



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 26 315 T2 2009.06.25

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 373 371 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 26 315.8

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US02/07877

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 725 170.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2002/072673

(86) PCT-Anmeldetag: 14.03.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 19.09.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 02.01.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 30.04.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 25.06.2009

(51) Int Cl.⁸: C08J 3/09 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

D06M 15/59 (2006.01)

D06M 23/10 (2006.01)

C09D 177/00 (2006.01)

C09D 177/02 (2006.01)

C09D 177/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

275565 P 14.03.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:

E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US

(72) Erfinder:

PAGILAGAN, Rolando Umali, Parkersburg, WV
26104, US

(74) Vertreter:

Marks & Clerk, Luxembourg, LU

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSLÖSUNGEN GEEINGNET ZUR VERBESSERUNG DER HAFTUNG VON NYLON-BESCHICHTUNGEN UND VERFAHREN ZUR ANWENDUNG DAVON

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft die Verbesserung des Haftvermögens von Nylonbeschichtungen auf Substraten aus Nylon und Polyester. Genauer gesagt, die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung ausgewählter Formaldehydharze mit hohem Iminogruppengehalt oder von teilweise alkylierten oder nicht alkylierten Derivaten davon, um das Haftvermögen von gemischten Nylonpolymeren an Filamenten, Folien, Teilen und dergleichen zu verbessern, die aus Nylonverbindungen und Polyester bestehen.

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Nylon- "Multipolymerivate" sind Nylonverbindungen, die aus einem Gemisch von nylonbildenden Monomeren bestehen, so daß das Nylon-Polymer ein Gemisch am mindestens zwei Arten von Nylon-Struktureinheiten enthält. Diese Nylonarten werden im Handel für verschiedene Beschichtungen und Klebstoffanwendungen vertrieben. Im allgemeinen sind diese Nylonverbindungen in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und werden im allgemeinen als Lösungen aufgebracht. Siehe zum Beispiel Prospekte mit den Titeln "Elvamide® Nylon Multipolymer Resins, Properties and Uses" (Elvamide® Nylon-Multipolymerharze, Eigenschaften und Anwendungen) (September 1977) und "Elvamide® Nylon Multipolymer Resins for Thread Bonding" (Elvamide® Nylon-Multipolymerharze zur Fadenbindung) (Oktober 1977), beide veröffentlicht von E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc.

[0003] Typischerweise werden Nähgarne mit Polymermaterialien (und in den meisten Fällen mit zugesetzten Gleitmitteln) beschichtet, um sie gegen Abrieb beim Nähvorgang zu schützen. Außerdem verhindern die Polymerbeschichtungen (auch als Fadenbindung bezeichnet) bei gezwirnten Multifilnähfäden auch das Ausfransen und Aufgehen (Aufdrehen) von Einzelfäden. Siehe allgemein den DuPont-Prospekt vom Dezember 1990 und Kohan, M. I., "Nylon Plastics Handbook", Hansen/Gardner Publications, Inc. (1995) S. 283–290.

[0004] Nylon-Multipolymerivate sind seit mehreren Jahrzehnten für Fadenbindungsanwendungen eingesetzt worden. Es gibt jedoch einen steigenden Bedarf für ein verbessertes Haftvermögen der Beschichtung an dem Faden, wie z. B. bei sehr anspruchsvollen modernen Anwendungen. Dies ist außerdem von großer Wichtigkeit für Anwendungen, die auf dicht gewebten Stoff angewiesen sind, zum Beispiel bei Gepäck und Kraftfahrzeug-Airbags, Leder und dergleichen. Bei derartigen Anwendungen ist der Fadenabrieb hoch, und die Arbeitstemperatur der Nadel ist viel höher als bei lockerer gewebten Stoffanwendungen, wie z. B. denen, die in Bekleidung verwendet werden. Die schlechte Haftung von Beschichtungen führt zu einem "Schlangenhaut"-Effekt, wobei sich die Beschichtung von der Oberfläche des Fadens löst. Dadurch entsteht lockeres Beschichtungsmaterial, das zum Blockieren der Nadel führt und ein Anhalten der Verarbeitung erfordert. Ferner ist lockeres Beschichtungsmaterial unästhetisch, wie bei Untersuchung der Fadenoberfläche sichtbar wird.

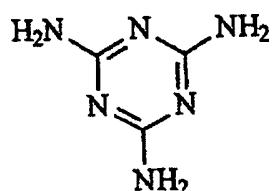
[0005] Im Fall von Nähfäden und Stoffen werden Nylon-Copolymere, -Terpolymere und höhere Multipolymer für Beschichtungsanwendungen verwendet. Diese Polymere sind gewöhnlich in organischen Lösungsmitteln löslich, besonders in Alkoholen. Die Nylonbeschichtung wird typischerweise aufgebracht, indem der Faden in eine Lösung des Nylon-Multipolymers getaucht wird und anschließend durch eine Trockenkammer und dann zu einer Schmelzkammer läuft, die im allgemeinen auf einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des Nylon-Mischpolymers liegt. Das Schmelzen der Nylon-Multipolymerbeschichtung auf dem Faden fördert die Haftung. Nylon-Mischpolymere werden im allgemeinen wegen ihrer Zähigkeit, guten Abriebfestigkeit und leichten Löslichkeit in Lösungsmitteln für diese Verwendung bevorzugt. Wegen weiterer Informationen zu diesen Verfahren und den mit Nylon-Mischpolymeren verbundenen Vorteilen siehe den Elvamide®-Prospekt (Oktober 1977) und das oben erwähnte "Nylon Plastics Handbook".

[0006] Die oben erwähnten Prospekte beschreiben die Fähigkeit hitzhärtbarer Harze, wie z. B. Epoxidharz, Phenol-Formaldehyd und Melamin-Formaldehyd, Nylon-Multipolymer zu vernetzen und das Haftvermögen der Beschichtung zu verbessern. Das Nylon-Multipolymer reagiert mit diesen hitzhärtbaren Harzen zu hitzhärtbar-thermoplastischen Zusammensetzungen.

[0007] US 4992515 beschreibt die Verwendung von Cymel® 1135, beziehbar von Cytek Industries, Inc., einem voll alkylierten Melamin-Formaldehyd-Harz, und stark sauren Katalysatoren für die Vernetzung von Nylon 6/66/69-, Nylon 6/66/610- und Nylon 6/66/612-Terpolymeren. Der erzielte Vernetzungsgrad wurde durch die Unlöslichkeit des Beschichtungsmaterials nach der Vernetzung im ursprünglichen Lösungsmittel gemessen. Die vernetzte Nylonbeschichtung wird in dem Lösungsmittel unlöslich. Es wurden jedoch keine Daten darüber

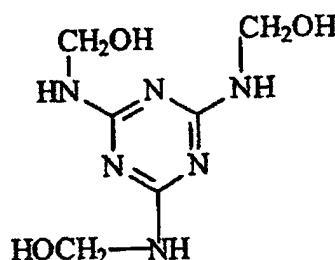
angegeben, wieviel Verbesserung beim Haftvermögen und der Ausfransfestigkeit erzielt wurde.

[0008] In einem Prospekt mit dem Titel "High Solids Amino Crosslinking Agents" (Amino-Vernetzungsmittel mit hohem Feststoffanteil) (September 1994), der von Cytek erhältlich ist, werden verschiedene Typen und Reaktivitäten von aus Formaldehyd abgeleiteten Vernetzungsmitteln offenbart. Zum Beispiel weist Cymel® 325, das in einigen weiter unten beschriebenen Beispielen verwendet wird, 1,0 Gew.-% freies Formaldehyd auf. Andere Cymel®-Qualitäten können bis zu 3,5 Gew.-% freies Formaldehyd enthalten und sind bei der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung brauchbar. Diese und andere Vernetzungsmittel werden durch Reaktion von Amin-Funktionalitäten mit Formaldehyd hergestellt, die zum Austausch des Wasserstoffs an der Amin-Funktionalität durch eine Hydroxymethylgruppe führt. Die Hydroxymethyl-Funktion wird mit einem Alkohol zur Reaktion gebracht, um die Hydroxy-Funktion in eine Alkoxy-Funktion umzuwandeln. In Abhängigkeit vom Reaktionsgrad sind viele Klassen dieser Vernetzungsmittel möglich. Zum Beispiel gibt es im Handel erhältliche Typen bei Melamin-Formaldehyd-Vernetzungsharzen. Ein Teilreaktion der Amino-Funktionalitäten in Melamin (nachstehende Struktur 1)



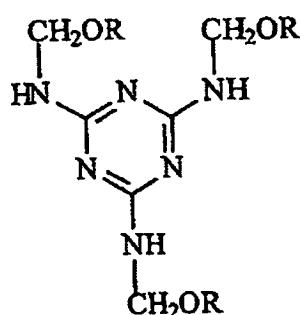
Struktur 1

führt zu der Struktur 2,



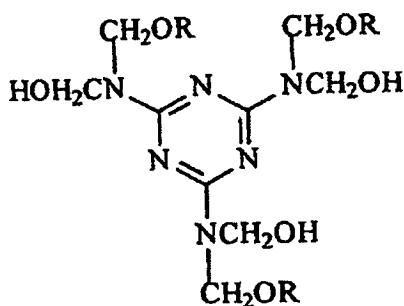
Struktur 2

wo nur einige von den Wasserstoffatomen durch die Hydroxymethylgruppen substituiert worden sind. Eine Alkylierungsreaktion der Struktur 2 mit einem Alkohol führt zur Umwandlung der Hydroxygruppe in eine Alkoxygruppe, wie in Struktur 3 dargestellt.



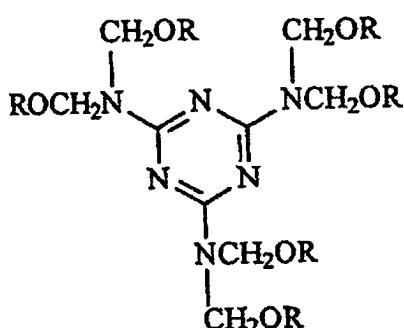
Struktur 3

[0009] Melamin-Formaldehyd-Harze, die den Funktionalitätstyp wie in Struktur 3 enthalten, werden als Harze mit hohem Imingehalt klassifiziert. Reaktion mit vollständigem Austausch von Melamin durch Formaldehyd und anschließende Teilalkylierung führt zu Struktur 4.



Struktur 4

[0010] Wieder werden Harze, die diesen Funktionalitätstyp enthalten, als teilweise alkyliert eingeteilt. Wenn man die Reaktion mit Alkohol zum Abschluß gelangen läßt, erhält man das voll alkylierte Derivat (Struktur 5).



Struktur 5

[0011] Der Fachmann wird leicht erkennen, daß unterschiedliche Funktionalitätsklassen (z. B. Amino- oder Alkoxygruppen) in das Molekùl eingebaut werden können. Jede Klasse ist chemisch verschieden und weist unterschiedliche Eigenschaften und Reaktivitäten auf. Die voll alkylierten Harze, wie z. B. Cymel® 1135, erfordern zur Einleitung ihrer Reaktion eine Katalyse durch starke Säuren.

[0012] Es gibt einen seit langer Zeit bestehenden Bedarf für ein Verfahren des Gesamthaftvermögens von Nylonbeschichtungen auf Nylon- und Polyestersubstraten. Verbesserungen dieses Haftvermögens werden bessere ästhetische Qualitäten für den erzeugten Artikel fördern und außerdem einen wirtschaftlichen Vorteil bieten, da weniger Material als dem vorgesehenen Endprodukt nicht entsprechend verworfen wird.

[0013] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Entwicklung eines Verarbeitungsverfahrens und von Beschichtungslösungen, um das Haftvermögen von Nylonbeschichtungen auf Nylonverbindungen, Polyester und deren Gemischen zu verbessern. Diese Entwicklung gilt nicht nur für Fäden, sondern allgemein für beliebige Substrate, wo dieses Haftvermögen wünschenswert ist. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, solche Verfahren und Lösungen bereitzustellen, die leicht anpassungsfähig und für verschiedene Anwendungen einsetzbar sind, zu denen Monofilamente, Multifilamente, Folien, Röhren, Formteile und der gleichen gehören. Ein Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Haltbarkeit der Klebeverbindung selbst, die sie für extreme Anwendungen geeignet macht, in denen das Material extensiv verarbeitet und manipuliert wird. Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, daß das Verfahren verschiedene Lösungsmittel nutzen kann. Diese und weitere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden bei Durchsicht der nachstehenden Beschreibungen der Erfindung besser verständlich werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0014] Hierin werden Beschichtungslösungen zur Förderung des Haftvermögens von Polyamiden auf Substraten aus Polyamiden, Polyester oder deren Gemischen offenbart. Diese Lösungen weisen auf:

- a) Polyamid mit einer Löslichkeit von mindestens 0,5 Gew.-% in organischen Lösungsmitteln, die unter Alkoholen, Phenolen, Cresolen oder Gemischen daraus ausgewählt sind, und
 - b) 1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyamids, iminogruppenreiche, teilweise alkylierte oder nicht alkylierte Formaldehydharze, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Melamin-Formaldehyd, Glycoluril-Formaldehyd, Benzoquanamin-Formaldehyd und Gemischen daraus besteht.

[0015] Wahlweise können 0–20 Gew.-% eines Katalysators zugesetzt werden, bezogen auf das Gewicht des Formaldehydharzes. Außerdem können voll alkylierte Melamin-Formaldehyd-, Glycoluril-Formaldehyd- oder Benzoguanidin-Formaldehyd-Harze zugesetzt werden. Die Harze (b) funktionieren als Haftvermittler. Die Harze (b) werden vorzugsweise in Anteilen im Bereich von 1–40 Gew.-% (besonders bevorzugt 1–20 Gew.-%) beigemengt, bezogen auf das Gewicht des Polyamids.

[0016] Hierin werden ferner Verfahren zum Beschichten dieser Substrate mit den erfindungsgemäßen Beschichtungslösungen offenbart. Solche Verfahren können von Fachleuten leicht eingeschätzt werden. Siehe zum Beispiel die hierin beschriebenen Fadenbeschichtungsverfahren.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0017] Nylonverbindungen, die sich für Zwecke der vorliegenden Erfindung eignen, sind Polyamide, die von einem Lactam abgeleitet sind, das 6–12 Kohlenstoffatome enthält, Polyamide, die von Diaminen mit 2–12 Kohlenstoffatomen und zweiwertigen Säuren mit 6–12 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, Polyamide, die von Polypropylenglycoldiamin oder Polyethylenglycoldiamin und zweiwertigen Säuren mit 6–12 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, und Mischpolymere der oben erwähnten Polyamide, unter dem Vorbehalt, daß diese Polyamide eine Löslichkeit von mindestens 0,5 Gew.-% in Alkoholen, Phenolen, Cresolen oder Gemischen dieser Lösungsmittel aufweisen müssen. Vorzugsweise ist das als Beschichtungsmaterial geeignete Polyamid ein Multipolymerisat, wie z. B. 6/66-Copolymer oder 6/66/X wobei X ein von Lactam mit 7–12 Kohlenstoffatomen abgeleitetes Polyamid oder ein von Diaminen mit 2–12 Kohlenstoffatomen und zweiwertigen Säuren mit 6–12 Kohlenstoffatomen abgeleitetes Polyamid ist.

[0018] Geeignete Lösungsmittel für die vorliegende Erfindung sind Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, Furfurylalkohol, Benzylalkohol, Phenole und m-Cresole oder Kombinationen dieser Lösungsmittel. Das gewählte Lösungsmittel oder die gewählte Lösungsmittelkombination kann auch Wasser enthalten. Außerdem können chlorierte Lösungsmittel als Verdünnungsmittel zugesetzt werden. Die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels wird außerdem von verschiedenen Faktoren abhängen, wie der Fachmann einsehen wird, beispielsweise von der Geometrie des Substrats, der Dicke des Artikels und dergleichen.

[0019] Beispiele von Polyamiden, die sich hierin als Substrate für Monofilamente, Multifilamente, Folien oder Röhren eignen, sind diejenigen, die von Diaminen mit 4–12 Kohlenstoffatomen und zweiwertigen Säuren mit 6–12 Kohlenstoffatomen, Lactamen mit 6–12 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, und Mischpolymerisate der oben erwähnten Monomere. Beispiele von Polyester, die sich für Monofilamente, Multifilamente, Folien oder Röhren eignen, sind Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat und deren Copolymer. Der Fachmann erkennt, daß Haftvermögen und Kompatibilität zwischen Polymeren vorteilhaft sind, wenn die zwei Polymere von der gleichen Klasse oder dem gleichen Typ sind, d. h. polare Polymere werden gewöhnlich ein besseres Haftvermögen an anderen polaren Polymeren aufweisen. So haftet Nylon schon an sich besser an anderen Nylonverbindungen als an Polyester.

[0020] Die für die vorliegende Erfindung geeigneten Melamin-Formaldehyd-Harze sind diejenigen, die Imino- und Hydroxymethylkomponenten enthalten, wie z. B. Cymel® 325, 1158, 385, 1172 und 1123. Dies sind handelsübliche Materialqualitäten, beziehbar von Cytek Industries, Inc. Die Melamin-Formaldehyd-Harze werden, mit oder ohne den Katalysator, vorzugsweise der Nylon-Multipolymerisatlösung zugesetzt und als eine einzige Lösung auf das Substrat aufgebracht. Jedoch können mit vergleichbarer Effektivität die Melamin-Formaldehyd-Harze mit oder ohne den Katalysator als Vorbeschichtung auf das Substrat aufgebracht werden.

[0021] Geeignete Katalysatoren sind anorganische Säuren wie z. B. Phosphorsäure, organische Säuren wie z. B. p-Toluolsulfonsäure, Essigsäure, Oxalsäure und Phthalsäure.

[0022] Andere Materialien als Faden, wie z. B. Monofilamente, Röhren, Gewebe, Folien und andere Strangpreß- oder Formteile könnten in vielen Fällen auch mit Nylon-Polymer beschichtet werden, um Oberflächeneigenschaften zu verbessern. Zu diesen Eigenschaften gehören zum Beispiel Abriebfestigkeit, Sperreigenschaften oder die Modifikation der Oberfläche eines Polymers, wie z. B. Polyester, um die Oberfläche für einen späteren Arbeitsgang stärker polar zu machen, wo die modifizierte Oberfläche zugänglicher sein kann.

[0023] Hierin werden auch Artikel offenbart und beansprucht, auf welche die vorliegenden Beschichtungslösungen aufgebracht worden sind. Zunächst wird ein beschichteter Artikel bereitgestellt, der ein Substrat aus Polyamiden, Polyester oder Gemischen davon aufweist. Dann wird eine Beschichtungslösung darauf aufgebracht, um ein vorbeschichtetes Substrat zu bilden. Die Beschichtungslösung weist mindestens 0,5 Gew.-%

iminogruppenreiche, teilweise alkylierte oder nicht alkylierte Formaldehydharze auf, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Melamin-Formaldehyd, Glycoluril-Formaldehyd, Benzoguanidin-Formaldehyd und deren Gemischen besteht. Schließlich wird ein Polyamid mit einer Löslichkeit von mindestens 0,5 Gew.-% in ausgewählten organischen Lösungsmitteln auf das vorbeschichtete Substrat aufgebracht.

[0024] Die Erfindung wird beim Durchlesen der folgenden Beispiele besser verständlich und einschätzbar werden.

BEISPIELE

FADENBESCHICHTUNGSVERFAHREN

[0025] Die Fadenbeschichtung wurde in einer Laborbeschichtungseinheit ähnlich derjenigen durchgeführt, die in dem DuPont-Prospekt zu Elvamide® (Oktober 1977) und dem "Nylon Plastics Handbook" beschrieben wird, die beide weiter oben zitiert wurden. Die Trocknungs- und Schmelzabschnitte werden mit heißem Stickstoff erhitzt, der durch elektrische Röhrenheizelemente geleitet wird, die mit Reglern ausgestattet sind, um eine unabhängige Temperaturregelung der zwei Abschnitte zu ermöglichen. In einem typischen Beschichtungsversuch wird der Faden zwischen Mull durchgeleitet, der durch kontinuierliches Auftröpfen der Beschichtungslösung auf den Mull aus einem Tropftrichter mit der Beschichtungslösung gesättigt wird. Die Verweilzeit des Fadens in dem Trocknungsabschnitt beträgt sechs Sekunden, und gleichfalls sechs Sekunden in dem Schmelzabschnitt. Die Verweilzeit wird durch die Wickelgeschwindigkeit des Wickelmotors gesteuert. Um eine Basis für genaue Vergleiche zu bieten, wurden die spezifizierten Fäden immer von der gleichen Spule bzw. Fadenrolle ausgewählt.

ABRIEBFESTIGKEIT UND ZWISCHENLAGENHAFTUNG

[0026] Nach dem Beschichten wird der Faden vor dem Test sechs Tage in einer Kammer mit 50% relativer Feuchtigkeit (RH) konditioniert. Ein Ende des Fadens wird an einem hin- und hergehenden Arm befestigt, der durch einen Elektromotor (mit einer Geschwindigkeit von 44 Zyklen/Minute) angetrieben wird, und das andere Ende wird an einem Gewicht von 230,0 g befestigt (so daß der Faden an dem Nylon 66-Monofilament reibt). Der Faden hängt über einem Nylon 66-Monofilament mit einem Durchmesser von 0,635 mm bis 0,762 mm (0,025 Zoll bis 0,030 Zoll). Es ist ein Zähler angebracht, der die Anzahl der Zyklen aufzeichnet. Während des Tests wird das Aussehen des Fadens durch ein 50x-Vergrößerungsglas visuell beobachtet. Der Punkt, wo die Beschichtung abgerieben ist, wird als Anzahl von Zyklen beobachtet. Eine erhöhte Zyklenzahl spiegelt erhöhte Abriebfestigkeit wider.

[0027] Die Zwischenlagenhaftung der Proben wird durch Zwirnen des beschichteten Fadens entgegengesetzt zur ursprünglichen Zwirnungsrichtung qualitativ verglichen. Ein qualitatives Einstufungssystem von 0 bis 3 wurde benutzt. Null bedeutet, daß sich die Lagen vollständig voneinander trennen; 1 bedeutet, daß sich die Lagen trennen, aber ein Teil der Lagen noch aneinanderhaftet; 2 bedeutet, daß sich die Lagen nur zu einem geringen Teil voneinander trennen; und 3 bedeutet, daß keine sichtbare Trennung der Lagen erfolgt. In nahe beieinander liegenden Fällen wurden Abstufungen in Einheiten von 0,5 verwendet (z. B. "1,5" und "2,5").

BEISPIELE 1 UND 2

[0028] Eine Lösung von 11,0 Gew.-% Elvamide® 8061 wurde hergestellt, indem Elvamide® 8061 und Methanol in einem Kolben erhitzt wurden, der mit einem Magnetrührer und einem Kondensator ausgestattet war. Die erforderliche Menge der Lösung ist von der zu beschichtenden Fadenmenge abhängig. In einem typischen Versuch wird eine 100-Gramm-Lösung durch Erhitzen von 11,0 Gramm Elvamide® 8061 und 89,0 Gramm Methanol hergestellt.

[0029] Ein dreifacher Nylonzwirn von 210 Denier (den) wurde, wie oben beschrieben, mit einer Verweilzeit von 6 Sekunden im Trocknungsabschnitt und von 6 Sekunden im Schmelzabschnitt beschichtet. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle dargestellt.

Beispiel	Trocknungstemp., °C	Schmelztemp., °C	Gew.-% Beschichtung	Zyklen bis zum Abrieb	Zwischenlagenhaftung
Vergleichsbeispiel 1	80	120	4,5	24	3
Vergleichsbeispiel 2	120	170	4,7	53	3

BEISPIELE 3 UND 4

[0030] Eine Methanolösung, die 11,0 Gew.-% Elvamide® 8061, 2,0 Gew.-% Cymel® 1135 und 0,2 Gew.-% p-Toluolsulfonsäure enthielt, wurde wie in Beispiel 1 hergestellt. Diese Lösung wurde verwendet, um einen dreifachen Nylonzwirn von 210 den ebenso wie in Beispiel 1 zu beschichten. Dieses Beispiel entspricht US-Patent Nr. 4992515 mit Verwendung eines voll alkylierten Melamin-Formaldehyd-Vernetzungsmittels und eines stark sauren Katalysators.

Beispiel	Gew.-% Cymel® 1135	Gew.-% p-Toluolsulfonsäure	Trocknungstemp., °C	Schmelztemp., °C	Gew.-% Beschichtung	Zyklen bis zum Abrieb	Zwischenlagenhaftung
Vergleichsbeispiel 3	2% Cymel® 1135	0,2	80	120	3,7	32	2
Vergleichsbeispiel 4	2% Cymel® 1135	0,2	120	170	4,1	> 200	1

[0031] Die Ergebnisse zeigen, daß bei der niedrigeren Schmelztemperatur (Beispiel 3) die Abriebfestigkeit sich nicht wesentlich von der bei Elvamide® 8061 allein unterscheidet (Beispiel 1). Die Abriebfestigkeit bei der höheren Schmelztemperatur (Beispiel 4) war erheblich verbessert, aber die Zwischenlagenhaftung war sehr schlecht.

BEISPIELE 5 BIS 16

[0032] Beschichtungslösungen wurden ebenso wie in den vorherigen Beispielen mit einer Konzentration von 11,0 Gew.-% Elvamide® 8061 in Kombination mit verschiedenen Cymel®-Vernetzungsmitteln hergestellt. Diese Lösungen wurden verwendet, um einen dreifachen Nylonzwirn von 210 den ebenso wie in Beispiel 1 zu beschichten.

Beispiel	Gew.-% Cymel®	Gew.-% Toluolsulfinsäure	Trocknungstemp., °C	Schmelztemp., °C	Gew.-% Beschichtung	Zyklen bis zum Abrieb	Zwischenlagenhaftung
Vergleichsbeispiel 5	2% Cymel® 303	0,2	80	120	3,4	53	2,5
Vergleichsbeispiel 6	2% Cymel® 303	0,2	120	170	4,4	> 200	0,5
7	2% Cymel® 325	0,2	80	120	4,1	20	3
8	2% Cymel® 325	0,2	120	170	5,6	> 200	2
9	2% Cymel® 325	0	80	120	2,9	148	3
10	2% Cymel® 325	0	120	170	4,9	75	3
11	2% Cymel® 385	0,2	80	120	3,4	28	3
12	2% Cymel® 385	0,2	120	170	4,4	> 200	1,5
13	2% Cymel® 385	0	80	120	4,4	42	3
14	2% Cymel® 385	0	120	170	4,7	45	3
15	2% 1/1 Cymel® 303/325	0	80	120	4	74	3
16	2% 1/1 Cymel® 303/325	0	120	170	1,2	150	3

[0033] Die Vergleichsbeispiele 5 und 6 veranschaulichen die Verwendung eines weiteren Melamin-Formaldehyd-Harzes gemäß US-Patent Nr. 4992515. Bei der niedrigeren Schmelztemperatur (Vergleichsbeispiel 5) war die Abriebfestigkeit etwas besser als bei Elvamide® 8061 allein (Vergleichsbeispiel 1), und die Zwischenlagenhaftung war gut. Bei der höheren Schmelztemperatur war zwar die Abriebfestigkeit verbessert, jedoch die Zwischenlagenhaftung war schlecht (Vergleichsbeispiel 6). Andererseits lieferte die Verwendung sowohl von Cymel® 325, einem iminogruppenreichen Vernetzungsmittel (Beispiele 7 bis 10) als auch von Cymel® 385, einem teilweise alkylierten Vernetzungsmittel (Beispiele 11 bis 14) und von Gemischen mit voll alkyliertem Cymel® 303 (Beispiele 15 und 16) sowohl gute Abriebfestigkeit als auch gute Zwischenlagenhaftung.

BEISPIELE 17 BIS 36

[0034] Beschichtungslösungen wurden ebenso wie in den vorherigen Beispielen mit einer Konzentration von 11,0 Gew.-% Elvamide® 8061 in Kombination mit verschiedenen Cymel®-Vernetzungsmitteln hergestellt. Diese Lösungen wurden dann verwendet, um dreifachen Polyethylenterephthalat-Zwirn von 220 den ebenso wie in Vergleichsbeispiel 1 zu beschichten.

Beispiel	Gew.-% Cymel®	Gew.-% Katalysator	Trocknungstemp., °C	Schmelztemp., °C	Gew.-% Beschichtung	Zyklen bis zum Abrieb	Zwischenlagenhaftung
Vergleichsbeispiel 17	0	0	80	120	3,2	14	2
Vergleichsbeispiel 18	0	0	120	170	0,6	14	2
Vergleichsbeispiel 19	1,1% Cymel® 1135	0,11% PTSA	80	120	3,2	23	2

Ver-gleichs-beispiel 20	1,1% Cymel® 1135	0,11% PTSA	120	170	1,9	9	2
Ver-gleichs-beispiel 21	1,1% Cymel® 303	0,11% PTSA	80	120	1,9	25	1,5
Ver-gleichs-beispiel 22	1,1% Cymel® 303	0,11% PTSA	120	170	2,9	8	2
23	1,1% Cymel® 325	0,11% PTSA	80	120	2,8	40	2
24	1,1% Cymel® 325	0,11% PTSA	120	170	0,4	14	2,5
25	1,1% Cymel® 325	0,11% Essigsäure	80	120	4,6	55	2
26	1,1% Cymel® 325	0,11% Essigsäure	120	170	2,5	46	2
27	0,5% Cymel® 325	0	80	120	4,6	37	2,5
28	0,5% Cymel® 325	0	120	170	0,2	48	2,5
29	1,0% Cymel® 325	0	80	120	2,2	47	2,5
30	1,0% Cymel® 325	0	120	170	0,9	57	2
31	4,0% Cymel® 325	0	80	120	6,4	> 200	2
32	4,0% Cymel® 325	0	120	170	2,9	109	2,5
33	2,2% Cymel® 1158	0	80	120	5	44	2,5
34	2,2% Cymel® 1158	0	120	170	2,23	44	2,5
35	2,2% Cymel® 1158	0,022% PTSA	80	120	4,6	66	2,5
36	2,2% Cymel® 1158	0,022% PTSA	120	170	1,9	39	2

PTSA = p-Toluolsulfonsäure

AcACID = Essigsäure

[0035] Die Vergleichsbeispiele 17 und 18 mit Elvamide® 8061 allein ergaben eine Abriebfestigkeit von nur 14, die viel niedriger ist als die mit dem Nylonfaden der Vergleichsbeispiele 1 und 2 erhaltenen Werte. Diese Differenz in der Abriebfestigkeit veranschaulicht das von Natur aus niedrige Haftvermögen zwischen ungleichartigen Polymeren, wie z. B. Nylon und Polyester. Die Zwischenlagenhaftung ist noch ziemlich gut. Die Verwendung eines voll alkylierten Melamin-Formaldehyd-Vernetzungsmittels wie z. B. Cymel® 1135 oder 303, und eines p-Toluolsulfonsäure-Katalysators, wie in US-Patent Nr. 4992515 beschrieben, führte nicht zu einer wesentlichen Verbesserung der Abriebfestigkeit (Vergleichsbeispiele 19 bis 22). Andererseits ergab die Verwendung von iminogruppenreichen Melamin-Formaldehyd-Vernetzungsmitteln, wie z. B. Cymel® 325 und 1158, eine wesentliche Verbesserung sowohl der Abriebfestigkeit als auch der Zwischenlagenhaftung.

BEISPIELE 37 BIS 40

[0036] Ein dreifacher Polyethylenterephthalat-Zwirn von 220 den wurde mit einer Lösung von 6,0 Gew.-% Cymel® 350 und 1,0 Gew.-% p-Toluolsulfonsäure-Katalysator in Methanol unter Anwendung einer Verweilzeit von 6 Sekunden bei 80°C im Trocknungsabschnitt und von 6 Sekunden bei 170°C im Schmelzabschnitt vorbeschichtet. Der vorbeschichtete Faden wird dann ebenso wie in Beispiel 1 mit einer Lösung von 11,0 Gew.-% Elvamide® 8061 in Methanol ohne zusätzlichen Katalysator (Beispiele 37 und 38) und mit einer Lösung von 11,0 Gew.-% Elvamide® 8061 und 1,0 Gew.-% p-Toluolsulfonsäure-Katalysator in Methanol beschichtet (Beispiele 39 und 40).

Beispiel	Gew.-% p-Toluolsulfonsäure	Trocknungstemp., °C	Schmelztemp., °C	Gew.-% Beschichtung	Zyklen bis zum Abrieb	Zwischenlagenhaftung
37	0	80	120	5,5	41	2,5
38	0	120	170	4,3	über 80	2,5
39	1,0	80	120	6,9	54	2
40	1,0	120	170	3,4	über 100	2,5

[0037] Die Ergebnisse zeigen, daß die Vorbeschichtung des Polyesterfadens mit dem Cymel® 350, einem voll alkylierten Harz, eine sehr gute Abriebfestigkeit und Zwischenlagenhaftung lieferte, im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen 19 bis 22. Es zeigte sich, daß die Gegenwart eines Katalysators bei der späteren Beschichtung mit dem Elvamide® 8061 keine wesentlichen schädlichen oder nützlichen Auswirkungen hatte.

Patentansprüche

1. Beschichtungslösungen, die in geeigneter Weise auf Substraten aus Polyamiden, Polyester und Gemischen davon haften, wobei die Lösungen aufweisen:
 - a) Polyamid mit einer Löslichkeit von mindestens 0,5 Gew.-% in organischen Lösungsmitteln, die unter Alkoholen, Phenolen, Cresolen oder Gemischen daraus ausgewählt sind, und
 - b) 1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyamids, iminogruppenreiche, teilweise alkylierte oder nicht alkylierte Formaldehydharze, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Melamin-Formaldehyd, Glycoluril-Formaldehyd, Benzoguanamin-Formaldehyd und Gemischen daraus besteht.
2. Beschichtungslösungen nach Anspruch 1, die ferner bis zu 20 Gew.-% eines Katalysators aufweisen, bezogen auf das Gewicht des Formaldehydharzes.
3. Beschichtungslösungen nach Anspruch 2, wobei der Katalysator eine anorganische Säure ist.
4. Beschichtungslösungen nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Methanol, Ethanol 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, Furfurylalkohol, Benzylalkohol, Phenol, m-Cresol und Gemischen daraus besteht.
5. Beschichtungslösungen nach Anspruch 1, wobei die Harze (b) in einem Anteil von 1–40 Gew.-% anwendend sind, bezogen auf das Gewicht des Polyamids.
6. Beschichtungslösungen nach Anspruch 1, wobei die Harze (b) in einem Anteil von 1–20 Gew.-% anwendend sind, bezogen auf das Gewicht des Polyamids.
7. Beschichtungslösungen nach Anspruch 1, wobei jedes der Harze (b) iminogruppenreich oder teilweise alkyliert ist.
8. Formstrukturen aus Nylon oder Polyester, auf welche die Beschichtungslösungen gemäß Anspruch 1 aufgebracht worden sind.
9. Beschichteter Gegenstand, der aufweist: (I) ein Substrat aus Polyamiden, Polyestern oder Gemischen daraus, (II) eine zur Bildung eines vorbeschichteten Substrats darauf aufgebrachte Beschichtungslösung, wobei die Beschichtungslösung mindestens 0,5 Gew.-% iminogruppenreiche, teilweise alkylierte oder nicht alkylierte Formaldehydharze aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Melamin-Formaldehyd, Glycoluril-Formaldehyd, Benzoguanamin-Formaldehyd und Gemischen daraus besteht, und (III) ein Polyamid mit ei-

ner Löslichkeit von mindestens 0,5 Gew.-% in ausgewählten organischen Lösungsmitteln, das auf das vorbeschichtete Substrat aufgebracht wird.

10. Beschichteter Gegenstand nach Anspruch 9, wobei die Beschichtungslösung (II) ferner bis zu 20 Gew.-% eines Katalysators aufweist, bezogen auf das Gewicht des Formaldehydharzes.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen