

 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **90106889.0**

 Int. Cl.⁵: **D06M 15/59**

 Anmeldetag: **10.04.90**

 Priorität: **14.04.89 DE 3912523**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.10.90 Patentblatt 90/42

 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

Anmelder: **E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY**
1007 Market Street
Wilmington Delaware 19898(US)

 Erfinder: **Wichelhaus, Jürgen, Dr.**
Egenstrasse 60
D-5600 Wuppertal(DE)
 Erfinder: **Rebouillat, Serge, Dr.**
Airans. Farges
F-01550 Collonges. Fort L'Ecluse(FR)
 Erfinder: **Andres, Johannes**
Bonner Strasse 14
D-4000 Düsseldorf(DE)
 Erfinder: **Gruber, Werner, Dr.**
Franz-Karl-Kremer-Strasse 7
D-4052 Korschenbroich 1(DE)

 Vertreter: **von Kreisler, Alek, Dipl.-Chem. et al**
Patentanwälte Von Kreisler-Selting-Werner
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
D-5000 Köln 1(DE)

 **Verwendung von Harzlösungen oder Dispersionen von Harzen zur Oberflächenbehandlung von Polymerfasern.**

EP 0 392 476 A2

 Die Verarbeitbarkeit von Polymerfasern, insbesondere Aramid-Fasern, sollte verbessert werden. Dies gelang durch die Verwendung von Harzlösungen oder Dispersionen von Harzen in einem organischen Lösungsmittel enthaltend

- 0,2 - 20 Gew.-% mindestens eines Polyamidharzes auf Basis von langkettigen verzweigten Dicarbonsäuren, welches endständig Carbonsäure- und/oder Aminogruppen aufweist,

- 0,02 - 10 Gew.-% ein damit verträgliches Carbonsäureund/oder Carbonsäureanhydridgruppen sowie Carbonsäureester enthaltendes Copolymer,

- 0 - 5 Gew.-% weiterer Hilfsstoffe sowie

- ad 100 Gew.-% organische Lösungsmittel

zur Oberflächenbehandlung von Polymerfasern.

Verwendung von Harzlösungen oder Dispersionen von Harzen zur Oberflächenbehandlung von Polymerfasern

Die Erfindung schlägt die Verwendung von Lösungen, die Polyamidharze einerseits und Säuregruppentragende Polymere andererseits enthalten, zur Beschichtung von Polymerfasern vor der Endverarbeitung vor.

Dabei werden im Sinne der Erfindung unter Fasern sowohl Endlosfasern als auch Faserschnitte, Faserverbunde, Garne, Pulpe- und dergleichen, als auch textile Flächegebinde, seien sie gewoben, gestrickt, gewirkt oder in anderer Weise, so beispielsweise als Non-wovens verbunden, verstanden.

Es ist bekannt, Kunststoffe mit organischen oder anorganischen Fasern zu verstärken, um bessere Materialeigenschaften zu erhalten. Die Reißfestigkeit solcher Verbundwerkstoffe oder andere mechanische Eigenschaften erhöhen sich dabei um den Betrag, der von den eingebauten Fasern herrührt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß das volle Leistungsvermögen der Fasern in vielen Fällen nicht ausgenutzt werden kann, da beim Zerreißvorgang an der Grenzfläche der Faser zur Matrix Bruch auftritt, und die Fasern sozusagen aus der Matrix herausgezogen werden. Derartige Phänomene werden insbesondere bei sehr reißfesten Fasern, beispielsweise Aramid-Fasern beobachtet.

Um dies zu verhindern, werden in der Technik Fasern mit Oberflächenbehandlungsmitteln, beispielsweise Epoxidharz-Zubereitungen oder auch mit anderen Harzen überzogen. Dies wird beispielsweise in US 4,557,967 und US 4,652,488 beschrieben. Für viele technische Anwendungen sind jedoch die damit verbundenen Verbesserungen der Haftfähigkeit der Fasern in der Matrix noch nicht ausreichend. Darüber hinaus führt die Behandlung der Fasern mit Epoxiden teilweise zu einer Versprödung, so daß die so behandelten Fasern bei nachfolgenden textilen Bearbeitungsschritten, wie dem Stricken oder Weben, brechen oder aufspießen können; weiterhin wird die Wasseraufnahme durch die Faser erhöht.

Bekannt sind weiterhin Polyamidharze auf Basis Dimerfettsäure und die Abmischung derartiger Harze mit Carbonsäuregruppen tragenden Copolymeren. So beschreibt die deutsche Offenlegungsschrift 35 04 804 einen Schmelzklebstoff aus Polyamiden auf Basis von dimerisierten Fettsäuren, aliphatischen Aminen und modifizierenden Zusätzen einerseits sowie Copolymere des Ethylens andererseits, wobei zusätzlich 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmischung, eines Copolymeren aus Ethylen, dem inneren Anhydrid einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure und gegebenenfalls (Meth)-acrylsäureestern und/oder Vinylestern enthalten sind. Die Copolymere bestehen vorzugsweise aus 50 bis 90 Gew.-% Ethylen, 5 bis 30 Gew.-% (Meth)acrylsäureester von aliphatischen linearen oder verzweigten primären C₁-C₁₈-Alkoholen und 2 bis 30 Gew.-% des inneren Anhydrids einer polymerisierbaren Carbonsäure.

Die in dieser Offenlegungsschrift beschriebenen Harzmischungen werden als Schmelzkleber eingesetzt, wenngleich erwähnt ist, daß die Stoffe auch aus Lösung aufgetragen werden können. Ein Hinweis, daß derartige Lösungen sich mit Vorteil zur Oberflächenbehandlung von Polymerfasern eignen, findet sich jedoch nicht.

In der industriellen Praxis ist es wünschenswert, Oberflächenbehandlungsmittel für Polymerfasern, insbesondere Aramid-Fasern, zur Verfügung zu haben, die verbesserte Flexibilitätseigenschaften und bessere Gleiteigenschaften der Fasern bei und nach Verarbeitung bedingen und die demzufolge die Faser-Faser-Reibung, das Entstehen von Ablagerungen während der Verarbeitung, bei einigen Anwendungen auch die Wasseraufnahme der Fasern verbessern.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, beschichtete Polyamidfasern, insbesondere aromatische Polyamidfasern (Aramidfasern), bereitzustellen, die bessere Verarbeitbarkeit bei Strick- und Webevorgänge, verbunden mit höherer Resistenz gegen Materialermüdung, aufweisen. Weiterhin sollen die Faserverbunde weniger Wasser aufnehmen können. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine mit einem Oberflächenbehandlungsmittel beschichtete aromatische Polyamidfaser bereitzustellen, die für die meisten bekannten Anwendungen ohne zusätzliche Behandlungsschritte eingesetzt werden kann. Insbesondere ist es Aufgabe der Erfindung, die Verwendung einer Harzlösung zur Oberflächenbehandlung von Polymerfasern vorzuschlagen, die zu derartigen günstigen Ergebnissen führt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein beschichtetes faserförmiges Polyamidmaterial, insbesondere ein beschichtetes faserförmiges aromatisches Polyamidmaterial bereitzustellen, das eine verbesserte Binefähigkeit zu anderen Substraten, wie beispielsweise Gummi, aufweist, dabei befriedigende textile Verarbeitbarkeit zeigt, sowie ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegen Materialermüdung. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung derartiger faserförmiger Polyamide herzustellen, bei denen die Beschichtung mit dem Oberflächenbehandlungsmittel auf der noch nie getrockneten Faser (on line) oder auf der getrockneten Faser (off line) stattfinden kann.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Harzlösungen oder Dispersionen von Harzen

in einem organischen Lösungsmittel enthaltend

- 0,2 - 20 Gew.-% mindestens eines Polyamidharzes auf Basis von langkettigen verzweigten Dicarbonsäuren, welches endständig Carbonsäure- und/oder Aminogruppen aufweist,

- 0,02 - 10 Gew.-% ein damit verträgliches Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydridgruppen sowie

5 Carbonsäureester enthaltendes Copolymer,

- 0 - 5 Gew.-% weiterer Hilfsstoffe sowie

- ad 100 Gew.-% organische Lösungsmittel

zur Oberflächenbehandlung von Polymerfasern.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Harzlösungen enthalten als einen der beiden Hauptbestandteile ein
10 Polyamidharz auf Basis von langkettigen verzweigten Dicarbonsäuren, insbesondere auf Basis von Dimerfettsäure. Derartige Polyamidharze werden nach bekannten Verfahren durch Kondensation von mehrfunktionellen Dicarbonsäuren mit mehrfunktionellen Aminoverbindungen, gewünschtenfalls im Beisein von Amino-
carbonsäuren oder von Monocarbonsäuren, gewonnen. Bevorzugt sind Polyamidharze, bei denen die
15 Dimerfettsäure einen substantiellen Anteil, d.h. mehr als ein Drittel der gesamten Säurekomponenten ausmacht. Dabei wirken sich hohe Dimerfettsäureanteile günstig auf die Materialermüdungsfestigkeit aus. Unter Dimerfettsäure werden hier die handelsüblichen Dimerisierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren verstanden. Es sind dies Gemische, die Mono-, Di- und Tricarbonsäuren enthalten können, wobei der Dicarbonsäureanteil größer 80 Gew.-%, vorzugsweise größer 90 Gew.-% anzusetzen ist.

Besonders geeignet sind Dimerfettsäuren, die durch Dimerisierung von C₁₈-Fettsäuren gewonnen
20 worden sind und überwiegend 36 Kohlenstoffatome enthalten. Darüber hinaus können auch kürzerkettige oder längerkettige Dimerfettsäuren eingesetzt werden, soweit verfügbar.

Als weitere Säurekomponente können die erfindungsgemäßen Polyamidharze aliphatische Dicarbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen enthalten. Bevorzugt sind hier gesättigte Dicarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen, insbesondere lineare Dicarbonsäuren mit endständigen Carboxylgruppen. So sind insbesondere Adipinsäure, Heptandicarbonsäure, Octandicarbonsäure, Azelainsäure, Nonandicarbonsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure und/oder Brassylsäure sowie deren höhere Homologen geeignet.
25 Zur Auswahl der Art und Menge der Dicarbonsäuren gilt das Folgende:

Werden Polyamidharze mit niederem Schmelzpunkt gewünscht, so wird der Fachmann keine aliphatischen Dicarbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen oder nur geringe Mengen derartiger Säuren einsetzen.
30 Werden hohe Schmelzpunkte gefordert, so werden im Rahmen der vorgegebenen Molmenge größere Anteile an derartigen Dicarbonsäuren eingesetzt, und zwar insbesondere die kürzerkettigen, etwa Adipinsäure.

Als Aminkomponenten können die erfindungsgemäß eingesetzten Polyamidharze aliphatische, aromatische und/oder cyclische Diamine mit 2 bis 36 C-Atomen aus der Klasse der di-primären Diamine, der
35 sekundäre Aminogruppen enthaltenden Diamine mit Alkylsubstituenten mit nicht mehr als 25 C-Atomen am N-Atom und/oder der zur zweifachen Amidbildung befähigten heterocyclischen Diamine enthalten. Bevorzugt sind Diamine mit 2 bis 20 C-Atomen, insbesondere niedere gerad- oder verzweigt-kettige, aliphatische oder monocyclische, di-primäre Diamine bzw. monocyclische, heterocyclische Diamine. Die hier in Frage kommenden Diamine lassen sich in verschiedene Gruppen aufteilen. Von großer Bedeutung sind beispielsweise die di-primären aliphatischen Diamine mit endständigen Aminogruppen. Unter diesen sind Amine
40 bevorzugt, die in ihrem Kohlenstoffgerüst den vorgenannten Dicarbonsäuren einschließlich Dimerfettsäuren entsprechen, sie die kürzerkettigen Homologen derartiger Diamine. Wichtige Diamine im einzelnen sind daher Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin und deren Homologe sowie Dimerfettdiamin (herstellbar durch Umwandlung von Dimerfettsäuren in die Dinitrile und anschließende Hydrierung der
45 beiden Nitrilgruppen). Eine weitere Gruppe von Diaminen sind aromatische Diamine. Eingesetzt werden können aromatische Diamine, die sich von Benzol-, Toluol- oder anders substituierten Aromaten ableiten, zum Beispiel 2,6-Toluyldiamin, 4,4'-Diphenylmethandiamin und/oder Xylyldiamin. Weiter eingesetzt werden können die analogen Cyclohexanderivate.

Eine weitere Klasse von Diaminen, die in den erfindungsgemäßen Polyamidharzen eingesetzt werden
50 können, sind die Diamine, die eine oder zwei sekundäre Aminogruppen enthalten, die einen Alkylsubstituenten mit nicht mehr als 8 C-Atomen am N-Atom aufweisen. Derartige Diamine leiten sich von den zuvor benannten di-primären aliphatischen Diaminen ab und weisen am N-Atom einen kurzkettigen Alkylsubstituenten auf, insbesondere Methyl, Ethyl oder Propyl.

Eine weitere Gruppe von Diaminen, die in den erfindungsgemäßen Polyamidharzen eingesetzt werden
55 können, sind die zur zweifachen Amidbildung befähigten heterocyclischen Diamine. Dabei handelt es sich vorzugsweise um aliphatische Heterocyclen. Wichtigster Vertreter dieser Gruppe ist das Piperazin.

Als weiteren Bestandteil können die erfindungsgemäß eingesetzten Polyamidharze anteilsweise wenigstens einseitig N-alkylsubstituierte, zur zweifachen Amidbildung befähigte aliphatische Diamine mit 2 bis 10

C-Atomen und 10 bis 25 C-Atomen im geradkettigen oder verzweigten N-Alkylrest aufweisen. Der Grundkörper dieser Amine kann sich von den zuvor genannten aliphatischen di-primären Diaminen ableiten. Dabei ist der Grundkörper vorzugsweise unverzweigt, das heißt, es handelt sich insbesondere um Ethylendiamin, Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin oder deren höhere Homologe, die an mindestens einem der N-Atome einen Alkylrest mit 10 bis 25 C-Atomen aufweisen.

Der an mindestens einem der N-Atome befindliche Alkylrest enthält 10 bis 25 C-Atome, er kann linear, verzweigt oder cyclisch sein, wobei jedoch geradkettige Reste bevorzugt sind. Unter den geradkettigen Resten wiederum sind solche mit einer geraden Anzahl an C-Atomen bevorzugt. Die zur zweifachen Amidbildung befähigten, wenigstens einseitig N-alkylsubstituierten aliphatischen Diamine können als definierte Substanz eingesetzt werden. Es ist jedoch bevorzugt, hier Mischungen einzusetzen. So sind Produkte bevorzugt, deren N-Alkylrest Kettenlänge und Kettenlängenverteilung einer hydrierten Fettsäuremischung aufweist. Besonders bevorzugte N-alkylsubstituierte aliphatische Diamine weisen N-Alkylsubstituenten auf, deren Kettenlänge der einer hydrierten Talgfettsäure oder einer hydrierten Tallölfettsäure entspricht.

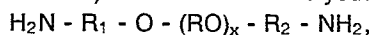
Als Alternative oder als weitere Aminkomponente können die erfindungsgemäß eingesetzten Polyamidharze Polyetherdiamine enthalten. Es sind dies Verbindungen mit zwei endständigen primären Aminogruppen und einer dazwischen befindlichen Polyetherkette von wenigstens einer Etherbindung in der Kette.

Als typische Vertreter der Polyetherdiamine sind Bis-(3-aminopropyl)-polyoxypropylene und Bis-(2-aminopropyl)-polytetrahydrofurane zu nennen, die ein zwischen etwa 500 und 5 000 liegendes Molekulargewicht haben. Die hier besonders erwähnten Vertreter sind wegen ihrer leichten Verfügbarkeit bevorzugt. Selbstverständlich sind auch aus polymeren, gegebenenfalls verzweigt-kettigen Butandiolen, Pentandiolen und Hexandiolen ausgebaute Polyether mit 2 endständigen Aminogruppen verwendbar. Auch könnten Mischether mit zwei endständigen Aminogruppen eingesetzt werden. Eingesetzt werden können auch nicht polymere Etherdiamine, d.h. solche, die nur eine oder nur wenige Ethergruppen enthalten.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyamidharze können darüber hinaus Aminocarbonsäuren enthalten. Bevorzugt sind hier Produkte mit einer endständigen Aminogruppe und einer endständigen Carboxylgruppe, verbunden durch eine unverzweigte Kohlenstoffkette mit 3 bis 13 C-Atomen. Darüber hinaus können Aminoalkohole neben oder anstelle der Diamine in den erfindungsgemäß eingesetzten Polyamidharzen zugegen sein.

Typische erfindungsgemäß eingesetzte Polyamidharze haben den folgenden Aufbau:

- a) 35 bis 49,5 mol-% dimere Fettsäure sowie
- b) 0,5 bis 15 mol-% monomere Fettsäure einer Kettenlänge von 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und
- c) 2 bis 35 mol-% Polyetherdiamine der allgemeinen Formel



in der x eine Zahl zwischen 8 und 80, vornehmlich zwischen 8 und 40, R_1 und R_2 gleiche oder verschiedene aliphatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste und R einen gegebenenfalls verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt sowie

d) 14 bis 48 mol-% aliphatische Diamine mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen im C-Gerüst, wobei die dimeren Fettsäuren bis zu 2/3 durch aliphatische Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen ersetzt werden können.

Andere bevorzugte Produkte zeigen die folgende Zusammensetzung:

- a) 25 - 50 mol-% Dimerfettsäuren
- b) 0 - 25 mol-% aliphatische Dicarbonsäuren mit 6 - 22 C-Atomen
- c) 25 - 45 mol-% aliphatische, aromatische und/oder cyclische Diamine mit 2 - 40 C-Atomen aus der Klasse der di-primären Diamine, der sekundäre Aminogruppen enthaltenden Diamine mit Alkylsubstituenten mit nicht mehr als 8 C-Atomen am N-Atom und/oder der zur zweifachen Amidbildung befähigten heterocyclischen Diamine.

d) 5 - 25 mol-% wenigstens einseitig N-Alkyl-substituierte, zur zweifachen Amidbildung befähigte aliphatische Diamine mit 2 - 10 C-Atomen und 10 - 25 C-Atomen zwischen den N-Atomen und 10 - 25 C-Atomen im geradkettig oder verzweigten N-Alkylrest oder auch

- a) 20 - 55 mol-% Dimerfettsäuren
- b) 0 - 25 mol-% aliphatische Dicarbonsäuren mit 6 - 22 C-Atomen
- c) 0 - 30 mol-% Aminocarbonsäuren und/oder deren Lactame mit 6 - 22 C-Atomen und
- d) 20 - 55 mol-% aliphatische, aromatische und/oder cyclische Diamine mit 2 - 40 C-Atomen aus der Klasse der di-primären Diamine, der sekundäre Aminogruppen enthaltenden Diamine mit Alkylsubstituenten mit nicht mehr als 8 C-Atomen am N-Atom und/oder der zur zweifachen Amidbildung befähigten heterocyclischen Diamine
- e) 0 - 30 mol-% Polyetherdiamine.
- f) 0 - 30 mol-% Aminoalkohole

Eingesetzt werden können jedoch auch Mischungen derartiger Polyamide.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyamidharze können Säurekomponenten und Aminkomponenten (wozu auch die Aminoalkohole zählen) in stöchiometrischen Mengen enthalten. Für den Einsatz als Oberflächenbehandlungsmittel wird es jedoch in der überwiegenden Anzahl der Fälle gewünscht, daß
 5 restliche Aminogruppen oder restliche Säuregruppen vorhanden sind. Um dies zu erreichen, wird der Fachmann einen Säure- oder Basenüberschuß einsetzen, der jedoch nicht mehr als 10 Äquivalentprozent aller funktionellen Gruppen ausmacht. Basenterminierte Harze weisen Aminzahlen bis etwa 50, vorzugsweise von 2 bis 20 und insbesondere von 2 bis 15 auf. Säureterminierte Harze sollten eine Säurezahl im Bereich bis etwa 20, vorzugsweise von 2 bis 10 besitzen.

10 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyamidharze weisen ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) im Bereich von 5.000 bis 40.000, vorzugsweise von 8.000 bis 12.000 auf. Dabei wird der Fachmann zur Erzielung hoher Molekulargewichte Säure- und Basenkomponente in möglichst äquivalenten Mengen einsetzen, wohingegen zur Erreichung niedriger Molekulargewichte mit Überschüssen einer Komponente gearbeitet werden kann. Eine weitere Möglichkeit zur Erniedrigung des Molekulargewichts ist die Zugabe von
 15 Kettenabbrechern wie monofunktionellen Fettsäuren oder monofunktionellen Aminen. Andererseits kann das Molekulargewicht durch einen gewissen Anteil an trifunktionellen Komponenten, etwa Trimerfettsäure, gesteigert werden.

Bei den in den erfindungsgemäß eingesetzten Harzlösungen mitverwandten Copolymeren mit Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydridgruppen handelt es sich um Copolymere von polymerisierbaren Olefinen
 20 mit polymerisierbaren Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden und oder den polymerisierbaren Estern von Carbonsäuren. Eingesetzt werden können beispielsweise Copolymere aus Ethylen mit anteiliger Mitverwendung von Propylen zusammen mit den Estern von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid. Weiterhin geeignet sind Copolymere auf Basis Butyl-maleinsäureanhydrid oder die Addukte von Maleinsäureanhydrid an Polydiene, z.B. die Addukte von Maleinsäureanhydrid an Polybutadien.
 25

Bei der Auswahl eines geeigneten Copolymeren hat der Fachmann auf die Verträglichkeit zu achten. Unter Verträglichkeit ist hierbei zu verstehen, daß beim Zusammenschmelzen der Polymeren keine makroskopisch beobachtbare Phasentrennung auftritt.

Eine Klasse bevorzugter Copolymerer bestehen in der Hauptsache aus Ethylen, wobei ein Teil des
 30 Ethylens auch durch Propylen ersetzt sein kann. So können, bezogen auf Ethylen, bis zu 15 % Propylen vorliegen. Geeignete Copolymere weisen eine Zusammensetzung im folgenden Bereich auf:

50 bis 90 Gew.-% Ethylen,

5 bis 30 Gew.-% (Meth)acrylsäureester von primären, aliphatischen linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen sowie

35 2 bis 30 Gew.-% des inneren Anhydrids einer polymerisierbaren Carbonsäure.

Hier sind cyclische Anhydride etwa Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und dergleichen bevorzugt. Von besonderer Bedeutung ist dabei Maleinsäureanhydrid. An Ester der (Meth-)acrylsäure sind von besonderer Bedeutung der Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, 2-Ethylhexylester und Ester mit sogenannten Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen, die auch ungesättigt sein können. Darüber hinaus kann ein Teil der
 40 (Meth-)acrylsäureester auch durch Ester des Vinylalkohols, zum Beispiel durch Vinylacetat oder durch Vinylester von C₃- bis C₁₈-Carbonsäuren ersetzt werden.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Copolymere eingesetzt, die 80 bis 90 Gew.-% Ethylen, 5 bis 15 Gew.-% der zuvor benannten Ester der (Meth-)acrylsäure und 2 bis 5 Gew.-% des ungesättigten Anhydrids, vorzugsweise Maleinsäureanhydrid aufweisen.

45 Die Copolymeren weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von etwa 50 000 bis 250 000 aus. Im allgemeinen verwendet man zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerisate bei längerkettigem Alkoholrest des Acrylesters und des Methacrylesters geringere Anteile.

Die erfindungsgemäß verwendeten Harzlösungen können darüber hinaus noch weitere Hilfsstoffe enthalten. Als Hilfsstoffe kommen hier Stabilisatoren im weitesten Sinne, also UV-Stabilisatoren oder
 50 Alterungsschutzmittel in Frage. Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise Farbstoffe oder auch Verarbeitungshilfsmittel.

Insgesamt beträgt der Feststoffgehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Harzlösungen 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Harzlösungen sind nicht in jedem Falle echte physikalische Lösungen. Ohne Nachteil für die Eigenschaften können auch Teile der miteinander gemischten Polymeren in
 55 dispergierter gequollener oder nicht gequollener Form vorliegen. In einem solchen Fall ist bei der Anwendung ein Absetzen zu verhindern. Als Lösungsmittel kommen die für Polyamide auf Basis Dimerfettsäure gängigen Lösungsmittel in Frage. So beispielsweise Mischungen aus C₁- bis C₁₂-Alkoholen, insbe-

sondere C₁- bis C₄-Alkoholen, vorzugsweise in Abmischung mit Kohlenwasserstoffen. Ein besonders günstiges Lösungsmittelsystem besteht aus Isopropanol und Toluol, beispielsweise im Gewichtsverhältnis 9 : 1.

Gemäß Erfindung können beschichtete Polymerfasern unterschiedlichster Art hergestellt werden. So können insbesondere beschichtete Fasern organischer Polymerer und zwar von Polymerisaten, wie von Polykondensaten, hergestellt werden. Besonders wichtige beschichtete Fasern sind Fasern aus Polyamiden, Polyestern, Polyimiden und/oder Polyethern und zwar auf Basis aromatischer und/oder aliphatischer Grundbausteine. Von besonderer Bedeutung sind beschichtete Fasern aus aromatischen Polyamiden.

Im Rahmen der Erfindung kommt beschichteten aromatischen Polyamidfasern besondere Bedeutung zu. Unter aromatischen Polyamidfasern werden hier ganz allgemein Fasern, (Endlos-Fasern, Faserkurzschnitte, Faserverbunde, Garne, Pulpe, Mischfasern, Fasern mit spezieller Oberflächenstruktur und dergleichen oder textile Flächegebilde) aus aromatischen Polyamiden mit faseriger Struktur angesehen. Dabei werden unter aromatischen Polyamiden solche Polymeren verstanden, die teilweise, überwiegend oder ausschließlich aus aromatischen Ringen bestehen, die durch Carbonamidbrücken und ggf. auch zusätzlich durch andere Brückenglieder miteinander verbunden sind. Die Struktur solcher aromatischen Polyamide läßt sich zum Teil durch die folgende allgemeine Formel verdeutlichen: $(-\text{CO}-\text{NH}-\text{A}_1-\text{NH}-\text{CO}-\text{A}_2)_n$, in der A₁ und A₂ aromatische und/oder heterocyclische Ringe bedeuten, die auch substituiert sein können. Eine wichtige Klasse von oberflächenvergüteten Fasern gemäß Erfindung leitet sich von voll aromatischen Copolyamiden ab.

Beispiele für derartige aromatische Polyamide sind: Poly-m-phenylen-isophthalamid, Handelsname Nomex^(R) (US 3,287,324); Poly-p-phenylen-terephthalamid, Handelsname Kevlar^(R) (DE 22 19 703). Geeignet sind weiterhin Polyamide dieser Struktur, bei denen zumindest einer der Phenylreste ein oder mehrere Substituenten, z.B. niedrige Alkylgruppen, Alkoxygruppen oder Halogenatome trägt. Weitere aromatische Polyamide enthalten zumindest teilweise Bausteine, die sich von der 3- bzw. 4-Amino-benzoesäure ableiten.

Weiter geeignet für die Vergütung mit den erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmitteln sind solche voll aromatischen Polyamidfasern, die nach der DE 22 19 646 in Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur über 150°C verstreckt worden sind.

Weiterhin sind auch aromatische Polyamide geeignet, die Diaminodiphenylengruppen enthalten, bei denen zwei Phenylreste, die je eine Amino- oder Carbonsäuregruppe tragen, über ein Brückenglied, z.B. ein Heteroatom (O, S, SO₂, NR, N₂ oder eine Gruppe CR₂ (mit R = H oder Alkylgruppen) oder eine Gruppe CO miteinander verbunden sind. Geeignet sind schließlich auch aromatische Polyamide, bei denen die aromatischen Ringe zum Teil durch Heterocyclen ersetzt sind oder die Heterocyclen als Substituenten oder Kettenglieder mitaufweisen, sowie Fasern gemäß US-PS 4,075,172, die unter dem Handelsnamen Technora^(R) angeboten werden.

Die erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmittel können an verschiedenen Stellen der Faserherstellung eingesetzt werden. So können die Oberflächenbehandlungsmittel auf noch nie getrocknete feuchte Faser aufgebracht werden (on line) oder sie können auf die getrocknete Faser (off line) aufgebracht werden. Bevorzugt ist es, die Oberflächenbehandlungsmittel nach dem Trocknen und gewünschtenfalls nach dem Verstrecken aufzubringen. Dies gilt insbesondere für Aramid-Fasern.

Beim Auftragen auf die Faser können die üblichen Auftragsgeräte eingesetzt werden. Es sind dies beispielsweise Dosierauftragssysteme, Rollenauftragssysteme oder Bäder.

Vor, während oder nach dem Auftrag kann auch eine Ultraschallbehandlung, eine elektrostatische Behandlung oder eine Plasmabehandlung der Faser oder des Garnes erfolgen. In manchen Fällen wird dies bevorzugt sein, um das Eindringen des Behandlungsmittels zu verbessern. Im jeden Falle können die hier üblichen für die Verwendung mit lösungsmittelhaltigen Zubereitungen geeigneten Gerätschaften eingesetzt werden. Die Auftragsmenge auf die Faser beträgt bezogen auf Fasergewichten 0,01 bis 12 Gew.-%.

Die Faser kann vor oder nach der Beschichtung getrocknet werden und möglicherweise kann auch in mehreren Schichten beschichtet werden, d.h. nach einem ersten Beschichtungsschritt wird getrocknet und dann in einem weiteren Bad nochmals beschichtet. Der Trocknungsprozeß kann durchgeführt werden unter Verwendung von Konvektion (beispielsweise Heißluft), Wärmeleitung (z.B. Kontakttrocknung), Strahlung (z.B. Infrarot) oder dergleichen. Die Wärmebehandlung der Faser findet üblicherweise in einem Bereich von 80 bis 220 °C statt, wobei die höheren Temperaturbereich nur bei thermisch stabilen Fasern eingesetzt werden können, also beispielsweise bei Aramid-Fasern. Die Trockenzeit kann zwischen wenigen Sekunden und mehreren Minuten variieren in Abhängigkeit von dem zu erzielenden Trocknungsgrad und der weiteren Verwendung der Faser. Die Laufgeschwindigkeit der Faser oder Garne in der Beschichtungseinrichtung kann je nach der angestrebten Produktaufnahmemenge zwischen wenigen Metern pro Minute, einigen hundert Metern pro Minute gewählt werden. Eine untere Grenze der Trockenzeit liegt bei etwa 5 Sekunden, eine obere Grenze der Laufgeschwindigkeit bei etwa 825 m/min.

Die erfindungsgemäß oberflächenvergüteten Fasern sind vielfältig einsetzbar. Sie zeigen beispielsweise bei Kaltklebverfahren bessere Substrathaftung, können jedoch auch in Kunststoffe eingebettet oder in Gummi einvulkanisiert werden, wobei die Fasern dann zu polaren wie apolaren Gummiarten verbesserte Bindefähigkeit aufweisen.

5

Beispiele

10 Ausgegangen wurde von einem Polyamidharz der folgenden Zusammensetzung:

Tabelle 1

15	Polyamid	A
	polym. Fettsäure (mono 1 %, dim. 95 %; trim. 4 %) FSI	265,0
	Stearinsäure	19,9
	Diaminoethan	27,7
20	Bis-(3-aminopropyl)-polytetrahydrofuran (MG 1 100)	41,2
	Piperazin	-
	Bis-(2-aminopropyl)-polypropylenoxid (MG 2 000)	-
25	Aminzahl	1,0
	Säurezahl	7,6

30 sowie von einem Terpolymer der folgenden Zusammensetzung:

35	Ethylengehalt	91 Gew.-%
	Acrylsäureethylester	6 Gew.-%
	Maleinsäureanhydrid	3 Gew.-%
	Molgewicht (M_w)	45 000 - 50 000
	Viskosität	87 000 mPa.s/190°C
	Erweichungsbereich	80 - 100°C

40

und von einem Copolymer aus Ethylen und einer organischen Säure mit einer Säurezahl von 60 und einem Schmelzindex von 35 (Produkt Nucrel^(R) 535 der Firma Du Pont).

8 Gew.-Teile Polyamide und jeweils 1 Gew.-Teil der Copolymeren wurden zusammengeschmolzen und die homogenisierte Schmelze wurde in einem Gemisch aus 8 Teilen Isopropanol und einem Teil Toluol zu einer 10 Gew.-%igen Lösung verarbeitet. Die entstandene Lösung war trüb, enthielt also dispergierte Anteile.

45

Testergebnisse an Aramidfasern

50

Eine Aramid-Endlosfaser vom Typ p-Phenylendiamin-terephthalamid im getrockneten (off line) Zustand wurde durch ein Bad mit dem zuvor geschilderten erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmittel gezogen und anschließend bei ca. 120 °C getrocknet. Das Garn hatte eine Vorspannung von 0,6 daN. Es handelte sich um ein unverdrilltes 1670 dtex-Garn. Das Garn durchlief das Tauchbad mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 m/min. Die Feststoffaufnahme aus dem Behandlungsbad betrug 2 bis 3 Gew.-% (nach Trocknung).

55

Mit den so behandelten Garnen wurden unter Standardbedingungen die Feuchtigkeitsaufnahme gemessen. Diese betrug für ein unbehandeltes Aramid-Garn (Kevlar^(R)29): 7,5 Gew.-%, für das erfindungsgemäß

behandelte Garn 2,8 Gew.-% und für ein gleiches Garn mit einer üblichen Epoxidbeschichtung 5 Gew.-%.

Strickversuche mit behandelten Garnen

5

In Vorversuchen wurde der Reibungskoeffizient behandelter Garne im Vergleich zu unbehandelten Garnen bestimmt. Die Messung wurde in einem Reibungsmeßgerät (Rothschild) nach Standardbedingungen durchgeführt. Der Reibungskoeffizient Garn zu Metall betrug für das behandelte Garn 0,40, für das unbehandelte Garn 0,54.

10

Aramid-Garne (Kevlar^(R)) wurden auf einer ELHA^(R) Kreisstrickmaschine (Modell RRU) verstrickt. Der Test dauerte 4 Stunden. Die Maschinengeschwindigkeit war 670 min^{-1} , die Strickgeschwindigkeit 15 m/min. Im Gegensatz zu unbehandelten Fasern wurde kein Verschleiß beobachtet. Das Bild der Strickware war einheitlich. Weiterhin bildeten sich keine Ablagerungen in der Strickmaschine. Dies bedeutet, daß die erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmittel die Vertrickbarkeit von Aramid-Garnen deutlich verbessern.

15

Ansprüche

20

1. Verwendung von Harzlösungen oder Dispersionen von Harzen in einem organischen Lösungsmittel enthaltend

- 0,2 - 20 Gew.-% mindestens eines Polyamidharzes auf Basis von langkettigen verzweigten Dicarbonsäuren, welches endständig Carbonsäure- und/oder Aminogruppen aufweist,

- 0,02 - 10 Gew.-% ein damit verträgliches Carbonsäureund/oder Carbonsäureanhydridgruppen sowie

25

Carbonsäureester enthaltendes Copolymer,

- 0 - 5 Gew.-% weiterer Hilfsstoffe sowie

- ad 100 Gew.-% organische Lösungsmittel

zur Oberflächenbehandlung von Polymerfasern.

30

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtfeststoffgehalt 0,5 - 40 Gew.-% beträgt.

3. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Harzlösungen Polyamide enthalten, die aus Dimerfettsäuren und gewünschtenfalls Carbonsäuren und/oder Aminocarbonsäuren mit 2 bis 14 C-Atomen als Säurekomponenten und Diaminen oder Aminoalkoholen mit 2 bis 36 C-Atomen als Aminokomponenten aufgebaut sind.

35

4. Ausführungsform nach den Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die den Harzlösungen zugrundeliegenden Polyamide als Aminokomponenten Etherdiamine, insbesondere Polyetherdiamine enthalten.

5. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die den Harzlösungen zugrundeliegenden Polyamide als Aminokomponenten Diamine enthalten, die eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe aufweisen, wobei die sekundäre Aminogruppe einen Substituenten mit 1 bis 25 C-Atomen trägt.

40

6. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die den Harzlösungen zugrundeliegenden Copolymeren Copolymere von Olefinen mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern und/oder Carbonsäureanhydriden sind.

45

7. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die den Harzlösungen zugrundeliegenden Copolymeren Copolymere aus Ethylen oder Propylen mit Estern der Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid oder Copolymere von Styrol mit Maleinsäureanhydrid sind.

8. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß die den Harzlösungen zugrundeliegenden Copolymeren Addukte von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Polydiene, insbesondere Addukte von Maleinsäureanhydrid an Polybutadien sind.

50

9. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsstoffe Stabilisatoren, Verarbeitungsmittel oder Farbstoffe enthalten sind.

10. Ausführungsform nach den Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe, C₁-C₁₀-Alkohole und/oder deren Mischungen eingesetzt werden.

55

11. Polymerfaser, enthaltend zumindest anteilsweise ein Oberflächenbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 10.

12. Polymerfaser nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Polyamiden, Polyestern, Polyimiden und/oder Polyurethanen aufgebaut ist.

13. Polymerfaser nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus aromatischen Polyamiden aufgebaut ist.

14. Polymerfaser nach einem der Ansprüche 11 - 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Beschichtungsmitteln 0,01 bis 12 Gew.-%, bezogen auf Fasergewicht, beträgt.

5 15. Verfahren zur Modifizierung von Polymerfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Faser mit einer Harzlösung nach den Ansprüchen 1 - 10 behandelt, indem man sie vor oder nach dem ersten Trocknen in ein mit der Harzlösung beschicktes Bad taucht und gewünschtenfalls bei Temperaturen über 100°C trocknet und/oder nachbehandelt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55