



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 790 335 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
15.06.2005 Patentblatt 2005/24

(51) Int Cl.7: **D01F 6/80**, D01F 1/10

(21) Anmeldenummer: **97101675.3**

(22) Anmeldetag: **04.02.1997**

(54) **Schnittresistente Aramidfasern, Garne enthaltend diese Aramidfasern und dieser Verwendung**

Cut-resistant aramid fibres, yarns containing these fibres and their use

Fibres d'aramide résistant aux coupures, fils contenant ces fibres et leur utilisation

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(30) Priorität: **15.02.1996 DE 19605511**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.08.1997 Patentblatt 1997/34

(73) Patentinhaber: **Clemson University Research Foundation
Clemson, SC 29634-5705 (US)**

(72) Erfinder:
• **Neuert, Richard, Dr.
90610 Winkelhaid (DE)**
• **Idzko, Jürgen, Dr.
86399 Bobingen (DE)**

• **Oakley, E. O.
North Carolina 28 105 (US)**

(74) Vertreter: **Schweitzer, Klaus, Dr. et al
Patentanwaltskanzlei Zounek,
Industriepark Kalle-Albert,
Gebäude H391
Rheingaustrasse 190-196
65174 Wiesbaden (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 599 231 WO-A-95/31593
WO-A-96/41042 US-A- 5 296 543

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 790 335 B1

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 eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Aramidfasern, die eine verbesserte Schnittresistenz aufweisen.

[0002] Beim Schmelzspinnen werden faserbildenden Polymeren üblicherweise Feststoffe, wie Titandioxid oder kolloider Quarz, als Mattierungsmittel beigemischt. Auch der Zusatz anderer Feststoffe, beispielsweise zum Erzeugen magnetischer Eigenschaften ist an sich bekannt. Beispiele dafür sind in der JP-A-55-098,909 oder in der JP-A-3-130,413 zu finden. Der Einsatz derartiger Mattierungsmittel in lösungsgesponnenen Aramidfasern ist bislang nicht üblich.

[0003] Der Zusatz von Metallen bei der Herstellung von Schutzbekleidung ist ebenfalls bereits beschrieben worden. Derartige Produkte werden z.B. in den US-A-2,328,105 oder US-A-5,020,161 offenbart.

[0004] Schnittresistente Handschuhe wurden ebenfalls bereits beschrieben. Aus den US-A-4,004,295, -4,384,449, -4,470,251 und aus der EP-A-458,343 sind Handschuhe bekannt, die aus hochfesten Fasern bestehen oder die aus Garnen enthaltend Metalldrähte hergestellt worden sind.

[0005] Aus der EP-A-599,231 sind Fasern enthaltend flüssigkristalline Polymere bekannt, die mit Füllstoffen einer Härte nach Mohs von wenigstens 3 ausgerüstet sind. In dieser Schrift werden unter anderem auch flüssigkristalline aromatische Polyamide als faserbildendes Material beschrieben.

[0006] Aromatische Polyamide (Aramide) sind bekanntlich Rohstoffe von hoher thermischer und chemischer Stabilität sowie geringer Brennbarkeit. So zeigen beispielsweise Fasern und Folien aus solchen Rohstoffen sehr gute mechanische Eigenschaften, wie hohe Festigkeit und hohen Anfangsmodul (Elastizitätsmodul) und sind für technische Einsatzgebiete gut geeignet - beispielsweise zur Verstärkung von Kunststoffen oder als Filtermaterialien.

[0007] Es ist bekannt, daß Fäden oder Fasern aus Polyaramiden mit hoher Festigkeit und hohem Anfangsmodul hergestellt werden können, wenn die Amidbindungen an den aromatischen Kernen koaxial oder nahezu parallel zueinander orientiert sind, wodurch starre, stäbchenförmige Polymermoleküle entstehen. Ein typisches Polyamid dieser Art ist beispielsweise Poly-(p-phenylenterephthalamid).

[0008] Neben derartigen aromatischen Polyamiden, die infolge ihrer Unlöslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln schwierig herzustellen und zu verarbeiten sind, wurden Copolyamide entwickelt, welche eine gute Löslichkeit in den bekannten Amid-Lösungsmitteln haben, die sich auch gut verspinnen lassen und deren Filamente sich nach Verstreckung durch hohe Festigkeitswerte und Anfangsmoduli auszeichnen. Beispiele für derartige aromatische Copolyamide finden sich in der DE-PS-2,556,883, in der DE-A-3,007,063, und in den EP-A-199,090, EP-A-364,891, EP-A-364,892, EP-A-364,893 und EP-A-424,860 beschrieben.

[0009] Es wurde jetzt gefunden, daß die schon von Haus aus gute Schnittresistenz von Fasern aus derartigen Copolyamiden noch erheblich und über das erwartete Maß hinausgehend verbessert werden kann. Die Schnittresistenz derartiger Fasern, ermittelt nach der sogenannten Cut Protection Performance Test (CCP-Test), liegt üblicherweise mehr als ca. 8 % über derjenigen von Fasern aus unlöslichen Amiden.

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft schnittresistente Fasern enthaltend einen Füllstoff mit einer Härte nach Mohs von größer gleich 3 und als faserbildendes Material ein in polaren aprotischen organischen Lösungsmitteln lösliches aromatisches Polyamid enthaltend die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln I, II und gegebenenfalls IIa



worin Ar¹, Ar², Ar³ und Ar^{3a} unabhängig voneinander einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in meta-Stellung oder in einer zu diesen Stellungen vergleichbaren parallelen, koaxialen oder gewinkelten Stellung zueinander befinden, und Ar², Ar³ und gegebenenfalls Ar^{3a} im Einzelfall jeweils unterschiedliche im Rahmen der gegebenen Definitionen liegende Bedeutungen annehmen, und wobei die jeweiligen dem Polymeren zugrundeliegenden Monomerbausteine so ausgewählt werden, daß sich ein in organischen Lösungsmitteln lösliches und vorzugsweise isotrope Lösungen bildendes aromatisches Polyamid ergibt.

[0011] Bei den in den erfindungsgemäßen Fasern einzusetzenden Polymeren handelt es sich um Aramide, die zu einem wesentlichen Anteil para-aromatischen Monomeren aufgebaut sind, und die in polaren aprotischen organischen

Lösungsmitteln löslich sind.

[0012] Unter löslichem aromatischen Polyamid ist im Rahmen dieser Erfindung ein aromatisches Polyamid zu verstehen, daß bei 25°C eine Löslichkeit in N-Methylpyrrolidon von mindestens 50 g/l aufweist.

[0013] Vorzugsweise enthält das polare aprotische organische Lösungsmittel zumindest ein Lösungsmittel vom Amidtyp, wie z.B. N-Methyl-2-pyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff, N-Methyl-2-piperidon, N,N'-Dimethylethylenharnstoff, N,N,N',N'-Tetramethylmaleinsäureamid, N-Methylcaprolactam, N-Acetylpyrrolidin, N,N-Diethylacetamid, N-Ethyl-2-pyrrolidon, N,N'-Dimethylpropionsäureamid, N,N-Dimethylisobutylamid, N-Methylformamid, N,N'-Dimethylpropylenharnstoff. Für das erfindungsgemäße Verfahren sind die bevorzugten organischen Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid und eine Mischung dieser Verbindungen.

[0014] Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden aromatischen Polyamiden (im folgenden auch aromatische Copolyamide genannt) handelt es sich um Verbindungen, die in polaren aprotischen organischen Lösungsmitteln vorzugsweise unter der Ausbildung isotroper Lösungen löslich sind und die mindestens zwei, insbesondere drei verschiedene sich in den Diamineinheiten unterscheidende wiederkehrende Struktureinheiten gemäß der obigen Definition aufweisen.

[0015] Bedeuten irgendwelche Reste zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position zueinander befinden, so handelt es sich dabei um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können. Im Falle von heterocyclisch-aromatischen Resten weisen diese insbesondere ein oder zwei Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome im aromatischen Kern auf.

[0016] Mehrkernige aromatische Reste können miteinander kondensiert sein oder über C-C-Bindungen oder über -CO-NH- Gruppen linear miteinander verbunden sein.

[0017] Die Valenzbindungen, die in koaxialer oder parallel zueinander befindlicher Stellung stehen, sind entgegengesetzt gerichtet. Ein Beispiel für koaxiale, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind die Biphenyl-4,4'-en-Bindungen. Ein Beispiel für parallel, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind die Naphthalin-1,5- oder -2,6-Bindungen, während die Naphthalin-1,8-Bindungen parallel gleichgerichtet sind.

[0018] Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander para-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,4-Phenylen oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit parallelen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,4-, 1,5- und 2,6-Naphthylen, oder zweikernige über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit koaxialen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 4,4'-Biphenylen.

[0019] Bedeuten irgendwelche Reste zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden, so handelt es sich dabei um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können. Im Falle von heterocyclisch-aromatischen Resten weisen diese insbesondere ein oder zwei Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome im aromatischen Kern auf.

[0020] Mehrkernige aromatische Reste können miteinander kondensiert sein oder über C-C-Bindungen oder über Brückengruppen, wie z.B. -O-, -CH₂-, -S-, -CO- oder -SO₂ miteinander verbunden sein.

[0021] Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander meta-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,3-Phenylen oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,6- und 2,7-Naphthylen, oder zweikernige über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 3,4'-Biphenylen.

[0022] Geringere Anteile, beispielsweise bis zu 5 Mol % der Monomereinheiten, bezogen auf das Polymere, können aliphatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, beispielsweise Alkylen- oder Cycloalkyleneinheiten darstellen.

[0023] Unter Alkylenresten ist verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkylen zu verstehen, beispielsweise Alkylen mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen, insbesondere Ethylen.

[0024] Unter Cycloalkylenresten sind beispielsweise Reste mit fünf bis acht Kohlenstoffatomen zu verstehen, insbesondere Cyclohexylen.

[0025] Alle diese aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Reste können mit inerten Gruppen substituiert sein. Darunter sind Substituenten zu verstehen, die die ins Auge gefaßte Anwendung nicht negativ beeinflussen.

[0026] Beispiele für solche Substituenten sind Alkyl, Alkoxy oder Halogen.

[0027] Unter Alkylresten ist verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkyl zu verstehen, beispielsweise Alkyl mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl.

[0028] Unter Alkoxyresten ist verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkoxy zu verstehen, beispielsweise Alkoxy mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy.

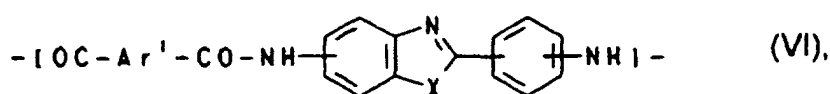
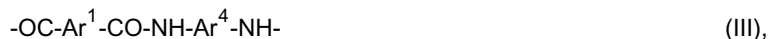
[0029] Bedeuten irgendwelche Reste Halogen, so handelt es sich dabei beispielsweise um Fluor, Brom oder insbesondere um Chlor.

EP 0 790 335 B1

[0030] Bevorzugt verwendet aromatische Polyamide auf der Basis von unsubstituierten Resten.

[0031] Als Dicarbonsäureeinheit in den aromatischen Polyamiden enthaltend die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln I, II und gegebenenfalls III setzt man vorzugsweise Terephthalsäureeinheiten ein.

[0032] In den bevorzugten schnittresistenten Fasern werden besonders aromatische Copolyamide eingesetzt, die die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV oder der Formeln III und VI oder der Formeln III, IV und V oder der Formeln III, IV und VI oder der Formeln IV, V und VI enthalten



worin Ar¹ und Ar⁴ unabhängig voneinander einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren parallelen oder koaxialen Stellung zueinander befinden, insbesondere einkernige oder zweikernige aromatische Reste sind,

Ar⁵ und Ar⁶ unabhängig voneinander einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren parallelen oder koaxialen Stellung zueinander befinden, oder worin Ar⁶ zusätzlich einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen kann, dessen freie Valenzen sich in meta-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren gewinkelten Stellung zueinander befinden,

Q eine direkte C-C-Bindung oder eine Gruppe der Formel -O-, -S-, -SO₂-, -O-Phenylen-O- oder Alkylen ist,

Ar⁷ und Ar⁸ eine der für Ar⁵ und Ar⁶ definierten Bedeutungen annehmen,

Y eine der für Q definierten Bedeutungen annimmt oder zusätzlich eine Gruppe der Formel -HN-CO- bedeuten kann, und

X eine Gruppe der Formel -O-, -S- oder insbesondere -NR¹- bedeutet, worin R¹ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder insbesondere Wasserstoff ist.

[0033] Besonders bevorzugt werden schnittresistente Fasern enthaltend aromatische Copolyamide mit den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V, worin Ar¹ 1,4-Phenylen ist, Ar⁴ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, Ar⁵, Ar⁶ und Ar⁷ 1,4-Phenylen darstellen, Ar⁸ 1,3-Phenylen bedeutet, Q -O-1,4-Phenylen-O- ist und Y -O- ist; dabei werden diejenigen aromatischen Copolyamide besonders bevorzugt eingesetzt, bei denen sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V sich innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 40-60 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 1-20 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 15-40 Mol%.

[0034] Ebenfalls besonders bevorzugt werden schnittresistente Fasern enthaltend aromatische Copolyamide mit den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V, worin Ar¹ 1,4-Phenylen ist, Ar⁴ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, Ar⁵ und Ar⁶ 1,4-Phenylen darstellen, Ar⁷ und Ar⁸ methyl-, methoxy- oder chlorsubstituiertes 1,4-Phenylen bedeuten, Q -O-1,4-Phenylen-O- ist und Y eine direkte C-C-Bindung ist; dabei werden diejenigen aromatischen Copolyamide besonders bevorzugt eingesetzt, bei denen sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V sich innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 10-30 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10-30 Mol%, und

EP 0 790 335 B1

wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 10-60 Mol%.

5 **[0035]** Ebenfalls besonders bevorzugt werden schnittresistente Fasern enthaltend aromatische Copolyamide mit den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V, worin Ar¹ 1,4-Phenylen ist, Ar⁴ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, Ar⁵ und Ar⁶ 1,4-Phenylen darstellen, Ar⁷ und Ar⁸ methyl-, methoxy- oder chloresubstituiertes 1,4-Phenylen bedeuten, Q -O- ist und Y eine direkte C-C-Bindung ist; dabei werden diejenigen aromatischen Copolyamide besonders bevorzugt eingesetzt, bei denen sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V sich innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

10 wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 10-30 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10-30 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 10-60 Mol%.

15 **[0036]** Ebenfalls besonders bevorzugt werden schnittresistente Fasern enthaltend aromatische Copolyamide mit den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV, worin Ar¹ 1,4-Phenylen ist, Ar⁴ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, Ar⁵ 1,4-Phenylen ist, Ar⁶ 1,3-Phenylen ist und Q - O- ist; dabei werden diejenigen aromatischen Copolyamide besonders bevorzugt eingesetzt, bei denen sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV sich innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

20 wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 20-50 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 40-60 Mol%.

25 **[0037]** Ebenfalls besonders bevorzugt werden schnittresistente Fasern enthaltend aromatische Copolyamide mit den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und VI, worin Ar¹ 1,4-Phenylen ist, Ar⁴ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist und X -NH- bedeutet; dabei werden diejenigen aromatischen Copolyamide besonders bevorzugt eingesetzt, bei denen sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und VI sich innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

30 wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 30 - 70 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel VI: 70 - 30 Mol%.

35 **[0038]** Ebenfalls besonders bevorzugt werden schnittresistente Fasern enthaltend aromatische Copolyamide mit den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und VI, worin Ar¹ 1,4-Phenylen ist, Ar⁴ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, Ar⁵ 1,4-Phenylen ist, Ar⁶ 1,4- oder 1,3-Phenylen ist, Q -O- oder -O-1,4-Phenylen-O- bedeutet und X -NH- ist; dabei werden diejenigen aromatischen Copolyamide besonders bevorzugt eingesetzt, bei denen sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und VI sich innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

40 wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 10 - 30 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10 - 40 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel VI: 50 - 70 Mol%.

45 **[0039]** Ebenfalls besonders bevorzugt werden schnittresistente Fasern enthaltend aromatische Copolyamide mit den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln IV, V und VI, worin Ar¹ 1,4-Phenylen ist, Ar⁵ 1,4-Phenylen ist, Ar⁶ 1,4- oder 1,3-Phenylen ist, Q -O- oder -O-1,4-Phenylen-O- bedeutet, Ar⁷ und Ar⁸ methyl-, methoxy- oder chloresubstituiertes 1,4-Phenylen ist, Y eine direkte C-C-Bindung bedeutet und X -NH- ist; dabei werden diejenigen aromatischen Copolyamide besonders bevorzugt eingesetzt, bei denen sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln IV, V und VI sich innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

50 wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10 - 40 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 30 - 60 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel VI: 50 - 70 Mol%.

[0040] Beispiele für bevorzugte Diaminkombinationen, die diesen bevorzugten wiederkehrenden Struktureinheiten

der Formeln III und IV oder der Formeln III und VI oder der Formeln III, IV und V oder der Formeln III, IV und VI zugrundeliegen, sind 1,4-Phenylendiamin und 3,4'-Diaminodiphenylether; 1,4-Phenylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 3,3'-Dichlor-, 3,3'-Dimethyl- oder 3,3'-Dimethoxybenzidin; sowie 1,4-Phenylendiamin, 1,4-Bis-(aminophenoxy)-benzol und 3,3'-Dichlor-, 3,3'-Dimethyl- oder 3,3'-Dimethoxybenzidin; sowie 1,4-Phenylendiamin, 3,4'-Diaminodiphenylether und 3,3'-Dichlor-, 3,3'-Dimethyl- oder 3,3'-Dimethoxybenzidin; sowie 1,4-Phenylendiamin, 3,4'-Diaminodiphenylether und 4,4'-Diaminobenzanilid; sowie 1,4-Phenylendiamin, 1,4-Bis-(aminophenoxy)-benzol und 3,4'-Diaminodiphenylether; sowie 1,4-Phenylendiamin und 5(6)-Amino-2-(para-aminophenyl)-benzimidazol; sowie 1,4-Phenylendiamin, 5(6)-Amino-2-(para-aminophenyl)-benzimidazol und 3,3'-Dichlor-, 3,3'-Dimethyl- oder 3,3'-Dimethoxybenzidin; sowie 1,4-Phenylendiamin, 5(6)-Amino-2-(para-aminophenyl)-benzimidazol und 3,4'-Diaminodiphenylether; sowie 3,3'-Dichlor-, 3,3'-Dimethyl- oder 3,3'-Dimethoxybenzidin, 5(6)-Amino-2-(para-aminophenyl)-benzimidazol und 1,4-Bis-(aminophenoxy)-benzol; sowie 5(6)-Amino-2-(para-aminophenyl)-benzimidazol, 3,3'-Dichlor-, 3,3'-Dimethyl- oder 3,3'-Dimethoxybenzidin und 3,4'-Diaminodiphenylether; sowie 1,4-Phenylendiamin, 5(6)-Amino-2-(para-aminophenyl)-benzimidazol und 1,4-Bis-(aminophenoxy)-benzol.

[0041] Aramide, die sich von solchen Diaminkombinationen ableiten und die sich bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung einsetzen lassen, sind zum Teil in den EP-A-199,090, EP-A-364,891, EP-A-364,892, EP-A-364,893 und EP-A-424,860 beschrieben.

[0042] Die erfindungsgemäß einzusetzenden aromatischen Polyamide sind an sich bekannt.

[0043] Die Polykondensation und die Herstellung von Fasern aus den erfindungsgemäß einzusetzenden Coaramiden erfolgt nach an sich bekannten Verfahren, wie diese z.B. in den oben aufgeführten Schriften beschrieben worden sind. Das Einmischen des Füllstoffes und die Herstellung von füllstoffhaltigen Fasern kann beispielsweise nach dem in der EP-A- 662,534 beschriebenen Verfahren erfolgen.

[0044] Die erfindungsgemäß einzusetzenden aromatischen Copolyamide müssen ein für die Faserherstellung ausreichendes Molekulargewicht aufweisen. Eine ausreichende Molekül-Kettenlänge der erfindungsgemäß einzusetzenden Copolyamide liegt beispielsweise vor, wenn die Viskosität der bei der Polykondensation erhaltenen Polymerlösung einer inhärenten Viskosität des Polymers von mehr als 2,5 dl/g, vorzugsweise 2,5 bis 7,0 dl/g, entspricht.

[0045] Unter inhärenter Viskosität wird der Ausdruck

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$$

verstanden.

[0046] η_{rel} bedeutet dabei die relative Viskosität, c die angewandte Konzentration in g/100 ml.

[0047] Sie wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung bestimmt an 0,25 %igen Lösungen von Polymer in N-Methylpyrrolidon bei 25°C.

[0048] Der in den erfindungsgemäßen Fasern zum Einsatz kommende Füllstoff weist ganz allgemein eine Härte nach Mohs von größer gleich 3, vorzugsweise größer gleich 5 auf.

[0049] Als Füllstoffe lassen sich beliebige Materialien einsetzen, also Halbmetalle oder vorzugsweise Metalle oder Nichtmetalle sowie Legierungen dieser Materialien, sofern diese die oben definierte Härte aufweisen.

[0050] Bevorzugt eingesetzte Metalle sind beispielsweise Aluminium, Eisen, Nickel, rostfreier Stahl, Kupfer, Zink, Tantal, Titan, Wolfram oder Mischungen davon.

[0051] Besonders bevorzugt werden Metallegierungen mit Wolfram als Legierungsbestandteil, die eine Härte nach Mohs von 6,5 bis 7,5 aufweisen.

[0052] Bevorzugt eingesetzte Nichtmetalle sind beispielsweise Metalloxide, wie Aluminiumoxid; Metallcarbide, wie Wolframcarbid; Metallnitride, Metallsilikate, Metallsulfate, Metalphosphate, Metallboride oder Mischungen davon. Des weiteren können auch keramische Materialien eingesetzt werden.

[0053] Der Anteil des Füllstoffes in der erfindungsgemäßen Faser ist auf jeden Fall so zu wählen, daß die Schnittresistenz im Vergleich mit der unmodifizierten Faser vergrößert ist, beispielsweise um mindestens mehr als 8 % (gemessen nach dem CPP-Test). Überraschenderweise werden die übrigen mechanischen Eigenschaften der Fasern, wie Zugfestigkeit oder Modul, durch den Einsatz des Füllstoffes nur unwesentlich beeinträchtigt. So sinkt beispielsweise die Zugfestigkeit einer gefüllten Faser mit erhöhter Schnittfestigkeit auf etwa 205 cN/tex, verglichen mit der Zugfestigkeit von etwa 215 cN/tex der ungefüllten Faser.

[0054] Typische Mengen an Füllstoff bewegen sich im Bereich von weniger als 25 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Faser, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 20 Gew.%.

[0055] Die Partikelform des zum Einsatz kommenden Füllstoffes kann beliebig sein; beispielsweise kugel- oder ellipsoförmig oder auch irregulär. Der Füllstoff wird beispielsweise in Form eines Pulvers eingemischt.

[0056] Vorzugsweise weist der Füllstoff einen mittleren Teilchendurchmesser von kleiner gleich 20 µm, insbesondere von 0,05 bis 5 µm auf.

[0057] Der Begriff "Fasern" ist im Rahmen dieser Erfindung in seiner breitesten Bedeutung zu verstehen; dazu zählen also zum Beispiel Stapelfasern oder insbesondere Filamente beliebiger Titer, einschließlich von Monofilamenten.

[0058] Die erfindungsgemäßen Fasern zeichnen sich durch ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, wie hohe Reißfestigkeiten und Anfangsmoduli und niedrige Reißdehnungen, sowie durch die oben erwähnte erhöhte Schnittresistenz aus.

[0059] Die erfindungsgemäßen Fasern weisen vorzugsweise Einzelfilamenttiter von größer gleich 0,6 dtex, insbesondere von 1 bis 20 dtex, auf.

[0060] Die Zugfestigkeit der erfindungsgemäßen Fasern beträgt vorzugsweise 150 bis 300 cN/tex.

[0061] Der Anfangsmodul, bezogen auf 100 % Dehnung, der erfindungsgemäßen Fasern beträgt vorzugsweise 20 bis 120 N/tex.

[0062] Die Querschnittsform der erfindungsgemäßen Fasern kann beliebig sein, beispielsweise dreieckig, tri- oder multilobal oder insbesondere elliptisch oder rund.

[0063] Die erfindungsgemäßen Fasern lassen sich zur Herstellung von Schutzkleidung, Antivandalismus-Textilien und Verbundwerkstoffen einsetzen. Die Verwendung der Fasern zu diesen Zwecken ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0064] Die erfindungsgemäßen Fasern werden im allgemeinen in Form von Garnen eingesetzt. Dabei kann es sich um sekundärgespinnene Garne oder vorzugsweise um Multifilamentgarne handeln. Typische Garnititer bewegen sich im Bereich von 50 bis 9000 dtex.

[0065] Garne enthaltend die erfindungsgemäßen Fasern sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0066] Einer bevorzugte Ausführungsform betrifft Mischgarne enthaltend die erfindungsgemäßen Fasern und Fasern aus anorganischen Materialien, wie Glas, Bor, Kohlenstoff, Metallen oder keramischen Materialien. Derartige Mischgarne zeichnen sich durch eine nochmals erhöhte Schnittresistenz aus.

[0067] Das nachfolgende Beispiel verdeutlicht die Erfindung.

Beispiel 1:

[0068] Eine Faser bestehend aus einem aromatischen Copolyamid abgeleitet von Terephthaloylchlorid, 50 Mol.-% 3,3'-Dimethylbenzidin, 25 Mol.-% p-Phenylendiamin und 25 Mol.-% 1,4-Bis-(4-aminophenoxy)-benzol und aus 0,5 Gew.-% Aluminiumoxid wurde hinsichtlich der Zugfestigkeit und der Schnitffestigkeit mit einer ungefüllten Faser aus demselben aromatischen Copolyamid verglichen. Es wurden folgende Werte ermittelt:

	Schnitffestigkeit (CPP-Test) Gramm pro cm ² [ounze per squ. yard]	Zugfestigkeit cN/tex
ungefüllte Faser	0,33 (96)	212
gefüllte Faser	0,37 (110)	203

Patentansprüche

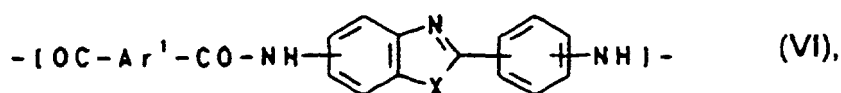
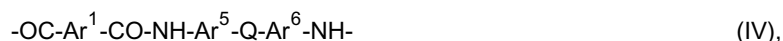
1. Schnittresistente Faser enthaltend einen Füllstoff mit einer Härte nach Mohs von größer/gleich 3 und ein faserbildendes Material aus einem aromatischen Copolyamid, das die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln I, II und gegebenenfalls IIa



enthält, worin Ar¹, Ar², Ar³ und Ar^{3a} unabhängig voneinander ein zweiwertiger ein- oder mehrkerniger aromatischer Rest ist, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in meta-Stellung oder in einer zu diesen Stellungen vergleichbaren parallelen, koaxialen oder gewinkelten Stellung zueinander befinden, und Ar², Ar³ und gegebe-

nenfalls Ar^{3a} im Einzelfall jeweils unterschiedliche im Rahmen der gegebenen Definitionen liegende Bedeutungen annehmen, wobei die jeweiligen dem Polymeren zugrunde liegenden Monomerbausteine so ausgewählt sind, dass sie das aromatische Copolyamid bilden, das in polaren aprotischen organischen Lösungsmitteln isotrope Lösungen ergibt, in die der Füllstoff eingemischt ist und danach aus den Lösungen die Faser spinnbar ist.

2. Schnittresiste Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das aromatische Copolyamid die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV oder der Formeln III und VI oder der Formeln III, IV und V oder der Formeln III, IV und VI oder der Formeln IV, V und VI enthält



worin Ar¹ und Ar⁴ unabhängig voneinander einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren parallelen oder koaxialen Stellung zueinander befinden, insbesondere einkernige oder zweikernige aromatische Reste sind, Ar⁵ und Ar⁶ unabhängig voneinander einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren parallelen oder koaxialen Stellung zueinander befinden, oder worin Ar⁶ zusätzlich einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen kann, dessen freie Valenzen sich in meta-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren gewinkelten Stellung zueinander befinden, Q eine direkte C-C-Bindung oder eine Gruppe der Formel -O-, -S-, -SO₂-, -O-Phenylen-O- oder Alkylen ist, Ar⁷ und Ar⁸ eine der für Ar⁵ und Ar⁶ definierten Bedeutungen annehmen, Y eine der für Q definierten Bedeutungen annimmt oder zusätzlich eine Gruppe der Formel -HN-CO- bedeuten kann, und X eine Gruppe der Formel -O-, -S- oder insbesondere -NR¹- bedeutet, worin R¹ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder insbesondere Wasserstoff ist.

3. Schnittresiste Faser nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** aromatischen Copolyamide die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III IV und V enthalten, worin Ar¹ 1,4-Phenylen ist, Ar⁴ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, Ar⁵, Ar⁶ und Ar⁷ 1,4-Phenylen darstellen, Ar⁸ 1,3-Phenylen bedeutet, Q -O-1,4-Phenylen-O- ist und Y -O- ist, wobei sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V vorzugsweise innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 40-60 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 1-20 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 15-40 Mol%

4. Schnittresiste Fasern nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die aromatischen Copolyamide die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V enthalten, worin Ar¹ 1,4-Phenylen ist, Ar⁴ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, Ar⁵ und Ar⁶ 1,4-Phenylen darstellen, Ar⁷ und Ar⁸ methyl- methoxy- oder chlosubstituiertens 1,4-Phenylen bedeuten, Q -O-1,4-Phenylen-O- ist und Y eine direkte C-C-Bindung ist, wobei sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V vorzugsweise innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

EP 0 790 335 B1

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 10-30 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10-30 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 10-60 Mol%.

- 5 5. Schnittresistente Fasern nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die aromatischen Copolyamide die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V enthalten, worin Ar¹ 1,4-Phenylen ist, Ar⁴ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, Ar⁵ und Ar⁶ 1,4-Phenylen darstellen Ar⁷ und Ar⁸ methyl-, methoxy- oder chlosubstituiertes 1,4-Phenylen bedeuten, Q -O- ist und Y eine direkte C-C-Bindung ist, wobei sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V vorzugsweise innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 10-30 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10-30 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 10-60 Mol%.

- 15 6. Schnittresistente Fasern nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die aromatischen Copolyamide die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV enthalten, worin Ar¹ 1,4-Phenylen ist, Ar⁴ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, Ar⁵ 1,4-Phenylen ist, Ar⁶ 1,3-Phenylen ist und Q -O- ist, wobei sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV vorzugsweise innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 20-50 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 40-60 Mol%.

- 25 7. Schnittresistente Fasern nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die aromatischen Copolyamide die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und VI enthalten, worin Ar¹ 1,4-Phenylen ist, Ar⁴ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist und X -NH- bedeutet, wobei sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und VI vorzugsweise innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 30-70 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel VI: 70-30 Mol%.

- 35 8. Schnittresistente Fasern nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die aromatischen Copolyamide die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und VI enthalten, worin Ar¹ 1,4-Phenylen ist, Ar⁴ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, Ar⁵ 1,4-Phenylen ist, Ar⁶ 1,4- oder 1,3-Phenylen ist, Q -O- oder -O-1,4-Phenylen-O- bedeutet und X -NH- ist, wobei sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und VI vorzugsweise innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 10-30 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10-40 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel VI: 50-70 Mol%.

- 45 9. Schnittresistente Fasern nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die aromatischen Copolyamide die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln IV, V und VI enthalten, worin Ar¹ 1,4-Phenylen ist, Ar⁵ 1,4-Phenylen ist, Ar⁶ 1,4- oder 1,3-Phenylen ist, Q -O- oder -O-1,4-Phenylen-O- bedeutet, Ar⁷ und Ar⁸ methyl-, methoxy- oder chlosubstituiertes 1,4-Phenylen ist, Y eine direkte C-C-Bindung bedeutet und X -NH- ist, wobei sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln IV, V und VI vorzugsweise innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

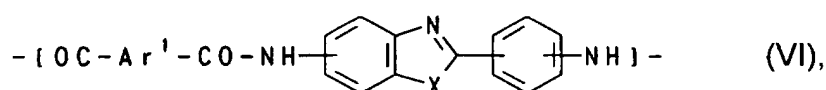
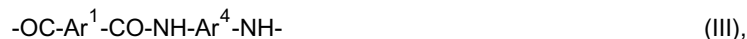
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10-40 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 30-60 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel VI: 50-70 Mol%.

- 55 10. Schnittresistente Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das polare aprotische organische Lösungsmittel zumindest ein Lösungsmittel vom Amidtyp enthält wie N-Methyl-2-pyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff, N-Methyl-2-piperidon, N,N'-Dimethylethylenharnstoff, N,N,N',N'-Tetramethylmaleinsäurea-

EP 0 790 335 B1

amid which is soluble in polar aprotic organic solvents to form isotropic solutions, in which the filler is mixed and thereafter from the solutions the fiber is spun.

2. The cut-resistant fiber of claim 1 wherein the aromatic copolyamide contains the structural repeat units of the formulae III and IV or of the formulae III and VI or of the formulae III, IV and V or of the formulae III, IV and VI or of the formulae IV, V and VI



where Ar¹ and Ar⁴ are each independently of the other a bivalent mono- or polycyclic aromatic radical whose free valences are disposed para or comparably parallel or coaxial to each other, and are in particular monocyclic or bicyclic aromatic radicals,

Ar⁵ and Ar⁶ are each independently of the other a bivalent mono- or polycyclic aromatic radical whose free valences are disposed para or comparably parallel or coaxial to each other, or where Ar⁶ additionally may be a bivalent mono- or polycyclic aromatic radical whose free valences are disposed meta or comparably angled to each other, Q is a direct C-C bond or a group of the formula -O-, -S-, -SO₂-, -O-phenylene-O- or alkylene,

Ar⁷ and Ar⁸ each have one of the meanings defined for Ar⁵ and Ar⁶,

Y has one of the meanings defined for Q or may additionally be a group of the formula -HN-CO-, and

X is a group of the formula -O-, -S- or in particular -NR¹-, where R¹ is alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl or in particular hydrogen.

3. The cut-resistant fiber of claim 2 wherein aromatic copolyamides contain the structural repeat units of the formulae III, IV and V where Ar¹ is 1,4-phenylene, Ar⁴ is 1,4-phenylene or a bivalent radical of 4,4'-diaminobenzanilide, Ar⁵, Ar⁶ and Ar⁷ are each 1,4-phenylene, Ar⁸ is 1,3-phenylene, Q is -O-1,4-phenylene-O- and Y is -O-; and the proportions of the structural repeat units of the formulae III, IV and V preferably vary within the following ranges, based on the total amount of these structural units:

structural repeat unit of the formula III: 40-60 mol%,
 structural repeat unit of the formula IV: 1-20 mol%, and
 structural repeat unit of the formula V: 15-40 mol%.

4. The cut-resistant fiber of claim 2 wherein the aromatic copolyamides contain the structural repeat units of the formulae III, IV and V where Ar¹ is 1,4-phenylene, Ar⁴ is 1,4-phenylene or a bivalent radical of 4,4'-diaminobenzanilide, Ar⁵ and Ar⁶ are each 1,4-phenylene, Ar⁷ and Ar⁸ are each methyl-, methoxy- or chlorine-substituted 1,4-phenylene, Q is -O-1,4-phenylene-O- and Y is a direct C-C bond; and the proportions of the structural repeat units of the formulae III, IV and V preferably vary within the following ranges, based on the total amount of these structural units:

structural repeat unit of the formula III: 10-30 mol%,
 structural repeat unit of the formula IV: 10-30 mol%, and
 structural repeat unit of the formula V: 10-60 mol%.

5. The cut-resistant fiber of claim 2 wherein the aromatic copolyamides contain the structural repeat units of the formulae III, IV and V where Ar¹ is 1,4-phenylene, Ar⁴ is 1,4-phenylene or a bivalent radical of 4,4'-diaminoben-

EP 0 790 335 B1

zanilide, Ar⁵ and Ar⁶ are each 1,4-phenylene, Ar⁷ and Ar⁸ are each methyl-, methoxy- or chlorine-substituted 1,4-phenylene, Q is -O- and Y is a direct C-C bond; and the proportions of the structural repeat units of the formulae III, IV and V preferably vary within the following ranges, based on the total amount of these structural units:

5 structural repeat unit of formula III: 10-30 mol%,
structural repeat unit of formula IV: 10-30 mol%, and
structural repeat unit of formula V: 10-60 mol%.

10 **6.** The cut-resistant fiber of claim 2 wherein the aromatic copolyamides contain the structural repeat units of the formulae III and IV where Ar¹ is 1,4-phenylene, Ar⁴ is 1,4-phenylene or a bivalent radical of 4,4'-diaminobenzanilide, Ar⁵ is 1,4-phenylene, Ar⁶ is 1,3-phenylene and Q is -O-; and the proportions of the structural repeat units of the formulae III and IV preferably vary within the following ranges, based on the total amount of these structural units:

15 structural repeat unit of the formula III: 20-50 mol%, and
structural repeat unit of the formula IV: 40-60 mol%.

20 **7.** The cut-resistant fiber of claim 2 wherein the aromatic copolyamides contain the structural repeat units of the formulae III and VI where Ar¹ is 1,4-phenylene, Ar⁴ is 1,4-phenylene or a bivalent radical of 4,4'-diaminobenzanilide and X is -NH-; and the proportions of the structural repeat units of the formulae III and VI preferably vary within the following ranges, based on the total amount of these structural units:

structural repeat unit of the formula III: 30-70 mol%, and
structural repeat unit of the formula VI: 70-30 mol%.

25 **8.** The cut-resistant fiber of claim 2 wherein the aromatic copolyamides contain the structural repeat units of the formulae III, IV and VI where Ar¹ is 1,4-phenylene, Ar⁴ is 1,4-phenylene or a bivalent radical of 4,4'-diaminobenzanilide, Ar⁵ is 1,4-phenylene, Ar⁶ is 1,4- or 1,3-phenylene, Q is -O- or -O-1,4-phenylene-O- and X is -NH-; and the proportions of the structural repeat units of the formulae III, IV and VI preferably vary within the following ranges, based on the total amount of these structural units:

30 structural repeat unit of formula III: 10-30 mol%,
structural repeat unit of the formula IV: 10-40 mol%, and
structural repeat unit of the formula VI: 50-70 mol%.

35 **9.** The cut-resistant fiber of claim 2 wherein the aromatic copolyamides contain the structural repeat units of the formulae IV, V and VI where Ar¹ is 1,4-phenylene, Ar⁵ is 1,4-phenylene, Ar⁶ is 1,4-phenylene or 1,3-phenylene, Q is -O- or -O-1,4-phenylene-O-, Ar⁷ and Ar⁸ are each methyl-, methoxy- or chlorine-substituted 1,4-phenylene, Y is a direct C-C bond, and X is -NH-; and the proportions of the structural repeat units of the formulae IV, V and VI preferably vary within the following ranges, based on the total amount of these structural units:

40 structural repeat unit of the formula IV: 10-40 mol%,
structural repeat unit of the formula V: 30-60 mol%, and
structural repeat unit of the formula VI: 50-70 mol%.

45 **10.** The cut-resistant fiber of claim 1, wherein the polar aprotic organic solvent comprises at least one solvent of the amide type, for example N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, tetra-methylurea, N-methyl-2-piperidone, N,N'-dimethylethyleneurea, N,N,N',N'-tetramethylmaleamide, N-methylcaprolactam, N-acetylpyrrolidine, N, N-diethylacetamide, N-ethyl-2-pyrrolidone, N,N'-dimethylpropionamide, N,N-dimethylisobutylamide, N-methylformamide, N, N'-dimethylpropyleneurea.

50 **11.** The cut-resistant fiber of claim 1, wherein the filler is present in the fiber in an amount of 0.05 to 20% by weight.

12. The cut-resistant fiber of claim 1, wherein the filler has a Mohs hardness of greater/equal 5.

55 **13.** The cut-resistant fiber of claim 1, wherein the filler has an average particle diameter of less/equal 20 μm, preferably of 0.05 to 5 μm.

14. The cut-resistant fiber of claim 1, wherein the particles of the filler have the shape of an ellipsoid which has an

EP 0 790 335 B1

average particle diameter of less/equal 20 μm , preferably of 0.05 to 5 μm .

5 15. The cut-resistant fiber of claim 1, wherein the filler is a metal and/or a metal alloy, preferably aluminum, iron, nickel, stainless steel, copper, zinc, tantalum, titanium, tungsten or a mixture thereof.

10 16. The cut-resistant fiber of claim 1, wherein the filler is a nonmetal, preferably a metal oxide, metal carbide, metal nitride, metal silicate, metal sulfate, metal phosphate, metal boride or a mixture thereof.

17. The cut-resistant fiber of claim 1 having a filament linear density of 1 to 20 dtex.

18. A yarn comprising the fibers of claim 1.

19. The yarn of claim 18, comprising a blend of fibers of claim 1 and fibers composed of inorganic materials.

15 20. The yarn of claim 18, wherein the fibers which are composed of inorganic materials are fibers composed of glass, boron, carbon, metals or ceramic materials.

20 21. The use of the cut-resistant fibers of claim 1 for manufacturing protective clothing, antivandalism textiles and composite materials.

Revendications

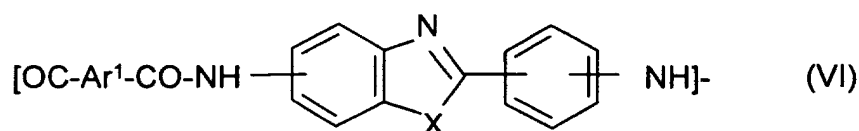
25 1. Fibre résistant aux coupures contenant une matière de remplissage d'une dureté de Mohs égale ou supérieure à 3 et un matériau fibreux issu d'un copolyamide aromatique, qui contient les unités structurales de répétition des formules I, II et éventuellement IIa



40 où Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 et Ar^{3a} représentent des résidus aromatiques mono ou polynucléaires divalents indépendants l'un de l'autre, dont les valences libres se trouvent en position para ou en position méta ou dans une position parallèle, coaxiale ou angulaire comparable à celles-ci, et Ar^2 , Ar^3 et éventuellement Ar^{3a} correspondent au cas par cas chacun à des significations différentes dans le cadre des définitions données, les constituants monomériques à la base du polymère étant choisis de telle façon qu'ils forment le copolyamide aromatique, qui donne dans des solvants organiques aprotiques polaires des solutions isotropes, auxquelles la matière de remplissage est ajoutée et dont la fibre issue ensuite des solutions peut être filée.

45 2. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** le copolyamide aromatique contient les unités structurales de répétition des formules III et IV ou des formules III et VI ou des formules III, IV et V ou des formules III, IV et VI ou des formules IV, V et VI





où Ar¹ et Ar⁴ représentent des résidus aromatiques mono ou polynucléaires divalents indépendants l'un de l'autre, dont les valences libres se trouvent en position para ou dans une position coaxiale ou parallèle comparable à celle-ci, sont en particulier des résidus aromatiques mono- ou bi-nucléaires,

Ar⁵ et Ar⁶ représentent des résidus aromatiques mono ou polynucléaires divalents indépendants l'un de l'autre, dont les valences libres se trouvent en position para ou dans une position coaxiale ou parallèle comparable à celle-ci, où Ar⁶ peut représenter en outre un résidu aromatique mono ou polynucléaire divalent, dont les valences libres se trouvent en position méta ou une position angulaire comparable les unes par rapport aux autres,

Q est une liaison C-C directe ou un groupe de la formule -O-, -S-, -SO₂-, -O-phényles-O- ou alkyles,

Ar⁷ et Ar⁸ revêtent des significations définies pour Ar⁵ et Ar⁶,

Y prend des significations définies pour Q ou peut correspondre en plus à un groupe de la formule -HN-CO-, et X correspond à un groupe de la formule -O-, -S- ou en particulier -NR¹-, où R¹ est un alkyle, un cycloalkyle, un aryle ou aralkyle ou en particulier un hydrogène.

- 20
3. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le copolyamide aromatique contient les unités structurales de répétition des formules III, IV et V, où Ar¹ est un 1,4-phényle, Ar⁴ est un 1,4-phényle ou un résidu divalent du 4,4'-diaminobenzanilide, Ar⁵, Ar⁶ et Ar⁷ correspondent à un 1,4-phényle, Ar⁸ représente un 1,3-phényle, Q est un -O-1,4-phényle-O- et Y est un -O-, les proportions pour les unités structurales de répétition des formules III, IV et V variant de préférence dans les gammes suivantes, par rapport à la quantité totale de ces unités structurales :

unité structurale de répétition de la formule III : 40-60 mol%,

unité structurale de répétition de la formule IV : 1-20 mol%, et

unité structurale de répétition de la formule V : 15-40 mol%.

- 35
4. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le copolyamide aromatique contient les unités structurales de répétition des formules III, IV et V, où Ar¹ est un 1,4-phényle, Ar⁴ est un 1,4-phényle ou un résidu divalent du 4,4'-diaminobenzanilide, Ar⁵, Ar⁶ correspondent à un 1,4-phényle, Ar⁷ et Ar⁸ représentent un 1,4-phényle substitué par un chlore, méthoxy ou méthyle, Q est un -O-1,4-phényle-O- et Y est une liaison C-C directe, les proportions pour les unités structurales de répétition des formules III, IV et V variant de préférence dans les gammes suivantes, par rapport à la quantité totale de ces unités structurales :

unité structurale de répétition de la formule III : 10-30 mol%,

unité structurale de répétition de la formule IV : 10-30 mol%, et

unité structurale de répétition de la formule V : 10-60 mol%.

- 45
5. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le copolyamide aromatique contient les unités structurales de répétition des formules III, IV et V, où Ar¹ est un 1,4-phényle, Ar⁴ est un 1,4-phényle ou un résidu divalent du 4,4'-diaminobenzanilide, Ar⁵, Ar⁶ correspondent à un 1,4-phényle, Ar⁷ et Ar⁸ représentent un 1,4-phényle substitué par un chlore, méthoxy ou méthyle, Q est un -O- et Y est une liaison C-C directe, les proportions pour les unités structurales de répétition des formules III, IV et V variant de préférence dans les gammes suivantes, par rapport à la quantité totale de ces unités structurales :

unité structurale de répétition de la formule III : 10-30 mol%,

unité structurale de répétition de la formule IV : 10-30 mol%, et

unité structurale de répétition de la formule V : 10-60 mol%.

- 55
6. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le copolyamide aromatique contient les unités structurales de répétition des formules III, et IV, où Ar¹ est un 1,4-phényle, Ar⁴ est un 1,4-phényle ou un résidu divalent du 4,4'-diaminobenzanilide, Ar⁵ est un 1,4-phényle, Ar⁶ est à un 1,3-phényle et Q est un -O-, les proportions pour les unités structurales de répétition des formules III et IV variant de préférence dans les gammes suivantes, par rapport à la quantité totale de ces unités structurales :

EP 0 790 335 B1

unité structurale de répétition de la formule III : 20-50 mol%, et
unité structurale de répétition de la formule IV : 40-60 mol%.

5 7. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le copolyamide aromatique contient les unités structurales de répétition des formules III, et IV, où Ar¹ est un 1,4-phényle, Ar⁴ est un 1,4-phényle ou un résidu divalent du 4,4'-diaminobenzanilide, et X correspond à -NH-, les proportions pour les unités structurales de répétition des formules III et IV variant de préférence dans les gammes suivantes, par rapport à la quantité totale de ces unités structurales :

10 unité structurale de répétition de la formule III : 30-70 mol%, et
unité structurale de répétition de la formule IV : 70-30 mol%.

15 8. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le copolyamide aromatique contient les unités structurales de répétition des formules III, IV et VI, où Ar¹ est un 1,4-phényle, Ar⁴ est un 1,4-phényle ou un résidu divalent du 4,4'-diaminobenzanilide, Ar⁵ est un 1,4-phényle, Ar⁶ est à un 1,4- ou 1,3-phényle et Q correspond à -O- ou à -O-1,4-phényle-O et X est -NH-, les proportions pour les unités structurales de répétition des formules III, IV et VI variant de préférence dans les gammes suivantes, par rapport à la quantité totale de ces unités structurelles :

20 unité structurale de répétition de la formule III : 10-30 mol%,
unité structurale de répétition de la formule IV : 10-40 mol%, et
unité structurale de répétition de la formule VI : 50-70 mol%.

25 9. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le copolyamide aromatique contient les unités structurales de répétition des formules IV, V et VI, où Ar¹ est un 1,4-phényle, Ar⁵ est un 1,4-phényle, Ar⁶ est à un 1,4- ou 1,3-phényle et Q correspond à -O- ou à -O-1,4-phényle-O, Ar⁷ et Ar⁸ sont un 1,4-phényle substitué par un chlore, méthoxy ou méthyle, Y est une liaison C-C directe et X est -NH-, les proportions pour les unités structurales de répétition des formules IV, V et VI variant de préférence dans les gammes suivantes, par rapport à la quantité totale de ces unités structurelles :

30 unité structurale de répétition de la formule IV : 10-40 mol%,
unité structurale de répétition de la formule V : 30-60 mol%, et
unité structurale de répétition de la formule VI : 50-70 mol%.

35 10. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le solvant organique aprotique polaire contient au moins un solvant de type amide tel que la méthyle-2-pyrrolidone, le N,N-diméthylacétamide, la tétraméthyle urée, la N-méthyle-2-pipéridone, la N,N'-diméthyle éthylène urée, l'amide d'acide N,N,N',N'-tétraméthylmaléique, le N-méthylcaprolactame, la N-acétylpyrrolidine, le N,N-diéthylacétamide, la N-éthyle-2-pyrrolidone, l'amide d'acide N,N'-diméthylpropionique, le N,N-diméthylisobutylamide, le N-méthylformamide, la N,N'-diméthylpropylène urée.

40 11. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la matière de remplissage est contenue dans la fibre dans une quantité de 0,05 à 20% du poids.

45 12. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la matière de remplissage présente une dureté de Mohs égale ou supérieure à 5.

50 13. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la matière de remplissage présente des particules de diamètre égal ou inférieur à 20 µm, de préférence de 0,05 à 5 µm.

14. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les particules de la matière de remplissage présentent la forme d'une ellipse qui possède un diamètre de particule égal ou inférieur à 20 µm, de préférence de 0,05 à 5 µm.

55 15. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la matière de remplissage est un métal et/ou un alliage métallique, de préférence de l'aluminium, du fer, du nickel, de l'acier inoxydable, du cuivre, du zinc, du tantale, du titane, du wolfram ou des mélanges de ces métaux.

EP 0 790 335 B1

16. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la matière de remplissage est un métalloïde, de préférence un oxyde de métal, un carbure de métal, un nitrure de métal, un silicate de métal, un sulfate de métal, un phosphate de métal, un borure de métal ou des mélanges de ces métalloïdes.

5 17. Fibre résistant aux coupures selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** présente un titre de filament individuel de 1 à 20 dtex.

18. Fils contenant les fibres selon la revendication 1.

10 19. Fils selon la revendication 18, **caractérisés en ce qu'il** s'agit de fils mélangés contenant des fibres selon la revendication 1 et des fibres de matières inorganiques.

15 20. Fils selon la revendication 18, **caractérisés en ce que** les fibres sont des fibres de matières inorganiques issues du verre, du bore, du carbone, de métaux ou de matières céramiques.

21. Utilisation de fibres résistant aux coupures selon la revendication 1 pour la fabrication de vêtements de protection, de textiles anti-vandalisme et de matériaux composés.

20

25

30

35

40

45

50

55