III) 0,01 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung mit mehreren zur Amidbildung hinsichtlich des Polyamids (VIII) fähigen Amingruppen und gegebenenfalls einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

25

einer Verbindung (IV) mit einer zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Amingruppe,

einer Verbindung (V) mit einer zur Amidbildung hinsichtlich der

30

Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Carbonsäuregruppe

oder einer von Monomer (I) abweichenden Verbindung (VI) mit mehreren zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Carbonsäuregruppen

35

oder deren Gemische

durchgeführt wird, wobei sich die Mengen an (I), (II), (III), (IV), (V) und (VI) zu 100 % ergänzen, die Komponenten (II),

40

(III), (IV), (V) und (VI) über Amidbindungen an die Polymerkette gebunden sind und die Summe der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerkette fähigen Amingruppen der Komponenten (II), (III) und (IV) größer als oder gleich wie die Summe der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerkette fähigen Carbonsäuregruppen der Kom-

45

ponenten (II), (V) und (VI) ist.

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

2

Ferner betrifft sie nach diesem Verfahren erhältliche Polyamide, die Verwendung solcher Polyamide zur Herstellung von Fasern, Flächengebilden und Formkörpern, sowie Fasern, Flächengebilde und Formkörper, die aus solchen Polyamiden erhältlich sind.

5

Die Verwendung von Polyamiden zur Herstellung von Fasern und Garnen ist allgemein bekannt, beispielsweise aus: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A10, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland, 1987, Seite 567-579.

10

Die Garnherstellung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Aufschmelzen des Polyamids, Verspinnen des Polyamids zu einer Faser, Verstrecken und Texturieren dieser Faser und gegebenenfalls Nachbehandlung der Faser. Daran kann sich eine Kablierung und Hitze-

15 fixierung des Garns anschließen.

Verfahren zur Fixierung sind an sich bekannt, wie das Heat-Set-Verfahren der Firma Hörauf-Suessen, Deutschland.

20 Wesentlicher Schritt der Fixierung ist die Führung des Garns durch eine Klimakammer unter definierten Verfahrensbedingungen, wie Verweilzeit des Garns sowie Temperatur und relative Feuchtigkeit der Atmosphäre in der Klimakammer.

25 Nachteilig ist dabei, daß sich die Qualität, beispielsweise die APHA-(Hazen)-Zahl gemäß der europäischen Norm EN 1557 (entsprechend US-Norm ASTM D1003) und die relative Viskosität von Garnen aus an sich bekannten Polyamiden, bei dieser Fixierung deutlich verschlechtert. Das Absinken der relativen Viskosität und die Er-

30 höhung der APHA-Zahl sind Hinweise auf Degradation, also eine Schädigung, des Polymers.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Polyamide zur Verfügung zu stellen, aus denen Fasern, Folien oder Formkörper, insbesondere Garne, hergestellt werden können, die die genannten Nachteile nicht aufweisen, sowie Verfahren, die die Herstellung solcher Polyamide auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglichen.

40 Demgemäß wurden das eingangs definierte Verfahren, nach einem solchen Verfahren erhältliche Polyamide, die eingangs definierten Polyamide, die Verwendung solcher Polyamide zur Herstellung von Fasern, Flächengebilden und Formkörpern, sowie Fasern, Flächengebilde und Formkörper, die aus solchen Polyamiden erhältlich sind, 45 gefunden.

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

3

Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pflropfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Nylon 6,12 (Polyhexamethylen-1,10-decandicarbonsäure-amid), Nylon 7 (Polyantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide 10 tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Polyamiden werden auch die sogenannten Aramide verstanden (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenylen-isophthalamid (NOMEX[®] Faser, US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylen-terephthalamid (KEVLAR[®] Faser, US-A-3,671,542).

15

Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

Bei der Polymerisation aus Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch 20 bei der Polymerisation aus Aminosäuren oder deren Derivaten, wie Aminocarbonylnitrilen, Aminocarbonylureamiden, Aminocarbonylureaestern oder Aminocarbonylureasalzen, reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmomere oder Ausgangsolygomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Was- 25 ser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation aus Carbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amid-Endgruppen der Ausgangsmomere oder Ausgangsolygomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden.

30 Diese Polymerisationsreaktion bezeichnet man üblicherweise als Polykondensation.

Die Polymerisation aus Lactamen als Ausgangsmomeren oder Ausgangsolygomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition.

35

Erfindungsgemäß setzt man Monomere (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, ω -Aminocarbonylsäuren, ω -Aminocarbonylnitrilen, ω -Aminocarbonylureamiden, ω -Aminocarbonylureasalzen, ω -Aminocarbonylureaester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und 40 Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen, Dinitrilen und Diaminen oder Gemischen solcher Monomere ein.

Als Monomere (I) kommen

45

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

4

Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₂ - bis C₁₈ - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

5

Monomere oder Oligomere von C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₃ - bis C₁₈ - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere, sowie deren Salze, wie Alkalisalze, beispielsweise Li-

10 thium-, Natrium-, Kalium-Salze,

C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₃ - bis C₁₈ - Aminocarbonsäurenitrilen, wie 6-Aminocapronitril, 11-Aminoundecansäurenitril,

15 Monomere oder Oligomere von C₂ - bis C₂₀ - Aminosäuramiden, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,20 Ester, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₃ - bis C₁₈ - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäureester, beispielsweise 6-Aminocapronsäuremethylester, 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,

25

Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₃ - bis C₁₂ - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin,

30 mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,

35 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin,

40

mit einer C₈ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₂ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

45

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

5

Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

5 mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

10

Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

20

Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

mit einer C₈ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₂ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

30

Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

40 Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₇ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylyldiamin,

mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,

45

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

6

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

5

mit einer C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

10

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

15

mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

20

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere, sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen solcher Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere in Betracht.

25 Bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 und den Aramiden Poly-metaphenylen-isophthalamid oder Poly-paraphenylenterephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 und Nylon 66, führen.

30

Die für die Verbindungen (II), (III), (IV), (V) und (VI) genannten Gewichtsanteile beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf die eingesetzte Menge an Monomer (I).

35 Erfindungsgemäß führt man die Polymerisation von Monomer (I) in Gegenwart eines sterisch gehinderten Piperidin-Derivats (II), das eine zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähige Gruppe aufweist, oder Gemischen hiervon durch.

40

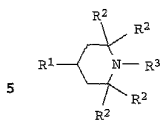
Bevorzugt kommen als Verbindungen (II) solche der Formel

45

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

7



wobei

10

R¹ für eine funktionelle Gruppe steht, die zur Amidbildung gegenüber der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähig ist,

vorzugsweise eine Gruppe $-(NH)R^5$, wobei R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, oder eine Carboxylgruppe oder ein Carboxylderivat oder eine Gruppe $-(CH_2)_X(NH)R^5$, wobei X für 1 bis 6 steht und R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, oder eine Gruppe $-(CH_2)_YCOOH$, wobei Y für 1 bis 6 steht, oder ein $-(CH_2)_YCOOH$ Säurederivat, wobei Y für 1 bis 6 steht,

20

insbesondere für eine Gruppe $-NH_2$ steht,

R² für eine Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, s-Butyl,

25

insbesondere eine Methylgruppe,

R³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder O-R⁴ steht, wobei R⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₇ Alkyl steht,

30

insbesondere R³ für Wasserstoff steht,

in Betracht.

35

In solchen Verbindungen reagieren üblicherweise die tertiären, insbesondere sekundären Aminogruppen der Piperidin-Ringsysteme dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

40 Besonders bevorzugt als Verbindung (II) ist 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

Erfindungsgemäß setzt man Verbindung (II) in Mengen von mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Gew.-%, insbesondere mindestens 0,1 Gew.-% ein.

45

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

8

Erfindungsgemäß setzt man Verbindung (II) in Mengen von höchstens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,3 Gew.-%, insbesondere höchstens 0,2 Gew.-% ein.

5 Erfindungsgemäß führt man die Polymerisation von Monomer (I) in Gegenwart einer Verbindung (III) mit mehreren, wie zwei, drei oder vier, vorzugsweise zwei, zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Aminogruppen oder Gemischen hiervon durch.

10

Als Verbindung (III) kommen vorteilhaft C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiamine, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin, C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatische Diamine, wie m- oder p-Phenylendiamin, oder

15

C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatische Diamine, wie m- oder p-Xylyldiamin, in Betracht oder solche Verbindungen (III), wie sie bei der Polymerisation von Monomer (I) üblicherweise als Kettenregler eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Hexamethyldiamin.

20

Solche Verbindungen (III) können Substituenten tragen, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor oder Brom, Sulfonsäuregruppen oder deren Salze, wie Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze, oder unsubstituiert sein.

25

Erfindungsgemäß setzt man Verbindung (III) in Mengen von mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Gew.-%, insbesondere mindestens 0,2 Gew.-% ein.

30

Erfindungsgemäß setzt man Verbindung (III) in Mengen von höchstens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,35 Gew.-%, insbesondere höchstens 0,25 Gew.-% ein.

Erfindungsgemäß führt man die Polymerisation von Monomer (I) gegebenenfalls in Gegenwart einer Verbindung (IV) mit einer zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Aminogruppe oder Gemischen durch.

Als Verbindung (IV) kommen vorteilhaft C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkylamine, wie Cyclohexylamin, C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatische Monoamine, wie Anilin, oder C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatische Monoamine, wie Benzylamin, in Betracht oder solche Verbindungen (IV), wie sie üblicherweise bei der Polymerisation von Monomer

45

(I) als Kettenregler eingesetzt werden.

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

9

Solche Verbindungen (IV) können Substituenten tragen, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor oder Brom, Sulfonsäuregruppen oder deren Salze, wie Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze, oder unsubstituiert sein.

5

Vorteilhaft kann man Verbindung (IV) in Mengen von 0 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 0,35 Gew.-%, insbesondere 0 bis 0,25 Gew.-% einsetzen.

10 Erfindungsgemäß führt man die Polymerisation von Monomer (I) gegebenenfalls in Gegenwart einer Verbindung (V) mit einer zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Carbonsäuregruppe oder Gemischen hiervon durch.

15 Als Verbindung (V) kommen vorteilhaft C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, C₇ - bis C₂₁ -, vorzugsweise C₇ - bis C₁₁ - aromatische Carbonsäuren, wie Benzoesäure, oder C₈ - bis C₂₁ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₉ - arylaliphatische Carbonsäuren in Betracht, oder solche Verbindungen (V), wie sie beispielsweise als Kettenregler bei der Polymerisation von Monomer (I) üblicherweise eingesetzt werden.

Solche Verbindungen (V) können Substituenten tragen, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor oder Brom, Sulfonsäuregruppen oder deren Salze, wie Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze, oder unsubstituiert sein.

25 Vorteilhaft kann man Verbindung (V) in Mengen von 0 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 0,35 Gew.-%, insbesondere 0 bis 0,25 Gew.-% einsetzen.

30 Erfindungsgemäß führt man die Polymerisation von Monomer (I) gegebenenfalls in Gegenwart einer von Monomer (I) abweichenden Verbindung (VI) mit mehreren, wie zwei, drei oder vier, vorzugsweise zwei, zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Carbonsäuregruppen oder Gemischen hiervon durch.

40 Als Verbindung (VI) kommen vorteilhaft C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Dicarbonsäuren, wie Sebacinsäure, Dodecansäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, oder vorzugsweise Adipinsäure, C₈ - bis C₂₂ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₂ - aromatische Dicarbonsäuren, wie Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, vorzugsweise 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure, oder C₉ - bis C₂₂ -, vorzugsweise C₉ - bis C₂₀ - arylaliphatische Dicarbonsäuren in Betracht oder solche Verbindungen (VI), wie sie üblicherweise als Kettenregler bei der Polymerisa-

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

10

tion von Monomere (I) eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Terephthalsäure und Isophthalsäure.

Solche Verbindungen (VI) können Substituenten tragen, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor oder Brom, Sulfonsäuregruppen oder deren Salze, wie Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze, oder unsubstituiert sein.

Bevorzugt sind sulfonierte Dicarbonsäuren, insbesondere Sulfoisophthalsäure, sowie eines ihrer Salze, wie Alkalisalze, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze, vorzugsweise Lithium- oder Natrium-Salz, insbesondere Lithium-Salz.

Vorteilhaft kann man Verbindung (VI) in Mengen von 0 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 0,35 Gew.-%, insbesondere 0 bis 0,25 Gew.-% einsetzen.

Besonders vorteilhaft kann man Verbindung (VI) in solchen Mengen einsetzen, daß die molare Menge der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Carbonsäuregruppen von Verbindung (VI) kleiner ist als die molare Menge der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Amingruppen von Verbindung (III).

25 Erfindungsgemäß ergänzen sich die Mengen an (I), (II), (III), (IV), (V) und (VI) zu 100 %.

Erfindungsgemäß sind die Komponenten (II), (III), (IV), (V) und (VI) über Amidbindungen an die Polymerkette gebunden.

30 Erfindungsgemäß ist die Summe der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerkette fähigen Amingruppen der Komponenten (II), (III) und (IV) größer als oder gleich wie, vorzugsweise größer als, die Summe der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerkette fähigen Carbonsäuregruppen der Komponenten (II), (V) und (VI).

40 Die Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) können den Ausgangsmonomeren (I) oder der polymerisierenden Reaktionsmischung zugesetzt werden und durch Reaktion mindestens einer der amidbildenden Gruppen an die Polymerhauptkette des Polyamids gebunden werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Polyamide mit den eingangs erwähnten vorteilhaften Eigenschaften erhalten.

45

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

11

Die Polymerisation bzw. Polykondensation der Ausgangsmonomere (I) in Gegenwart der Verbindungen (II), (III), (IV), (V) und (VI) wird vorzugsweise nach den üblichen Verfahren durchgeführt. So kann die Polymerisation von Caprolactam als Monomer (I) in Gegenwart von (II), (III), (IV), (V) und (VI) beispielsweise nach den in DE-A 14 95 198, DE-A 25 58 480, DE-A 44 13 177, Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467 und Handbuch der Technischen Polymerchemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993, S. 546-554 beschriebenen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren erfolgen. Die Polymerisation von AH-Salz als (I) in Gegenwart von (II), (III), (IV), (V) und (VI) kann nach dem üblichen diskontinuierlichen Verfahren (siehe: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere 444-446) oder nach einem kontinuierlichen Verfahren, z.B. gemäß EP-A 129 196, erfolgen. Grundsätzlich können (II), (III), (IV), (V), (VI) und Ausgangsmonomere (I) getrennt oder als Gemisch dem Reaktor zugeführt werden.

In einer anderen bevorzugten Ausgestaltung wird die Polymerisation bzw. Polykondensation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart mindestens eines Pigments durchgeführt. Bevorzugte Pigmente sind Titandioxid, wobei Titandioxid vorzugsweise in der Anatas-Modifikation vorliegt, oder farbgebende Verbindungen anorganischer oder organischer Natur. Die Pigmente werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,02 bis 2 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamid, zugegeben. Die Pigmente können dem Reaktor mit den Ausgangsstoffen oder getrennt davon zugeführt werden. Durch die Verwendung von (II), (III), (IV), (V) und (VI) (auch als Kettenregler-Bestandteil) werden die Eigenschaften des Polymers deutlich verbessert gegenüber einem Polymeren, das nur Pigment und keine Verbindungen (II), (III), (IV), (V), (VI) oder nur Pigment und eine außerhalb des eingangs definierten Verfahrens liegende Kombination von Verbindungen (II), (III), (IV), (V) und (VI) enthält.

Die erfindungsgemäßen Polyamide können vorteilhaft zur Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern verwendet werden. Besonders vorteilhaft sind dabei Fäden, die aus Polyamiden, insbesondere Polycaprolactam, durch Schnellspinnen bei Abzugsgeschwindigkeiten von mindestens 4000 m/min erhalten werden. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyamide erhaltenen Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilde und Formkörper können vielseitig verwendet werden, beispielsweise als Textilbekleidung oder Teppichfasern.

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

12

Beispiele

Die Hitzefixierung erfolgte nach dem Hörauf-Suessen Heat-Set-Verfahren auf einer Garnveredelungsanlage GVA 5000 mit den folgenden 5 Parametern:

Fadenzahl: 6

Temperatur: 190-200°C

10

Verweilzeit: 40-60 Sekunden

Taupunkt: 88-98°C

15 Die APHA-Zahl wurde gemäß europäischer Norm EN 1557 gegenüber Pt-Co-Standard bestimmt.

Zur Bestimmung der relativen Viskosität wurden 500 mg der Probe in einem 50 ml-Eichkolben eingewogen und mit 96 Gew.-%iger Schwefelsäure aufgefüllt. Die Probe wurde homogen aufgelöst.

In einem Ubbelohde Viscosimeter No. II wurde bei $25^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ die Auslaufzeit zwischen der oberen und der unteren Kalibriermarke bestimmt. Die Messungen wurden wiederholt, bis drei aufeinanderfolgende Messungen in einem Bereich von 0,3 Sekunden lagen. In gleicher Weise wurde die Auslaufzeit für das Lösungsmittel bestimmt. Die relative Viskosität (RV) wurde bestimmt gemäß

$$RV = T / T_0$$

30

mit: T: Auslaufzeit der Lösung [Sekunden]

T_0 : Auslaufzeit des Lösungsmittels [Sekunden]

35 Die in den Beispielen angegebenen Mengen-Werte für die Verbindungen TAD, HMD und TPS sind Gew.-% bezogen auf (I).

Vergleichsbeispiele 1-2, Beispiel 1

40 Es wurden Garne aus Caprolactam als Monomer (I) mit den Zusammensetzungen gemäß Tabelle 1 hergestellt und die APHA-Werte vor und nach Hitzefixierung bestimmt.

45

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

13

	TAD	HMD	TPS	APHA vor Fix.	APHA nach Fix.	RV vor Fix.	RV nach Fix.
Vgl. 1	0,12	--	0,33	11	66	2,84	2,75
Vgl. 2	--	0,32	--	27	45	2,75	2,72
Bsp. 1	0,16	0,22	--	13	27	2,79	2,79

Tabelle 1

10 TAD: 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

HMD: Hexamethylen-diamin

15 TPS: Terephthalsäure

20

25

30

35

40

45

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

14

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aus Monomeren (I), ausgewählt
5 aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, w-Aminocarbonsäuren,
w-Aminocarbonsäurenitrilen, w-Aminocarbonsäureamiden, w-Ami-
nocarbonsäuresalze, w-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mi-
schungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Dia-
min-Salzen, Dinitrilen und Diaminen oder Gemischen solcher
10 Monomere, zugänglichen Polyamiden (VIII), dadurch gekenn-
zeichnet, daß Polymerisation der Monomere (I) in Gegenwart
von
- (II) 0,01 bis 0,5 Gew.-% eines sterisch gehinderten Piperi-
15 din-Derivats, das eine zur Amidbildung hinsichtlich der
Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähige funktionelle
Gruppe aufweist,
- (III) 0,01 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung mit mehreren zur
20 Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid
(VIII) fähigen Amingruppen
- und gegebenenfalls einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe
bestehend aus
- 25 einer Verbindung (IV) mit einer zur Amidbildung hinsichtlich
der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Amingruppe,
- einer Verbindung (V) mit einer zur Amidbildung hinsichtlich
30 der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Carbonsäu-
regruppe
- oder einer von Monomer (I) abweichenden Verbindung (VI) mit
mehreren zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette
35 von Polyamid (VIII) fähigen Carbonsäuregruppen
- oder deren Gemische
- durchgeführt wird, wobei sich die Mengen an (I), (II), (III),
40 (IV), (V) und (VI) zu 100 % ergänzen, die Komponenten (II),
(III), (IV), (V) und (VI) über Amidbindungen an die Polymer-
kette gebunden sind und die Summe der zur Amidbildung hin-
sichtlich der Polymerkette fähigen Amingruppen der Kompen-
45 ten (II), (III) und (IV) größer als oder gleich wie die Summe
der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerkette fähigen
Carbonsäuregruppen der Komponenten (II), (V) und (VI) ist.

WO 02/00766

PCT/EP01/07120

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Verbindung (III) zwei zur Amidbildung hinsichtlich des Polyamids (VIII) fähige Amingruppen aufweist.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als Verbindung (III) Hexamethyldiamin einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Verbindung (II) 4-Amino-2,2,6,6,-Tetramethylpiperidin einsetzt.
- 10 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei Verbindung (VI) zwei zur Amidbildung hinsichtlich des Polyamids (VIII) fähige Carbonsäuregruppen aufweist.
- 15 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei man als Verbindung (VI) eine sulfonierte Dicarbonsäure einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei man als Verbindung (VI) Sulfoisophthalsäure oder eines ihrer Salze einsetzt.
- 20 8. Polyamid (VIII), erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.
- 25 9. Verwendung eines Polyamids (VIII) gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Fasern, Flächengebilden und Formkörpern.
10. Fasern erhältlich aus Polyamid (VIII) gemäß Anspruch 8.
- 30 11. Flächengebilde erhältlich aus Polyamid (VIII) gemäß Anspruch 8.
12. Formkörper erhältlich aus Polyamid (VIII) gemäß Anspruch 8.

35

40

45

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inventor's Application No. PCT/EP 01/07120
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G69/04 C08G69/16		
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) IPC 7 C08G		
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 practical, search terms used) CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 41297 A (BASF AG ;BREINER ULRIKE (DE); JULIUS MANFRED (DE); ILG OTTO (US)) 19 August 1999 (1999-08-19) page 12, line 41 -page 13, line 42; claims 1,10,14,15,30-33	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 *I* 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 *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 September 2001		Date of mailing of the international search report 01/10/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentaan 2 NL - 2200 HW Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/EP 01/07120

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9941297	A	19-08-1999	
		AU 2725499 A	30-08-1999
		BG 104495 A	31-01-2001
		BR 9906843 A	17-10-2000
		CN 1290277 T	04-04-2001
		WO 9941297 A1	19-08-1999
		EP 1053272 A1	22-11-2000
		HU 0100700 A2	28-06-2001
		PL 342368 A1	04-06-2001
		TR 200002324 T2	21-12-2000
		US 6150496 A	21-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		In: nationales Aktenzeichen PL 1/EP 01/07120
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G69/04 C08G69/16		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Forscherteiler Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 C08G		
Forscherteile 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) CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	WO 99 41297 A (BASF AG ; BREINER ULRIKE (DE); JULIUS MANFRED (DE); ILG OTTO (US)) 19. August 1999 (1999-08-19) Seite 12, Zeile 41 -Seite 13, Zeile 42; Ansprüche 1,10,14,15,30-33 -----	1-12
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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* älteres Dokument, 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 angegebene ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. September 2001		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 01/10/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5019 Patentkanal 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-2016		Bevollmächtigter Bediensteter Hoffmann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/07120			
Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung				
WO 9941297	A	19-08-1999	AU 2725499 A	30-08-1999			
			BG 104495 A	31-01-2001			
			BR 9906843 A	17-10-2000			
			CN 1290277 T	04-04-2001			
			WO 9941297 A1	19-08-1999			
			EP 1053272 A1	22-11-2000			
			HU 0100700 A2	28-06-2001			
			PL 342368 A1	04-06-2001			
			TR 200002324 T2	21-12-2000			
			US 6150496 A	21-11-2000			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 フォン ベルンシュトルフ,ベルント - シュテフェン
ドイツ、D - 6 7 1 5 7、ヴァヘンハイム、アン、デア、アルテンバッハ、4 1

(72)発明者 コンツェルマン,ゲールハルト
ドイツ、D - 6 7 1 6 6、オターシュタット、ヴァイデンシュトラッセ、1 2

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB01 DB02 EA02 EA06 EA07 EA08 EA14 EA15 EA16
EB04 EB08 EB09 EB10 EB34 EB36 EB37 EB46 EC04 EC07
EC09 EC45 EC46 EC47 EC48 EE14A EE28C EE44C EE64C FA03
FB03 FC03 JA10 JA12
4L035 BB31
4L048 AA24 AA46