



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑯ Gesuchsnummer: 874/80

⑮ Inhaber:
Stamicarbon B.V., Geleen (NL)

⑯ Anmeldungsdatum: 04.02.1980

⑯ Erfinder:
Smith, Paul, Sittard (NL)
Lemstra, Pieter Jan, Brunssum (NL)
Pennings, Albertus Johannes, Norg (NL)

⑯ Patent erteilt: 31.07.1985

⑯ Vertreter:
Dr. E. Nikolaiski, Räterschen

⑯ Gesponnene und gedehnte, lösungsmittelfreie Polyäthylenfilamente sowie Verfahren zum Herstellen von lösungsmittelfreien Polymerfilamenten.

⑯ Lösungsmittelfreie Polymerfilamente stellt man her, indem man eine 1- bis 5 gew.-%ige Lösung mindestens eines Polymerisats durch eine Spinnöffnung verspinnt und bis unter die Lösungstemperatur abkühlt, ohne die Verdampfung des Lösungsmittels zu fördern. Man bringt das dabei anfallende Filament eines Polymergels auf eine Temperatur zwischen dem Quellpunkt des Polymerisats im Lösungsmittel und dem Schmelzpunkt des Polymerisats und dehnt mindestens fünf mal. Das zu dehnende Filament enthält mindestens 25 Gew.-% Lösungsmittel, berechnet auf das Polymerisat. Nach dem Dehnen wird das restliche Lösungsmittel entfernt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Gesponnene und gedeckte, lösungsmittelfreie Polyäthylenfilamente mit einer Zugfestigkeit von mindestens 1,2 GPa.
 2. Verfahren zum Herstellen von lösungsmittelfreien Polymerfilamenten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine 1- bis 5 gew.%ige Lösung mindestens eines Polymerisats durch eine Spinnöffnung verspinnt und bis unter die Lösungstemperatur abkühlt, ohne die Verdampfung des Lösungsmittels zu fördern, das dabei anfallende Filament eines Polymergels auf eine Temperatur zwischen dem Quellpunkt des Polymerisats im Lösungsmittel und dem Schmelzpunkt des Polymerisates bringt und mindestens fünfmal dehnt, wobei das zu dehnende Filament mindestens 25 Gew.% Lösungsmittel, berechnet auf das Polymerisat, enthält, und das restliche Lösungsmittel entfernt.
 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das gesponnene Filament bis unter den Quellpunkt des Polymerisats im Lösungsmittel abkühlt.
 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das erhaltene Filament eines Polymergels dehnt unter mindestens teilweiser Entfernung des Lösungsmittels.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Filament dehnt, das mindestens die gleiche Gewichtsmenge an Lösungsmittel, berechnet auf das Polymerisat, enthält.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens zehnmal dehnt.
-

Die vorliegende Erfindung betrifft gesponnene und gedeckte, lösungsmittelfreie Polyäthylenfilamente sowie ein Verfahren zur Herstellung von lösungsmittelfreien Polymerfilamenten.

Filamente werden durch Verspinnen linearer Polymerisate hergestellt. Das Polymerisat wird dabei in eine Flüssigform (Schmelze, Lösung) gebracht und versponnen. Die im gebildeten Filament willkürlich orientierten Molekülketten müssen danach durch Dehnen in die Längsrichtung des Filamentes gerichtet werden. Wiewohl auch andere Stoffe verspinnbar sein können, sind kettenförmige Makromoleküle eine wichtige Voraussetzung für die Verspinnbarkeit zu Filamenten. Verzweigungen beeinflussen die Filamentbildung und die mechanischen Eigenschaften in negativem Sinn. Aus diesem Grund geht man für das Herstellen von Filamenten soviel wie möglich von linearen Polymerisaten aus, wenn auch ein geringes Mass der Verzweigung sich meistens nicht vermeiden lässt und übrigens auch zulässig ist.

Durch das Dehnen von Filamenten werden die kettenförmigen Makromoleküle in die Längsrichtung orientiert, wobei die Stärke der Filamente zunimmt. Die Stärke bleibt jedoch in vielen Fällen weit unter den Werten, die man theoretisch erwarten dürfte. Es sind bereits viele Versuche unternommen worden, Filamente herzustellen, deren Zugfestigkeit und Modul sich den theoretischen Möglichkeiten besser entsprechen. Diese Versuche, über die in Veröffentlichungen von Juyn in Plastica 31 (1978) 262-270 und von Bigg in Polymer Eng. Sci. 16 (1976) 725-734 eine Übersicht gegeben ist, haben keine befriedigenden Ergebnisse gezeigt. In einigen Fällen konnte wohl der Modul, allerdings nicht die Zugfestigkeit in ausreichendem Masse verbessert werden.

Um die vorstehend beschriebenen Anforderungen zu erfüllen, besitzt daher das gesponnene und gedeckte, lösungsmittelfreie Polyäthylenfilament erfindungsgemäß eine Zugfestigkeit von mindestens 1,2 GPa.

Lösungsmittelfreie Polymerfilamente werden erfindungs-

gemäß dadurch hergestellt, dass man eine 1- bis 5 gew.%ige Lösung mindestens eines Polymerisats durch eine Spinnöffnung verspinnt und bis unter die Lösungstemperatur abkühlt, ohne die Verdampfung des Lösungsmittels zu fördern, das dabei anfallende Filament eines Polymergels auf eine Temperatur zwischen dem Quellpunkt des Polymerisats im Lösungsmittel und dem Schmelzpunkt des Polymerisates bringt und mindestens fünfmal dehnt, wobei das zu dehnende Filament mindestens 25 Gew.% Lösungsmittel, berechnet auf das Polymerisat, enthält, und das restliche Lösungsmittel entfernt.

In vorteilhafter Weise kann das gesponnene und gedeckte, lösungsmittelfreie Polyäthylenfilament nach der Erfindung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, **15** so dass die hohe Zugfestigkeit und z.B. auch ein hoher Modul für das Polyäthylenfilament erreicht werden.

Beim sogenannten Trockenspinnen, einem in technischem Massstab angewandten, allgemein bekannten Verfahren, wird eine Lösung eines verspinnbaren Polymerisats in einem **20** Schacht versponnen, durch den - meistens erwärme - Luft geblasen wird, um das Lösungsmittel ganz oder grösstenteils aus dem Filament zu verdampfen. Die Temperatur im Schacht ist dabei unter dem Schmelzpunkt des Polymerisates, so dass dies beim Verdampfen des Lösungsmittels niederschlägt, wodurch die mechanische Stärke des Filaments, die **25** beim Austreten aus der Spinnöffnung noch sehr gering ist, zunimmt. Die Stärke wird danach während des Dehns bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt des Polymerisates erhöht.

30 Bei dem Verfahren nach der Erfindung wird nunmehr das Verdampfen des Lösungsmittels aus dem soeben gesponnenen Filament während dessen Kühlphase nicht gefördert. Das Filament kann in jeder geeigneten Weise bis unter den Lösungspunkt und insbesondere bis unter den Quellpunkt **35** des Polymerisats im Lösungsmittel abgekühlt werden, z.B. indem das Filament in ein Wasserbad oder durch einen Schacht geleitet wird, wobei durch den Schacht keine oder nahezu keine Luft geblasen wird. Eine geringe Verdampfung des Lösungsmittels aus dem Filament wird z.B. oft von selbst **40** stattfinden und nicht vermieden werden können. Es schadet nicht im geringsten, solange man die Verdampfung nicht aktiv fördert und die Menge des Lösungsmittels im Filament nicht unter 25 Gew.% vorzugsweise nicht bis unter gleiche Gewichtsmengen an Lösungsmittel in bezug auf das Polymerisat verringert. Unter Umständen kann man eine Verdampfung des Lösungsmittels verringern oder verhindern, indem man es in einer Lösungsmitteldampf enthaltenden Atmosphäre verspinnt.

Beim Abkühlen bis unter die Lösungstemperatur und insbesondere z.B. bis unter den Quellpunkt des Polymerisats im Lösungsmittel schlägt das Polymerisat aus der Lösung nieder und es entsteht ein Gel. Ein aus diesem polymeren Gel bestehendes Filament weist eine ausreichende mechanische Stärke auf, um weiterverarbeitet werden zu können, z.B. über in der **55** Spinntechnik übliche Führungen, Rollen oder dergleichen.

Ein solches Filament wird auf eine Temperatur zwischen dem Quellpunkt des Polymerisats im Lösungsmittel und dem Schmelzpunkt des Polymerisats erwärmt und bei dieser Temperatur mindestens fünfmal gedehnt. Dies kann dadurch **60** geschehen, dass das Filament in eine Zone mit einem gasförmigen oder einem flüssigen Medium eingeleitet wird, die auf der gewünschten Temperatur gehalten wird. Dafür ist z.B. ein Rohrofen mit Luft als gasförmigem Medium sehr vorteilhaft, man kann aber auch ein Flüssigkeitsbad oder jede andere **65** dazu geeignete Vorrichtung verwenden. Ein gasförmiges Medium ist leichter zu handhaben und hat den Vorzug.

Beim Dehnen des Filamentes wird z.B. Lösungsmittel verdampfen oder - wenn eine Flüssigkeit als Medium eingesetzt

wird - sich in der Flüssigkeit auflösen. Vorzugsweise fördert man die Verdampfung durch dazu geeignete Massnahmen, wie Abfuhr des Lösungsmitteldampfs, z.B. dadurch, dass ein Gas- oder ein Luftstrom in der Dehnzone am Filament entlang geleitet wird. Das Lösungsmittel soll in der Regel mindestens teilweise verdampfen, aber vorzugsweise lässt man es mindestens grösstenteils verdampfen, so dass das Filament am Ende der Dehnzone z.B. höchstens noch eine geringe Menge, z.B. nicht mehr als einige Prozent berechnet auf den Feststoff des Lösungsmittels enthält. Das anfallende Filament soll lösungsmittelfrei sein, und zweckmässig wählt man die Bedingungen derart, dass dieser Zustand z.B. bereits in der Dehnzone erreicht wird, jedenfalls nahezu erreicht wird.

Überraschenderweise kann man mit dem erfindungsgemässen Verfahren Filamente herstellen, die bedeutend stärker sind als solche aus dem gleichen Material, die nach einem üblichen Trockenspinnverfahren hergestellt worden sind, d.h. Zugfestigkeit und Modul der in Frage stehenden Filamente sind bedeutend besser. Nach den in den vorstehend genannten Veröffentlichungen von Juyn und Bigg beschriebenen Verfahren ist es zwar gelungen, Filamente mit grösserem Modul herzustellen, die Zugfestigkeit liess aber immer noch sehr zu wünschen übrig. Ausserdem ist die Produktivität solcher Verfahren niedrig.

Das erfindungsgemässen Verfahren unterscheidet sich von üblichen Trockenspinnverfahren dadurch, dass ein Filament z.B. eine beträchtliche Menge an Lösungsmitteln für das verspinnbare Material enthält, bei einer Temperatur, bei der das verspinnbare Material mindestens im Lösungsmittel quellen wird, z.B. unter Entfernung des Lösungsmittels gedehnt wird, während bei üblichen Spinnverfahren lösungsmittelfreie Filamente gedehnt werden.

Eine Bedingung für das Trockenspinnen ist die Löslichkeit des linearen Polymerisats in einem geeigneten Lösungsmittel. Für jedes lösbare Polymerisat ist eine Anzahl Lösungsmittel bekannt. Aus ihnen kann man das geeignete Lösungsmittel herausfinden, dessen Siedepunkt nicht so hoch liegt, dass es sich schwer aus dem Filament verdampfen lässt, und nicht so niedrig, dass es zu flüchtig ist und durch zu schnelle Verdampfung die Filamentbildung stören würde oder sonst unter Druck verarbeitet werden muss.

Das Auflösen eines Polymerisats in einem geeigneten Lösungsmittel verläuft über Quellungen. Unter Aufnahme von Lösungsmitteln und Zunahme des Volumens entsteht ein stark gequollenes Gel, das jedoch aufgrund seiner Steifigkeit und seiner Formbeständigkeit noch als eine Art Feststoff zu betrachten ist. Allgemein wird angenommen, dass das Polymerisat aus geordneten (kristallinen) und weniger geordneten (amorphen) Bereichen aufgebaut ist. Die geordneten Bereiche können dabei als Verankerungspunkt dienen und so die Formbeständigkeit des Gels bewerkstelligen. Die Gelbildung und das Auflösen sind temperaturabhängig. Ein bestimmtes Polymerisat kann nur über einer gewissen Temperatur in einem Lösungsmittel aufgelöst werden. Unter dieser Lösungstemperatur findet nur Quellung statt, und je nachdem die Temperatur niedriger ist, wird die Quellung geringer und ist auf einmal zu vernachlässigen. Als Quellpunkt oder Quelltemperatur wird die Temperatur betrachtet, bei der eine klar wahrnehmbare Volumenvergrösserung und eine deutlich wahrnehmbare Lösungsmittelaufnahme von 5 bis 10% des Polymerisatgewichts eintritt. Einfachheitshalber wählt man als Quelltemperatur, über der gedehnt werden muss, die Temperatur, bei der z.B. deutlich 10% Lösungsmittel unter Quellung in das Polymerisat aufgenommen werden.

Bei üblichen Trockenspinnverfahren verarbeitet man aus spinntechnischen und wirtschaftlichen Gründen meistens 5- bis 30 gew.%ige Lösungen. Im erfindungsgemässen Ver-

fahren können 1- bis 5 gew.%ige Lösungen verwendet werden. Niedrigere Konzentrationen ergeben keine Vorteile und sind in wirtschaftlicher Hinsicht unvorteilhaft.

Geeignete Dehnungsverhältnisse lassen sich leicht experimentell feststellen. Die Zugfestigkeit und der Modul der Filamente sind innerhalb gewisser Grenzen etwa proportional zum Dehnungsverhältnis. Je nachdem stärkere Filamente erwünscht sind, wird das Dehnungsverhältnis grösser gewählt werden müssen.

10 Man dehnt mindestens fünfmal und vorzugsweise mindestens zehnmal, insbesondere mindestens zwanzigmal. Grosse Dehnungsverhältnisse z.B. von 30 bis 40 und sogar mehr sind durchaus möglich, und man erhält dabei Filamente, deren Zugfestigkeit und Modul erheblich grösser sind als die der nach dem üblichen Verfahren hergestellten Filamente.

Bei üblichen Trockenspinnverfahren sind die Durchmesser der Spinnöffnungen in den Spindüsen meistens klein. Im allgemeinen sind sie 0,02 bis 1,0 mm gross. Besonders wenn kleine Spinnöffnungen ($\leq 0,2$ mm) verwendet werden, ist das 20 Spinnverfahren für Verunreinigungen in der Spinnlösung sehr empfindlich und muss man sie sorgfältig von festen Verunreinigungen freimachen und -halten. An den Spindüsen werden meistens Filter angeordnet. Trotzdem müssen sie nach kurzer Zeit gereinigt werden und es ergeben sich 25 noch wiederholt Verstopfungen.

Bei dem Verfahren nach der Erfindung kann man grössere Spinnöffnungen von mehr als 0,2 mm, z.B. 0,5 bis 2,0 mm oder mehr, verwenden, weil z.B. bedeutend grössere Dehnungsverhältnisse und außerdem meistens niedrigere 30 Polymerisationskonzentrationen in der Spinnlösung verwendet werden als bei den bekannten Herstellungsverfahren.

Die Erfindung beschränkt sich nicht auf das Herstellen stärkerer Filamente aus gewissen Polymerisaten, sondern ist 35 im allgemeinen z.B. auf Materialien anwendbar, die durch Trockenspinnen zu Filamenten verarbeitet werden können.

Polymerisate, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren versponnen werden können, sind z.B. Polyolefine, wie Polyäthylen, Polypropylen, Äthylen-Propylenmischpolymerisate, Polyoxymethylen, Polyäthylenoxid, Polyamide, wie die einzelnen Nylonarten, Polyester, wie Polyäthylenterphthalat, Polyacrylnitril, Vinylpolymerisate, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylidenfluorid.

40 Polyolefine, wie Polyäthylen, Polypropylen, Äthylen-Propylenmischpolymerisate und höhere Polyolefine, kann man gut in Kohlenwasserstoffen, wie gesättigten aliphatischen und zyklischen sowie aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Gemischen aus diesen, wie Erdölfraktionen, auflösen. Sehr geeignet sind z.B. aliphatische oder zyklische Kohlenwasserstoffe, wie Nonan, Decan, Undecan, Dodecan, Tetralin, Decalin oder dergleichen, oder Erdölfraktionen mit entsprechenden Siedebereichen. Polyäthylen und Polypropylen löst man vorzugsweise in Decalin oder Dodecan auf. Das erfindungsgemässen Verfahren ist besonders geeignet für 55 das Herstellen von Filamenten z.B. aus Polyolefinen, vorzugsweise Polyäthylen.

Man kann auch Lösungen von zwei oder mehreren Polymerisaten in einem gemeinsamen Lösungsmittel gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren zu Filamenten verarbeiten. Die Polymerisate brauchen dazu z.B. nicht miteinander mischbar zu sein. So kann man zum Beispiel Polyäthylen und Polypropylen, die in der Schmelze nicht mischbar sind, zusammen in Decalin und in Dodecan auflösen und die so anfallenden Lösungen verspinnen.

60 Die erfindungsgemässen und die erfindungsgemäss hergestellten Filamente sind für viele Anwendungen geeignet. Man kann sie als Verstärkung in vielen Materialien verwenden, deren Verstärkung mit Fasern oder Filamenten bekannt ist,

für Bandgarne und für viele Anwendungen, bei denen z.B. ein geringes Gewicht zusammen mit einer grossen Stärke gewünscht ist. Selbstverständlich sind die Anwendungsmöglichkeiten nicht auf die zuvor genannten beschränkt. Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele näher erläutert, auf welche sie nicht beschränkt ist.

Beispiel 1

Ein hochmolekulares Polyäthylen mit einem $\bar{M} \approx 1,5 \times 10^6$ wird bei 145°C zu einer 2 gew.%igen Lösung in Decalin aufgelöst, die bei 130°C durch eine Spindüse mit einer Spinnöffnung Durchmesser 0,5 mm versponnen wird. Das Filament wird in ein auf Zimmertemperatur gehaltenes Wasserbad eingeleitet und darin abgekühlt. Das abgekühlte, 0,7 mm dicke Filament, das ein gelartiges Äusseres hat und noch etwa 98% des Lösungsmittels enthält, wird dann durch einen auf 120°C geheizten Rohrofen geleitet und mit mehreren Dehnungsverhältnissen gedehnt. Dieses Verfahren ist in der Figur 1 schematisch dargestellt. Die Polymerlösung A gelangt durch das Kühlbad B, das sie als nasses Filament C verlässt, auf die Spule D. Von da wird das Filament durch den Ofen E auf die Streckspule F geführt.

In den Figuren 2 und 3 sind die Dehnungsstärke bzw. der Modul gegen das Dehnungsverhältnis abgetragen. In der Figur 2 ist in Richtung a) die Zugfestigkeit in GPa, in Figur 3 in Richtung a) der Modul und in beiden Figuren in Richtung b) das Dehnungsverhältnis aufgetragen. Es können ein Modul von mehr als 60 GPa und eine Zugfestigkeit von fast 3 erreicht werden, während der Modul und die Zugfestigkeit von auf herkömmliche Weise hergestellten Polyäthylenfilamenten 2 bis 3 GPa bzw. etwa 0,1 GPa betragen. Die in die Figuren 2 und 3 eingetragenen Werte für den Modul und die Zugfestigkeit von Filamenten mit verschiedenen Dehnungsverhältnissen sind in der Tabelle 1 erwähnt.

Polyäthylenfilamente mit einer Zugfestigkeit über 1,2 GPa

lassen sich daher leicht mit dem Verfahren nach der Erfindung herstellen.

Tabelle 1

5	Versuch	Dehnungsverhältnis	Modul GPa	Zugfestigkeit GPa
	1	1	2,4	0,09
	2	3	5,4	0,27
10	3	7	17,0	0,73
	4	8	17,6	0,81
	5	11	23,9	1,32
	6	12	37,5	1,65
	7	13	40,9	1,72
15	8	15	41,0	1,72
	9	17	43,1	2,11
	10	25	69,0	2,90
	11	32	90,2	3,02

20

Beispiel 2

Gemäss dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird eine 2 gew.%ige Lösung eines Gemisches aus gleichen Teilen hochmolekularem Polyäthylen mit einem $\bar{M}_w = 1,5 \times 10^6$ und 25 einem hochmolekularen Polypropylen mit einem $\bar{M}_w = 3,0 \times 10^6$ bei 140°C versponnen und bei 130°C mit einem Dehnungsverhältnis von 20 gedehnt. Die Filamente weisen eine Zugfestigkeit von 1,5 GPa auf.

30

Beispiel 3

Nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird eine 2 gew.%ige Lösung aus isotaktischem Polypropylen mit einem $\bar{M}_w = 3,0 \times 10^6$ bei 140°C versponnen und bei 130°C mit einem Dehnungsverhältnis von 20 gedehnt. Die anfallenden Filamente weisen eine Zugfestigkeit von 1 GPa auf.

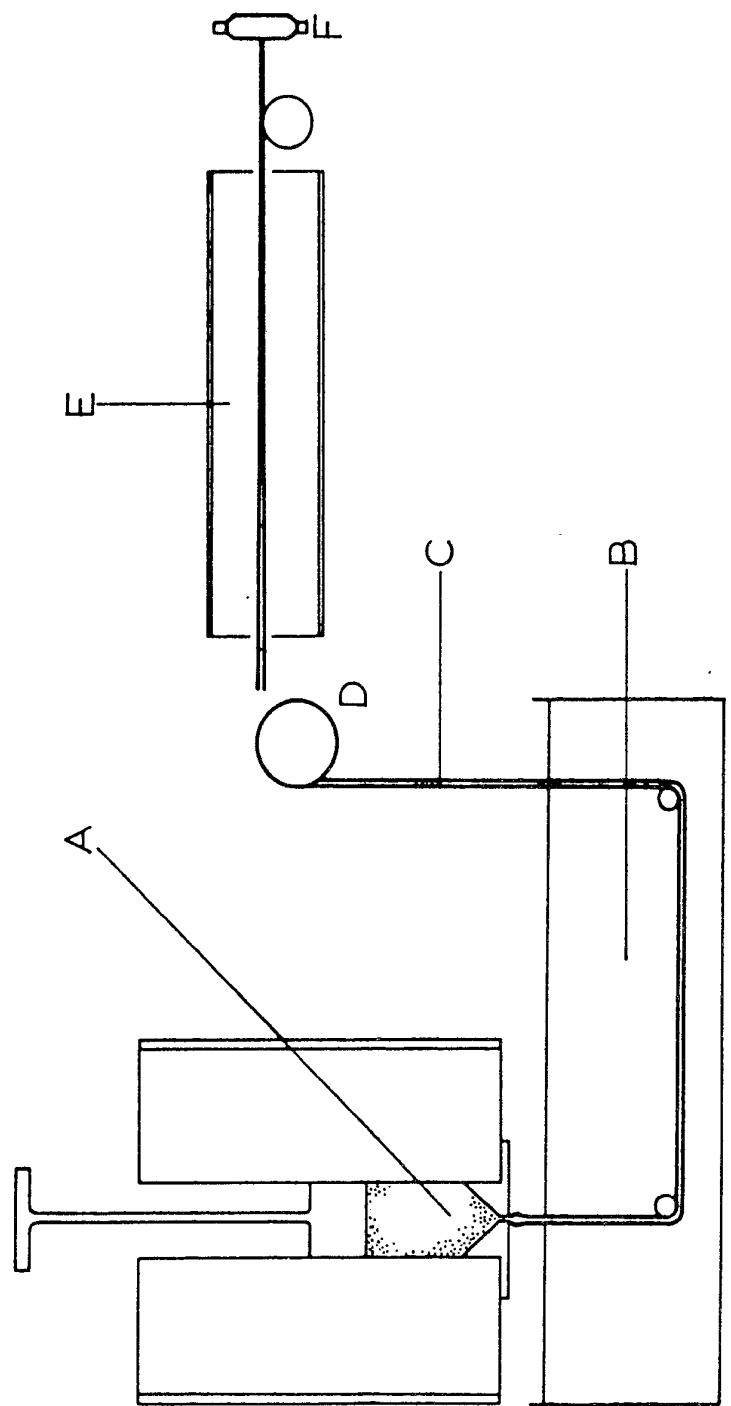
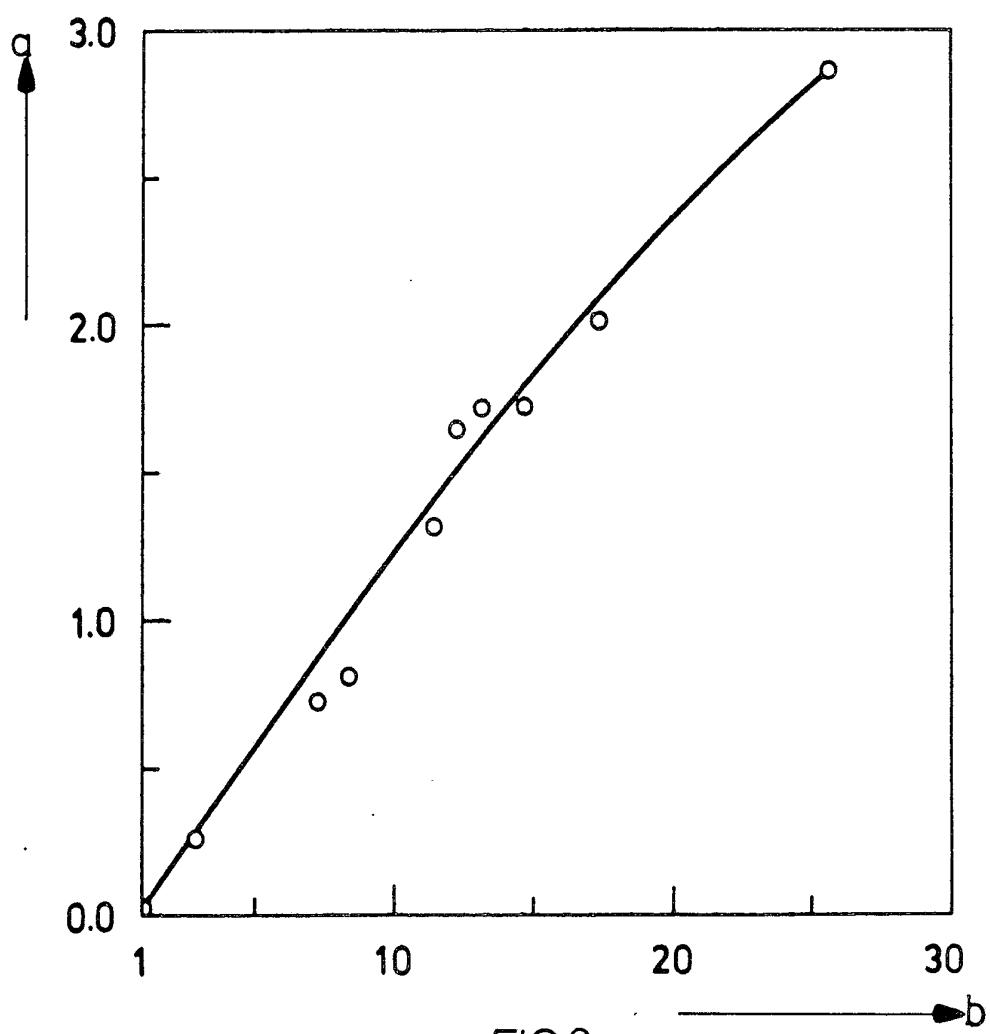


FIG.1



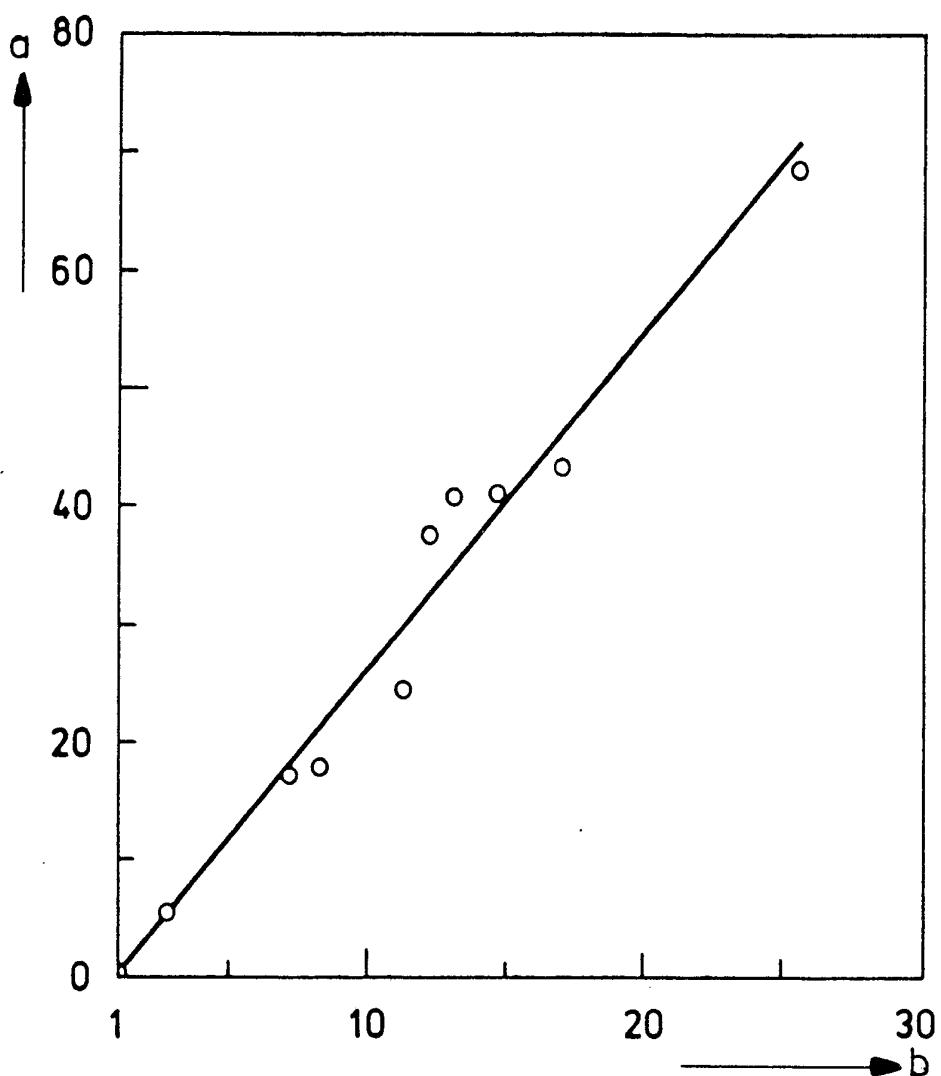


FIG. 3