

(12)

Gebrauchsmusterschrift

(21) Anmeldenummer: GM 50146/2020 (51) Int. Cl.: C08G 73/10 (2006.01)
(22) Anmeldetag: 22.07.2020
(24) Beginn der Schutzdauer: 15.11.2021
(45) Veröffentlicht am: 15.11.2021

(30) Priorität: 23.07.2019 EUROPÄISCHES PATENTAMT 19187771.1 beansprucht.	(73) Gebrauchsmusterinhaber: Evonik Fibres GmbH 4861 Schörfling am Attersee (AT)
(56) Entgegenhaltungen: DE 2442203 A1 EP 0119185 B1 US 5384390 A	(74) Vertreter: Schober Elisabeth Dipl.Ing. Dr.techn. 1200 Wien (AT) Fox Tobias Dipl.Phys. Dr.phil. 1200 Wien (AT)

(54) **Polyimidfasern für die Heißgasfiltration**

(57) Die Erfindung richtet sich auf die Bereitstellung von Polyimidfasern, die für Hochtemperaturanwendungen, wie Schutzkleidung, Isolierung oder Heißgasfiltration geeignet sind und elastische Eigenschaften und Festigkeit besser aufrechterhalten und wenig Schrumpf zeigen, insbesondere bei Temperaturen über 260 °C.

Beschreibung

POLYIMIDFASERN FÜR DIE HEIßGASFILTRATION

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung richtet sich auf die Bereitstellung von Polyimidfasern, die für Hochtemperaturanwendungen, wie Schutzkleidung, Isolierung oder Heißgasfiltration geeignet sind und elastische Eigenschaften und Festigkeit besser aufrechterhalten und wenig Schrumpf zeigen, insbesondere bei Temperaturen über 260 °C.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] In einem Trockenspinnverfahren aus einer Polyimidlösung durch Verdampfung des Lösungsmittels erspommene und anschließend bei hohen Temperaturen verstreckte Fasern aus einem aus 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (= BTDA) und einer Mischung von 4,4'-Methylenbis(phenyldiisocyanat) (= MDI) und 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat (= TDI) hergestellten Polyimid sind aus US 3,985,934 und US 4,801,502 bekannt und im Handel von Evonik Fibres GmbH unter dem Handelsnamen P84® erhältlich. Diese Fasern haben eine gute Stabilität bei Temperaturen bis zu 260 °C und können zur Herstellung von Filtern für die Heißgasfiltration verwendet werden. Schlauchfilter, die Nadelfilze aus P84®-Fasern umfassen, werden gemeinhin für die Heißgasfiltration bei der Zementherstellung und in Kraftwerken verwendet.

[0003] US 5,120,814 offenbart aus einem aus 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und einer Mischung von nur 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat in Gegenwart eines Natriummethylat-Katalysators hergestellten Polyimid mit höherer Glasübergangstemperatur und verbesserter thermischer Stabilität trocken erspommene Fasern.

[0004] US 5,384,390 offenbart die Herstellung von Polyimidfasern nach einem Trockenspinnverfahren mit anschließender Wärmebehandlung in unverstrecktem Zustand. Die resultierenden Fasern zeigen einen geringen Schrumpf bei Temperaturen von bis zu 280 °C, haben aber eine geringere Festigkeit von 15-22 cN/tex als verstreckte P84®-Fasern, was sie für die Heißgasfiltration und Schutzkleidung weniger gut geeignet macht.

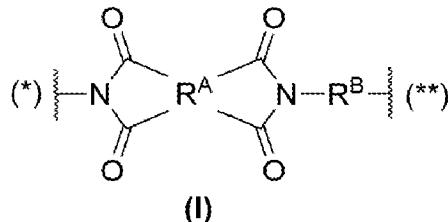
[0005] WO 2011/009919 und WO 2014/202324 offenbaren die Herstellung von Hohlfasermembranen für die Gastrennung aus einem aus einer Mischung von 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid (= PMDA) und einer Mischung von 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat hergestellten Polyimid nach einem Nassspinnverfahren mit Phaseninversionskoagulation des Polyimids. Durch dieses Nassspinnverfahren erhaltene Hohlfasern haben eine makroporöse Struktur und einen kreisförmigen Querschnitt.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0006] Im Zuge der vorliegenden Erfindung wurde nun gefunden, dass die für die Heißgasfiltration verwendeten Polyimidfasern des Standes der Technik bei Verwendung bei Temperaturen über 260 °C einen Verlust an elastischen Eigenschaften erleiden, wodurch die Filterkuchenentfernung aus Heißgasfiltrationsschlauchfiltern weniger effizient wird, was zu erhöhtem Druckverlust des Filters führt und eine häufigere Filterreinigung durch Druckpulse erfordert. Die Aufrechterhaltung der Elastizität ist eine kritische Eigenschaft für die Polyimidfaser bei Verwendung bei der Heißgasfiltration sowie bei Anwendungen als Textilfaser, beispielsweise für Schutzkleidung. Hierbei sind elastische Eigenschaften der Polyimidfaser eine Voraussetzung dafür, dass das Kleidungsstück seine Form behält und nicht mit der Zeit steif und unflexibel wird. Diese elastischen Eigenschaften können anhand der Biegelänge gemäß DIN EN ISO 9073-7 und DIN 53362 beurteilt werden. Im Zuge der Erfindung wurde ferner gefunden, dass aus einem aus einer Mischung von 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid und einer Mischung von 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat hergestelltem Polyimid nach einem Trockenspinnverfahren hergestellte Polyimidfasern ihre elastischen Eigenschaften bei höheren

Temperaturen von mehr als 260 °C behalten. Aus diesen neuen Polyimidfasern hergestellte Heißgasfilter sind daher weniger anfällig gegenüber Leistungsverlusten infolge einer Überschreitung ihrer maximalen Betriebstemperatur als Filter aus Polyimidfasern des Standes der Technik. Im Zuge der Erfindung wurde ferner gefunden, dass verstreckte Fasern aus diesem Polyimid eine hohe Festigkeit haben, aber überraschenderweise viel weniger Schrumpf zeigen, insbesondere bei Temperaturen von mehr als 260 °C, als verstreckte Polyimidfasern des Standes der Technik aus einem Trockenspinnverfahren.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist daher eine Polyimidfaser, umfassend ein Polyimid, das Monomereinheiten der Formel (I) umfasst:



wobei R^A aus der Gruppe bestehend aus 3,3',4,4'-Benzophenontetrayl (R^{A1}) und 1,2,4,5 Phenylentetrayl (R^{A2}) ausgewählt ist,

wobei das Molverhältnis von R^{A1} : R^{A2} in den Monomereinheiten der Formel (I) in dem Polyimid 95 : 5 bis 50 : 50 beträgt,

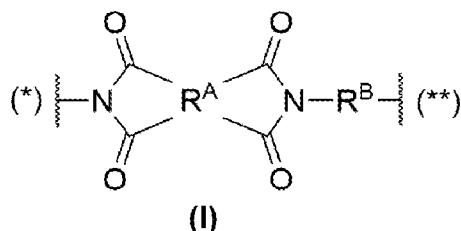
wobei R^B aus der Gruppe bestehend aus 2,4-Toluoldiyl und 2,6-Toluoldiyl ausgewählt ist,

wobei die Polyimidfaser eine Festigkeit von mehr als 30 cN/tex aufweist

und wobei die Reste R^B in den Monomereinheiten in dem Polyimid gleich oder verschieden sind und wobei die mit „(*)“ angegebene Bindung eine Monomereinheit an die mit „(**)“ angegebene Bindung der benachbarten Monomereinheit bindet.

[0008] Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Polyimidfaser, das folgende Schritte umfasst:

(a) Herstellen einer Lösung eines Polyimids, das Monomereinheiten der Formel (I) umfasst:



wobei R^A aus der Gruppe bestehend aus 3,3',4,4'-Benzophenontetrayl (R^{A1}) und 1,2,4,5 Phenylentetrayl (R^{A2}) ausgewählt ist,

wobei das Molverhältnis von R^{A1} : R^{A2} in den Monomereinheiten der Formel (I) in dem Polyimid 95 : 5 bis 50 : 50 beträgt,

wobei R^B aus der Gruppe bestehend aus 2,4-Toluoldiyl und 2,6-Toluoldiyl ausgewählt ist,

wobei die Polyimidfaser eine Festigkeit von mehr als 30 cN/tex aufweist

und wobei die Reste R^B in den Monomereinheiten in dem Polyimid gleich oder verschieden sind

und wobei die mit „(*)“ angegebene Bindung eine Monomereinheit an die mit „(**)“ angegebene Bindung der benachbarten Monomereinheit bindet,

in einem dipolaren aprotischen Lösungsmittel;

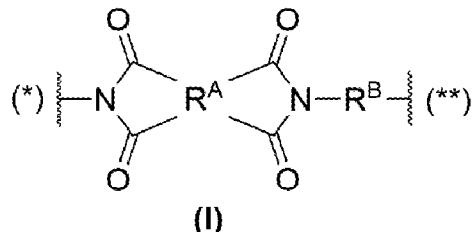
(b) Spinnen der erhaltenen Lösung nach einem Trockenspinnverfahren in eine Gasatmosphäre mit einer Temperatur von 160 °C bis 350 °C zum Erhalt einer Faser;

(c) Trocknen der Faser bei einer Temperatur von 180 °C bis 220 °C zum Erhalt einer getrock-

- neten Faser; und
- (d) Verstrecken der getrockneten Faser bei einer Temperatur von 280 °C bis 440 °C um einen Faktor von 1 : 2 bis 1 : 6.

Nähere Beschreibung der Erfindung

[0009] Die Polyimidfaser gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung umfasst ein Polyimid, das Monomereinheiten der Formel (I) umfasst:



wobei R^A aus der Gruppe bestehend aus $R^{A1} = 3,3',4,4'$ -Benzophenontetrayl und $R^{A2} = 1,2,4,5$ -Phenylentetrayl ausgewählt ist,

wobei das Molverhältnis von $R^{A1} : R^{A2}$ in allen Monomereinheiten der Formel (I) in dem Polyimid 95 : 5 bis 50 : 50, bevorzugt 65 : 35 bis 55 : 45, weiter bevorzugt 60 : 40 beträgt,

wobei R^B aus der Gruppe bestehend aus 2,4-Toluoldiyl, 2,6-Toluoldiyl ausgewählt ist,

wobei die Polyimidfaser eine Festigkeit von mehr als 30 cN/tex, bevorzugt von 35 bis 60 cN/tex, noch weiter bevorzugt von 40 bis 50 cN/tex, aufweist

und wobei die Reste R^B in den Monomereinheiten in dem Polyimid gleich oder verschieden, bevorzugt verschieden, sind,

wobei es in denjenigen bevorzugten Fällen, in denen das Polyimid 2,4-Toluoldiyl und 2,6-Toluoldiyl als R^B umfasst, bevorzugt ist, dass das Molverhältnis von Gruppen 2,4-Toluoldiyl : 2,6-Toluoldiyl in allen Monomereinheiten der Formel (I) in dem Polyimid 1 : 9 bis 9 : 1, weiter bevorzugt 3 : 1 bis 17 : 3, ganz besonders bevorzugt 4 : 1 beträgt,

und wobei die mit „(*)“ angegebene Bindung eine Monomereinheit an die mit „(**)“ angegebene Bindung der benachbarten Monomereinheit bindet.

[0010] Es wurde überraschenderweise entdeckt, dass die erfindungsgemäße Faser eine Festigkeit von mehr als 30 cN/tex, bevorzugt 35 bis 60 cN/tex, noch weiter bevorzugt 40 bis 50 cN/tex, ganz besonders bevorzugt 42 cN/tex, zeigt. Diese Festigkeit unterscheidet die Faser der Erfindung von den Fasern des Standes der Technik. Durch die Merkmale des nachstehend beschriebenen Herstellverfahrens der Faser werden der Faser andere, vorteilhafte strukturelle Eigenschaften verliehen, die sich in dieser höheren Festigkeit widerspiegeln. Aufgrund der höheren Festigkeit eignet sich die erfindungsgemäße Faser besonders gut für Textilanwendungen.

[0011] „Festigkeit“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung gemäß DIN EN ISO 5079 bestimmt. Die Einheit „cN/tex“ ist dem Fachmann bekannt und bedeutet die durchschnittliche maximale Zugfestigkeit pro Textilfaser gemäß Bestimmung nach DIN EN ISO 5079, wobei „tex“ 1 g pro 1 km Faser bedeutet.

[0012] In Formel (I) ist R^A aus der Gruppe bestehend aus $R^{A1} = 3,3',4,4'$ -Benzophenontetrayl und $R^{A2} = 1,2,4,5$ -Phenylentetrayl ausgewählt.

[0013] [013] In dem Polyimid beträgt das Molverhältnis von R^{A1} zu R^{A2} in allen Monomereinheiten der Formel (I) in dem Polyimid 95 : 5 bis 50 : 50, bevorzugt 65 : 35 bis 55 : 45, weiter bevorzugt 60 : 40. „Das Molverhältnis von R^{A1} zu R^{A2} in allen Monomereinheiten der Formel (I) in dem Polyimid“ bezieht sich auf das Molverhältnis von R^{A1} zu R^{A2} über alle Monomereinheiten der Formel (I) in einer gegebenen Polyimid-Polymerkette.

[0014] Dieses Molverhältnis kann durch die jeweiligen Mengen von BTDA und PMDA, die bei der Synthese des Polyimids zugegeben werden, gesteuert werden. In einem gegebenen Polyimid

kann dieses Molverhältnis durch Hydrazinolyse und HPLC-Analyse bestimmt werden.

[0015] Vorzugsweise umfasst das Polyimid mindestens 10 Monomereinheiten der Formel (I), noch weiter bevorzugt mindestens 100 Monomereinheiten der Formel (I), noch weiter bevorzugt 100 bis 10.000, noch weiter bevorzugt 100 bis 5000 und noch weiter bevorzugt 100 bis 1000 Monomereinheiten der Formel (I).

[0016] In Formel (I) ist R^B aus der Gruppe bestehend aus 2,4-Toluoldiyl und 2,6-Toluoldiyl ausgewählt. In den Monomereinheiten gemäß Formel (I) in dem Polyimid sind die Reste R^B gleich oder verschieden. Bevorzugt sind sie verschieden, was bedeutet, dass das Polyimid 2,4-Toluoldiyl und 2,6-Toluoldiyl als R^B umfasst. In denjenigen bevorzugten Fällen, in denen das Polyimid 2,4-Toluoldiyl und 2,6-Toluoldiyl als R^B umfasst, ist es weiter bevorzugt, dass das Molverhältnis von Gruppen 2,4-Toluoldiyl : 2,6-Toluoldiyl in allen Monomereinheiten der Formel (I) in dem Polyimid 1 : 9 bis 9 : 1, weiter bevorzugt 3 : 1 bis 17 : 3, ganz besonders bevorzugt 4 : 1 beträgt.

[0017] „Das Molverhältnis von Gruppen 2,4-Toluoldiyl : 2,6-Toluoldiyl in allen Monomereinheiten der Formel (I) in dem Polyimid“ bezieht sich auf das Molverhältnis von 2,4-Toluoldiyl zu 2,6-Toluoldiyl über alle Monomereinheiten der Formel (I) in einer gegebenen Polyimid-Polymerkette.

[0018] Dieses Molverhältnis kann durch die jeweiligen Mengen von 2,4-Toluylendiisocyanat und 2,6-Toluylendiisocyanat, die bei der Synthese des Polyimids zugegeben werden, gesteuert werden. In einem gegebenen Polyimid kann dieses Molverhältnis durch Hydrazinolyse und HPLC-Analyse bestimmt werden.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform hat die Polyimidfaser der vorliegenden Erfindung eine Feinheit (Faserdurchmesser) von 0,6 bis 10 dtex, bevorzugt 1,0 bis 5,5 dtex. „Feinheit (Faserdurchmesser)“ wird erfindungsgemäß nach DIN EN ISO 1973, Punkt 8.2 (Vibroskop-Verfahren) gemessen.

[0020] Es ist ferner bevorzugt, dass die Polyimidfaser der Erfindung einen nicht kreisförmigen Querschnitt aufweist mit einem Umfang, der sowohl konvexe als auch konkave Abschnitte aufweist. Dies ist vorteilhaft, da die Faser eine höhere spezifische Oberfläche und somit eine höhere Filtrationseffizienz im Vergleich zu rund geformten Fasern aufweist.

[0021] Die Endgruppe der ersten Wiederholungseinheit des erfindungsgemäßen Polyimids, die für diese in der Formel (I) an der durch „(*)“ definierten Bindung vorliegt, und die Endgruppe der letzten Wiederholungseinheit des erfindungsgemäßen Polyimids, die für diese in der Formel (I) an der durch „(**)“ definierten Bindung vorliegt, unterliegen keinen besonderen Beschränkungen und ergeben sich aus dem bei dem Verfahren zur Herstellung des Polyimids gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung verwendeten Polymerisationsverfahren. Bevorzugt sind diese Endgruppen aus Wasserstoff, Hydroxyl und einem Phenylrest, der gegebenenfalls durch mindestens eine aus NH_2 und $-\text{COOH}$ ausgewählte Gruppe substituiert sein kann, ausgewählt. Weiter bevorzugt sind diese Endgruppen aus 4-Aminophenyl und einer durch zwei $-\text{COOH}$ -Gruppen substituierten Phenylgruppe ausgewählt.

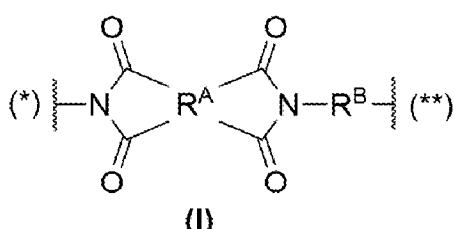
[0022] Das Polyimid der Erfindung umfasst vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% Monomereinheiten der Formel (I), weiter bevorzugt mindestens 90 Gew.-% Monomereinheiten der Formel (I), noch weiter bevorzugt mindestens 95 Gew.-% Monomereinheiten der Formel (I), noch weiter bevorzugt mindestens 99 Gew.-% Monomereinheiten der Formel (I), noch weiter bevorzugt mindestens 99,9 Gew.-% Monomereinheiten der Formel (I). Ganz besonders bevorzugt besteht das Polyimid gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung aus Monomereinheiten der Formel (I), wobei die Endgruppe der ersten Wiederholungseinheit des Polyimids gemäß Formel (I) an der durch „(*)“ definierten Bindung und die Endgruppe der letzten Wiederholungseinheit des Polyimids gemäß Formel (I) an der durch „(**)“ definierten Bindung aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Hydroxyl und einem Phenylrest, der gegebenenfalls durch mindestens eine aus NH_2 und $-\text{COOH}$ ausgewählte Gruppe substituiert sein kann, ausgewählt sind. Weiter bevorzugt sind diese Endgruppen aus der Gruppe bestehend aus 4-Aminophenyl und einer durch zwei $-\text{COOH}$ -Gruppen substituierten Phenylgruppe ausgewählt.

[0023] Die Polyimidfaser der Erfindung umfasst vorzugsweise mehr als 90 Gew.-%, bevorzugt mehr als 99,7 Gew.-%, weiter bevorzugt mehr als 99,9 Gew.-%, des Polyimids der Formel (I), wobei es sich bei dem Rest um einen Gehalt an Mitteln zur Endbehandlung, wie Avivage, Antistatika und Restlösungsmittel handelt, der normalerweise unter 10 Gew.-%, weiter bevorzugt unter 0,3 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unter 0,1 Gew.-%, liegt.

[0024] Die Polyimidfasern gemäß der Erfindung behalten ihre elastischen Eigenschaften und zeigen viel weniger Schrumpf als Fasern des Standes der Technik bei höheren Temperaturen von mehr als 260 °C, bevorzugt in einem Bereich von 280 °C bis 550 °C, weiter bevorzugt von 280 °C bis 450 °C.

[0025] Die Polyimide, die Teil der Polyimidfaser gemäß der vorliegenden Erfindung sind, werden durch ein Verfahren zur Herstellung einer Polyimidfaser hergestellt, das folgende Schritte umfasst:

- (a) Herstellen einer Lösung eines Polyimids der Formel (I):



wobei R^A aus der Gruppe bestehend aus $R^{A1} = 3,3',4,4'$ -Benzophenontetrayl und $R^{A2} = 1,2,4,5$ -Phenylentetrayl ausgewählt ist,

wobei das Molverhältnis von $R^{A1} : R^{A2}$ in allen Monomereinheiten der Formel (I) in dem Polyimid 95 : 5 bis 50 : 50, bevorzugt 65 : 35 bis 55 : 45, weiter bevorzugt 60 : 40 beträgt,

wobei R^B aus der Gruppe bestehend aus 2,4-Toluoldiyyl, 2,6-Toluoldiyyl ausgewählt ist,

wobei die Polyimidfaser eine Festigkeit von mehr als 30 cN/tex, bevorzugt von 35 bis 60 cN/tex, noch weiter bevorzugt von 40 bis 50 cN/tex, aufweist

und wobei die Reste R^B in den Monomereinheiten in dem Polyimid gleich oder verschieden sind

wobei es in denjenigen bevorzugten Fällen, in denen das Polyimid 2,4-Toluoldiyyl und 2,6-Toluoldiyyl als R^B umfasst, bevorzugt ist, dass das Molverhältnis von Gruppen 2,4-Toluoldiyyl : 2,6-Toluoldiyyl in allen Monomereinheiten der Formel (I) in dem Polyimid 1 : 9 bis 9 : 1, weiter bevorzugt 3 : 1 bis 17 : 3, ganz besonders bevorzugt 4 : 1 beträgt,

und wobei die mit „(*)“ angegebene Bindung einer Monomereinheit an die mit „(**)“ angegebene Bindung der benachbarten Monomereinheit bindet,

in einem dipolaren aprotischen Lösungsmittel;

- (b) Spinnen der erhaltenen Lösung nach einem Trockenspinnverfahren in eine Gasatmosphäre mit einer Temperatur von 160 °C bis 350 °C zum Erhalt einer Faser;
 (c) Trocknen der Faser bei einer Temperatur von 180 °C bis 220 °C zum Erhalt einer getrockneten Faser; und
 (d) Verstrecken der getrockneten Faser bei einer Temperatur von 280 °C bis 440 °C, bevorzugt 280 °C bis 420 °C, um einen Faktor von 1 : 2 bis 1 : 6, bevorzugt 1 : 4.

[0026] Schritt (a) des Verfahrens zur Herstellung einer Polyimidfaser ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 2014/202324 A1 beschrieben.

[0027] Bevorzugt wird eine Lösung gemäß Schritt (a) des Verfahrens zur Herstellung einer Polyimidfaser hergestellt, indem zunächst das Polyimid hergestellt wird. Die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Polyimide können durch Polykondensation einer Mischung der beiden Dianhydridverbindungen, die im jeweiligen Molverhältnis von 95 : 5 bis 50 : 50, bevorzugt 65 : 35 bis 55 : 45, weiter bevorzugt 60 : 40 verwendet werden, nämlich 3,4,3',4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (= BTDA) und 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid (= PMDA) mit einer oder beiden der Verbindungen 2,4-Toluylendiisocyanat und 2,6-Toluylendiisocyanat unter

Freisetzung von Kohlendioxid hergestellt werden. In denjenigen bevorzugten Ausführungsformen, in denen in Schritt (a) des Verfahrens zur Herstellung eines Polyimids gemäß der Erfindung 2,4-Toluylendiisocyanat und 2,6-Toluylendiisocyanat verwendet werden, ist es ferner bevorzugt, dass das in Schritt (a) des Verfahrens zur Herstellung einer Polyimidfaser gemäß der Erfindung verwendete Molverhältnis von 2,4-Toluylendiisocyanat zu 2,6-Toluylendiisocyanat 1 : 9 bis 9 : 1, weiter bevorzugt 3 : 1 bis 17 : 3, ganz besonders bevorzugt 4 : 1, beträgt.

[0028] Die Polymerisation wird bevorzugt in einem aprotischen dipolaren Lösungsmittel durchgeführt. Bevorzugt handelt es sich bei dem aprotischen dipolaren Lösungsmittel um mindestens eines aus der Gruppe bestehend aus Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon und Sulfolan.

[0029] Hierbei wird bevorzugt das Gemisch von aromatischen Dianhydriden so gelöst, dass die Summe der Konzentration beider Dianhydride im Bereich zwischen 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 18 Gew.-% und 32 Gew.-% und weiter bevorzugt zwischen 22 Gew.-% und 28 Gew.-% in einem aprotischen dipolaren Lösungsmittel liegt. Das erhaltene Gemisch wird dann bevorzugt auf 50 °C bis 150 °C, bevorzugt 70 °C bis 120 °C und weiter bevorzugt auf 80 °C bis 100 °C erhitzt. Diese Lösung wird mit bevorzugt 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% und weiter bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% eines basischen Katalysators gemischt. Bei dem basischen Katalysator handelt es sich bevorzugt um mindestens einen aus der Gruppe bestehend aus tertiären Aminen, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxiden, Alkali- oder Erdalkalimetallmethoxiden, Alkali- oder Erdalkalimetallethoxiden, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonaten und Alkali- oder Erdalkalimetallphosphaten.

[0030] Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, -methoxide, -ethoxide, -carbonate und -phosphate werden noch weiter bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethoxid, Kaliummethoxid, Natriumethoxid, Kaliummethoxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumphosphat, Kaliumhydrogenphosphat und Kaliumdihydrogenphosphat ausgewählt.

[0031] Tertiäre Amine werden noch weiter bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Diazabicycloundecan, Diazabicyclooctan und Dimethylaminopyridin ausgewählt.

[0032] Bevorzugt wird der Lösung auch Wasser zugemischt. Wenn der Lösung Wasser zugesetzt wird, ist es noch weiter bevorzugt, Wasser in einer Menge von 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,013 Gew.-% bis 0,65 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,026 Gew.-% bis 0,26 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,0325 Gew.-% bis 0,195 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,039 Gew.-% bis 0,1625 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,15 Gew.-%, zuzugeben, bezogen auf die in Schritt (a) des Verfahrens verwendete Gesamtmenge an 3,4,3',4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid.

[0033] Dann wird das Diisocyanat, d. h. 2,4-Toluylendiisocyanat und 2,6-Toluylendiisocyanat oder beide, bevorzugt über einen Zeitraum von 1 bis 25 Stunden, weiter bevorzugt 3 bis 15 Stunden und noch weiter bevorzugt 5 bis 10 Stunden zugemischt.

[0034] Das Molverhältnis des Gesamtmolgewichts der Summe von BTDA und PMDA zum Gesamtmolgewicht der Summe von 2,4-Toluylendiisocyanat und 2,6-Toluylendiisocyanat liegt vorzugsweise im Bereich von 1,1 : 0,9 bis 0,9 : 1,1, weiter bevorzugt 1 : 1.

[0035] Mit den gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Polymeren entsteht auf diese Weise eine klare goldgelbe bis dunkelbraune Polymerlösung mit einer Viskosität zwischen 1 und 300 Pa.s, bevorzugt 20 und 150 Pa.s und weiter bevorzugt 40 und 90 Pa.s. Die Molmassen M_p liegen bevorzugt über 100.000 g.mol⁻¹.

[0036] „Viskosität“ bezieht sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf die dynamische Viskosität η . Die Bestimmung der dynamischen Viskosität η erfolgt durch Scherung der Polymerlösung in einem zylindrischen Spalt bei konstanter Temperatur von 25 °C einmal durch Vorgabe verschiedener Drehzahlen Ω (bzw. Schergefällen γ) und anschließend durch Vorgabe verschie-

dener Schubspannungen τ . Als Messinstrument dient ein HAAKE RS 600 mit einer flüssigbeheizten Messbecheraufnahme TEF/Z28, einem zylindrischen Rotor Z25DIN53019/ISO3219 und einem Aluminium-Einwegmessbecher Z25E/D = 28 mm. Die Schubspannung τ wird bei einem speziellen Schergefälle gemessen. Die dynamische Viskosität η berechnet sich aus den folgenden Formeln und wird bei einem Schergefälle von 10 s^{-1} in Pa.s angegeben.

$$\frac{\tau}{\gamma} = \eta * \gamma^2$$

Die Viskosität ist eine Funktion des echten Schergefälles $\gamma = M * \Omega$

τ Schubspannung

η dynamische Viskosität

M Scherfaktor des Rotors: 12350 rad/s

Ω Winkelgeschwindigkeit

[0037] Nach den obigen Verfahrensschritten fällt das Polyimid-Polymer der vorliegenden Erfindung in einem aprotischen dipolaren Lösungsmittel gelöst an. Es sind keine störenden Begleitstoffe oder Nebenprodukte in der Polymerlösung. Aus diesem Grund ist es auch ökonomisch vorteilhaft, das Polymer nicht auszufällen und dann wieder in dem gleichen Lösungsmittel zu lösen. Die Lösungen werden daher bevorzugt ohne Isolierung des Polymers und bevorzugt auch ohne sonstige weitere Behandlung direkt zur Herstellung der Spinnlösung verwendet.

[0038] Die aus der Polykondensation erhaltenen Polymerlösungen haben bevorzugt einen Feststoffgehalt zwischen 15 Gew.-% und 35 Gew.-%, weiter bevorzugt zwischen 22 Gew.-% und 30 Gew.-%, noch weiter bevorzugt zwischen 22 Gew.-% und 29 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 25 Gew.-% und können ohne weitere Behandlung zur Herstellung der Spinnlösung verwendet werden.

[0039] Vorzugsweise wird die Spinnlösung dann filtriert. In den bevorzugten Fällen, in denen sie filtriert wird, ist es noch weiter bevorzugt, dass die Lösung nach der Filtration entgast und von Luftblasen befreit wird. Dies erfolgt im Allgemeinen durch Anlegen eines Unterdrucks mit Hilfe einer Vakuumpumpe.

[0040] Das nach Schritt (a) des Verfahrens erhaltene Polyimid und seine bevorzugten Ausführungsformen sind so wie für das Polyimid in der Polyimidfaser gemäß der Erfindung beschrieben.

[0041] In Schritt (b) des Verfahrens wird die aus Schritt (a) erhaltene Lösung in einem Trockenspinnverfahren in eine Gasatmosphäre mit einer Temperatur von $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gesponnen und eine Faser erhalten. Ein derartiger Trockenspinnverfahrensschritt unterscheidet sich von den in WO 2014/202324 A1 beschriebenen Nassspinnverfahren. Trockenspinnverfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in US 4,801,502, US 5,120,814 und US 5,384,390 beschrieben.

[0042] Ein Trockenspinnverfahren ist dem Fachmann bekannt und dadurch gekennzeichnet, dass die das Polymer enthaltende Lösung, wie beispielsweise die in Schritt (a) erhaltene Spinnlösung, durch eine Spindüse gesponnen und dann, bevorzugt teilweise, durch eine Heißgasatmosphäre, beispielsweise Heißluft getrocknet wird. In Schritt (b) des Verfahrens zur Herstellung einer Polyimidfaser wird die in Schritt (a) erhaltene Lösung in eine Heißgasatmosphäre mit einer Temperatur von $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gesponnen.

[0043] In Schritt (b) des Verfahrens wird die in Schritt (a) erhaltene Lösung vorzugsweise durch eine kreisförmige Öffnung der Spindüse gepresst. Dies führt nach dem Trocknen typischerweise zu einem nicht kreisförmigen Querschnitt der Fasern, die dann einen Umfang mit sowohl konvexen als auch konkaven Abschnitten aufweist. Derartige Polyimidfasern mit einem nicht kreisförmigen Querschnitt mit einem Umfang, der sowohl konvexe als auch konkave Abschnitte aufweist, sind wegen ihrer höheren spezifischen Oberfläche und somit höheren Filtrationseffizienz im Vergleich zu rund geformten Fasern besonders bevorzugt.

[0044] Vorzugsweise wird die Lösung durch eine Spinddüse mit mindestens 100, bevorzugt mindestens 200, weiter bevorzugt mindestens 400, noch weiter bevorzugt mindestens 600 und ganz besonders bevorzugt mindestens 800 Öffnungen gesponnen. Die Öffnungen sind bevorzugt kreisförmig und haben noch weiter bevorzugt einen Durchmesser von 1 bis 1000 µm, weiter bevorzugt von 100 µm bis 500 µm, noch weiter bevorzugt 200 µm.

[0045] In Schritt (b) des Verfahrens erfolgt vorzugsweise eine teilweise Trocknung, d. h. ein teilweises Abdampfen von Lösungsmittel von der Faser. „Teilweise“ Verdampfung bedeutet, dass das Lösungsmittel nicht vollständig von der Faser abgedampft wird. Weiter bevorzugt bedeutet dies, dass am Ende von Schritt (b) die Faser bis zu 20 Gew.-% Lösungsmittel, weiter bevorzugt zwischen 5 bis 20 Gew.-% Lösungsmittel, noch weiter bevorzugt zwischen 10 bis 15 Gew.-% Lösungsmittel, enthält.

[0046] In Schritt (c) des Verfahrens wird die in Schritt (b) erhaltene Faser dann bei einer Temperatur von 210 °C bis 240 °C getrocknet und eine getrocknete Faser erhalten. Dies bedeutet, dass nach Schritt (b) der Lösungsmittelgehalt der Faser verringert wird und in denjenigen Fällen, in denen in Schritt (b) eine teilweise Lösungsmittelabdampfung erfolgt, weiter verringert wird.

[0047] Vorzugsweise enthält die Faser am Ende von Schritt (c) weniger als 5 Gew.-% Lösungsmittel, weiter bevorzugt weniger als 4 Gew.-% Lösungsmittel, noch weiter bevorzugt weniger als 3,1 Gew.-% Lösungsmittel, noch weiter bevorzugt weniger als 3 Gew.-% Lösungsmittel.

[0048] Schritt (d) des Verfahrens ist der kennzeichnende Schritt. In diesem Schritt wird das Verstreichen der in Schritt (c) erhaltenen getrockneten Faser bei einer Temperatur von 280 °C bis 440 °C, vorzugsweise von 280 °C bis 420 °C, um einen Faktor von 1 : 2 bis 1 : 6, bevorzugt um einen Faktor von 1 : 3 bis 1 : 5, weiter bevorzugt um einen Faktor von 1 : 3,5 bis 1 : 4,5, noch weiter bevorzugt um einen Faktor von 1 : 3,9 bis 1 : 4,1, ganz besonders bevorzugt um einen Faktor von 1 : 4, durchgeführt.

[0049] Dieser Verstreckungsschritt wird typischerweise auf einer aus beheizten Walzen bestehenden Verstreckungseinheit durchgeführt. Jede Walze hat eine individuelle Temperatur. Die Faserbündel werden beginnend mit der Walze mit der niedrigsten Temperatur um die Walzen gewickelt, und die letzte Walze hat die höchste Temperatur. Das Verstreckungsverhältnis wird durch unterschiedliche Geschwindigkeiten des Einlassantriebs und des Auslassantriebs, die das Faserbündel tragen, sowie eine schrittweise Erhöhung der Geschwindigkeit der beheizten Walzen eingestellt. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Geschwindigkeit der ersten Walze mit der niedrigeren Temperatur zwischen 1 m/min bis 30 m/min, bevorzugt 5 m/min bis 20 m/min, noch weiter bevorzugt 10 m/min, und die Geschwindigkeit der letzten Walze ist um einen Faktor von 2 bis 6, bevorzugt um einen Faktor von 3 bis 5, weiter bevorzugt um einen Faktor von 3,5 bis 4,5, noch weiter bevorzugt um einen Faktor von 3,9 bis 4,1, ganz besonders bevorzugt um einen Faktor von 4, höher. Der Temperaturbereich zwischen der Walze mit der niedrigsten Temperatur und der Walze mit der höchsten Temperatur liegt bevorzugt im Bereich von 280 °C bis 440 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 280 °C bis 420 °C.

[0050] Nach Schritt (d) des Verfahrens wird eine Polyimidfaser gemäß der Erfindung erhalten. Diese Polyamidfaser ist dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Festigkeit von mehr als 30 cN/tex, bevorzugt von 35 bis 60 cN/tex, weiter bevorzugt von 40 bis 50 cN/tex, aufweist. Diese Festigkeit ist viel höher als im Fall der vergleichbaren Fasern des Standes der Technik (wie der in WO 2014/2023241 beschriebenen) und macht die erfindungsgemäßen Polyimidfasern viel besser zur Verwendung als Textilfaser (beispielsweise zum Weben oder zur Herstellung von Nadelfilzen), für die Heißgasfiltration oder Wärmeschutzausrüstung geeignet.

[0051] Nach Schritt (d) enthält das Verfahren vorzugsweise einen weiteren Schritt (e), in dem die in Schritt (d) erhaltene Polyimidfaser nach einem Standardverfahren wie Kräuseln, Beschichten behandelt wird.

[0052] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in irgendeiner Weise einzuschränken.

BEISPIELE

BEISPIEL E1: HERSTELLUNG EINER ERFINDUNGSGEMÄßen P84-HT-FASER

[0053] Schritt 1: Herstellung einer P84-HT-Polyimid-Lösung in Dimethylformamid

[0054] In einem 2,5-m³-Edelstahlreaktor mit Rührer, Rückflusskühler, zwei Inline-Viskosimetern und einem Flüssigkeitsdosierungssystem werden 1775 kg wasserfreies Dimethylformamid bei 80 °C vorgelegt. 350 kg 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (BTDA) und 158 kg Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) werden als Feststoff in den Reaktor gegeben und bei 80 °C in dem Lösungsmittel gelöst. Die Lösung wird unter Stickstoff mit 500 g Natriumhydroxid und 770 g Wasser versetzt. Nach 15 min Rühren werden 314 kg einer Mischung von 80 % 2,4-Toluylendiisocyanat und 20 % 2,6-Toluylendiisocyanat unter hohem Druck über einen Zeitraum von 7 Stunden unter Abspaltung von O₂ als Nebenprodukt zudosiert, bis die Zielviskosität erreicht ist. Die erhaltene hochviskose Lösung hat eine goldene Farbe und eine Viskosität von 70 Pa.s. Die Molmassen werden wie folgt durch Gelpermeationschromatographie bestimmt:

[0055] Die Bestimmung der Molekulargewichte M_w, M_p und M_n erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie unter Kalibrierung gegen Polystyrol-Standards. Die angegebenen Molekulargewichte sind daher relative Molekulargewichte.

[0056] Es wurden die folgenden Parameter und Geräte verwendet:

HPLC	WATERS 2690/5 (Pumpe), 2489 UV-Detektor
Vorsäule	PSS SDV Vorsäule
Säule	PSS SDV 10 µm 1000, 10 ⁵ und 10 ⁶ Å
Elutionsmittel	0,01 M LiBr + 0,03 M H ₃ PO ₄ in DMF (filtriert mit 0,45 µm)
Fluss	1,0 ml/min
Laufzeit	43 min
Druck	~1100 psi
Detektionswellenlänge	270 nm
Injectivolumina	50 µl oder 20 µl (für Lösungen c > 1 g/l)
Standards	PS(Polystyrol)-Standards (eng verteilt, 600-3x106, PSS)

[0057] Es wurden die folgenden Molekulargewichte gemessen: M_n=75.500 g·mol⁻¹, M_p=122.200 g·mol⁻¹, M_w=150.900 g·mol⁻¹; PDI=2,00.

M_n ist das zahlenmittlere Molekulargewicht und ist das statistisch gemittelte Molekulargewicht aller Polymerketten in der Probe: M_n = (ΣN_iM_i)/ΣN_i, wobei M_i das Molekulargewicht der Kette ist und N_i die Zahl der Ketten mit diesem Molekulargewicht ist.

M_w bedeutet das gewichtsmittlere Molekulargewicht und ist durch M_w = (ΣN_iM_i²)/ΣN_iM_i definiert.

M_p bedeutet das Molekulargewicht des höchsten Peaks.

PDI bedeutet Polydispersitätsindex und wird durch PDI = M_w/M_n berechnet.

[0058] Schritt 2: Spinnverfahren und Nachverarbeitung von P84-HT-Faser

[0059] [056] Die erhaltene P84-HT-Lösung wurde bei 500 mbar (abs.) kontinuierlich entgast und mit einem Filter mit einer Maschenweite von 25 µm filtriert. Die Lösung wird über eine Zahnradpumpe dem Spinnkopf eines Trockenspinnschachts zugeführt. Sie wird durch eine Spinndüse mit 850 Öffnungen gesponnen, wobei die Öffnungen kreisförmig sind und einen Durchmesser von 200 µm aufweisen. Die Temperatur der Spinnlösung vor dem Eintritt in den Spinndüsenblock

beträgt 69 °C. Die Spinnastemperatur am Spindüsenblock beträgt 340 °C und am Ende des 8 m hohen Spinnschachts 142 °C, bei einer Spinnasmenge von 75 Nm³/h. Die Fadengeschwindigkeit wurde auf 336 m/min eingestellt.

[0060] Das spinnfrische Faserbündel, das einen Gesamtiter von 6842 dtex und einen Restgehalt an Dimethylformamid von 15 Gew.-%, bezogen auf trockenes Polymer, aufweist, wird auf Spulen aufgenommen.

[0061] Einige dieser Spulen werden zu einem größeren Bündel vereinigt und in ein kontinuierliches Verfahren eingespeist. Das Faserbündel wird in einem Tauchbad mit einer Antistatikpräparation (z. B. Leomin AN von Archroma) beschichtet, in Umluft bei 210 °C getrocknet und dann in einem Verhältnis von 1 : 4 über Zylindertrockner verstrekt. Das Streckverhältnis wird durch unterschiedliche Geschwindigkeit der Zylindertrockner eingestellt mit von 1 : 1,2 auf 1 : 2 ansteigendem Streckverhältnis. Die Oberflächentemperatur der Zylindertrockner liegt im Bereich von 280 °C (erster Zylinder) bis 420 °C (letzter Zylinder). Das erhaltene gestreckte Bündel wird beschichtet (z. B. mit Leomin LS), in einer Stauchkammerkräuselmaschine bei 330 °C gekräuselt, mit einer Avivage (z. B. Leomin LS) ausgerüstet und in Stapelfasern mit einer Länge von 60 mm geschnitten. Die Fasern, die einen Endtiter von 2,2 dtex aufweisen (bestimmt gemäß DIN EN ISO 1973, Punkt 8.2 (Vibroskop-Verfahren) wie in Absatz [019] beschrieben) haben eine Festigkeit von 42 cN/tex (bestimmt gemäß DIN EN ISO 5079 wie in Absatz [011] beschrieben), wobei die Faserreißdehnung 28 % beträgt.

[0062] Die Glasübergangstemperatur der erhaltenen Faser wurde durch Differentialkalorimetrie mit einem Temperaturprogramm wie folgt bestimmt:

1. min Halten bei 50 °C.
2. Erhitzen von 50 °C auf 450 °C mit 20 °C/min.
3. min Halten bei 450 °C.
4. Kühlen von 450 °C auf 50 °C mit 50 °C/min.
5. 1 min Halten bei 50 °C.
6. Erhitzen von 50 °C auf 450 °C mit 20 °C/min.

[0063] Die Glasübergangstemperatur der erfindungsgemäßen Faser wurde so zu 384 °C (gemessen in Schritt 6) bestimmt und war demnach viel höher als die im Stand der Technik angegebene Glasübergangstemperatur. So zeigen beispielsweise Fasern aus dem in US 5,120,814 beschriebenen Polyimid eine Glasübergangstemperatur von 340 °C. Bei den Herstellungsverfahren für diese Fasern des Standes der Technik wird kein PMDA verwendet.

[0064] Als weiterer Parameter wurde der Schrumpf der erfindungsgemäßen Faser und einer gemäß Spalte 4 von US 5,120,814, rechte Spalte von Tabelle 1, erhaltenen Faser verglichen. Die Schrumpfmessungen werden durchgeführt, indem man auf die Fasern 15 Minuten lang eine Temperatur von 240 °C einwirken lässt, ohne sie unter Spannung zu setzen. Vor und nach der Wärmeeexposition werden die Längen der Fasern gemessen. Der für die neuen P84-Fasern gemessene durchschnittliche Schrumpf lag im Bereich von 0,72 %, wohingegen der nominelle Schrumpf für standardmäßige im Handel erhältliche P84-Textilfasern gemäß US 5,120,814 mit dem gleichen Durchmesser, die bei dem Trockenspinnverfahren hergestellt und im gleichen Maße wie die HT-Fasern verstrekt wurden, im Bereich von 3 % liegt. Dies zeigt, dass der für die erfindungsgemäßen Fasern beobachtete Schrumpf viel kleiner ist als für die Fasern des Standes der Technik. Als erste Schlussfolgerung wird somit überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Fasern eine viel höhere Glasübergangstemperatur und einen geringeren Schrumpf als die in der US 5,120,814 angeführten Fasern des Standes der Technik zeigen. Dies zeigt, dass die erfindungsgemäßen Fasern viel besser für die Verwendung bei Textilanwendungen geeignet sind, insbesondere wenn sie hohen Temperaturen ausgesetzt sind.

VERGLEICHSBEISPIEL V1: HERSTELLUNG EINER P84-HT-FASER OHNE VERSTRECKEN

[0065] Die gemäß E1 erhaltene erfindungsgemäße Faser wurde mit einer weiteren Faser des Standes der Technik verglichen, nämlich der bei dem Verfahren gemäß US 5,384,390 ohne Verstreckungsschritt erhaltenen Faser.

[0066] P84-HT-Polyimid-Lösung in Dimethylformamid wird wie in Beispiel E1, Schritt 1) hergestellt und verarbeitet.

[0067] Das Spinnverfahren der spinnfrischen P84-HT-Fasern folgt den in Beispiel E1, Schritt 2) angegebenen Parametern. Einige dieser Spulen des spinnfrischen Bündels werden zu einem größeren Bündel vereinigt und in ein kontinuierliches Verfahren eingespeist. Das Faserbündel wird in einem Tauchbad mit einer Antistatikpräparation beschichtet, in Umluft bei 210 °C getrocknet und dann auf den Zylindertrocknern ohne jegliches Strecken (alle Zylindertrockner drehen sich mit der gleichen Geschwindigkeit) weiter getrocknet. Die Oberflächentemperatur der Zylindertrockner liegt im Bereich von 280 °C (erster Zylinder) bis 420 °C (letzter Zylinder). Das erhaltene Bündel wird beschichtet (z. B. mit Leomin LS), in einer Stauchkammerkräuselmaschine bei 330 °C gekräuselt und in Stapelfasern mit einer Länge von 60 mm geschnitten. Die Fasern haben eine Festigkeit (gemessen gemäß dem in Absatz [011] oben erörterten Verfahren) unter 30 cN/tex und somit eine geringere Festigkeit als die im erfindungsgemäßen Beispiel E1 erhaltenen Fasern.

[0068] Aus dem Vergleich von E1 und V1 kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass durch den Verstreckungsschritt überraschenderweise eine Faser mit höherer Festigkeit erhältlich ist, die sie für Textilanwendungen geeignet macht.

VERGLEICHSBEISPIEL V2: VERGLEICH MIT EINER DURCH NASSSPINNEN ERHALTENEN FASER

[0069] Die Textileigenschaften von mit dem oben beschriebenen Trockenspinnverfahren (erfindungsgemäßes Beispiel E1) hergestellten P84-HT-Fasern und einer nach einem Nassspinnverfahren gemäß WO 2014/202324 oder WO 2011/009919 hergestellten Hohlfaser aus dem gleichen Polymer wurden verglichen. Festigkeit und Faserdurchmesser werden gemäß den in den Absätzen [011] bzw. [019] erwähnten Richtlinien gemessen.

	Faserdurchmesser	Reißfestigkeit	Dehnung
	[dtex]	[cN/tex]	[%]
P84-HT-Textilfaser (gemäß dem erfindungsgemäßigen Beispiel E1)	2,2	41,7	28,8
P84-HT-Hohlfaser für Membrananwendungen	309	6,38	25,5

[0070] Aus den obigen Daten ist ersichtlich, dass die durch ein Trockenspinnverfahren gemäß dem erfindungsgemäßigen Beispiel E1 erhaltene erfindungsgemäße Faser bessere Eigenschaften hinsichtlich Festigkeit und Dehnung im Vergleich zu einer durch ein Nassspinnverfahren gemäß WO 2014/202324 oder WO 2011/009919 erhaltenen Faser zeigt.

VERGLEICH DER TEXTILEIGENSCHAFTEN DES ERFINDUNGSGEMÄßen FASERPRODUKTS MIT DEM FASERPRODUKT DES STANDES DER TECHNIK

[0071] Eine weitere Untersuchung der Eigenschaften der gemäß dem erfindungsgemäßigen Beispiel E1 synthetisierten neuen P84-HT-Faser wurde mit daraus hergestellten Nadelfilzen im Ver-

gleich zu einem mit P84-Standardfasern Typ 70 gemäß US 5,120,814 A, Tabelle 1, rechte Spalte, hergestellten äquivalenten Produkt durchgeführt.

[0072] Ein Nadelfilz, wie er für Trockenfiltrationsanwendungen verwendet wird, ist ein dreischichtiger Aufbau aus einer Schicht von Fasern auf der Filtrationsseite, einem Gittergewebe in der Mitte und einer weiteren Schicht von Fasern auf der Reingasseite. Es wird durch die folgenden Verfahrensschritte hergestellt:

[0073] Zunächst wird eine Vliesbahn für beide Faserschichten gebildet. Durch Führen der Fasern durch eine Kardiereinheit und einen Quertäfler zum Erhalt eines homogenen Vlieses wird eine Faserschicht mit einem Gewicht von ungefähr 200 g/m² gebildet.

[0074] Beide Vliesschichten und das Gittergewebe werden dann in dem Vernadelungsprozess miteinander verwickelt und verdichtet.

[0075] Ein weiterer fakultativer Prozess ist die Wärmefixierung der Faser zur Abschwächung von internen Spannungen des Aufbaus nach dem Vernadelungsprozess und das Aufbringen von Beschichtungen zur Erhöhung des Wasserabstoßungsvermögens.

[0076] Für die folgenden Vergleichstests wurden Filze aus der neuen P84-HT- Faser und der standardmäßigen im Handel erhältlichen P84-Faser (rechte Spalte von Tabelle 1 in US 5,120,814) auf den gleichen Geräten unter Verwendung des gleichen PTFE-Gitters und der gleichen Einstellungen der Kardierungs- und Vernadelungsmaschinen hergestellt. Beide Filze haben ein vergleichbares Gewicht von ungefähr 520 g/m².

[0077] Vor den Tests der Restflexibilität beider Nadelfilze wurden die Proben 21 Tage lang einer Temperatur von 280 °C ausgesetzt. Diese sollte die thermischen Bedingungen eines Isolierungsmaterials oder eines Nadelfilzes bei einer technischen Anwendung simulieren.

[0078] Die Biegelänge, ein Maß für die Flexibilität, wurde gemäß DIN EN ISO 9073-7 unter Verwendung der Apparatur ACPM200 der Universität Dresden ermittelt.

	Mittlere Biegelänge	Biegesteifigkeit
	[mm]	[mN*cm]
P84-HT-Filz gemäß E1	57,9	35,23
P84-Standardfilz (Stand der Technik)	94,9	69

[0079] Eine längere Biegelänge bedeutet, dass das Material steifer ist. Es ist klar ersichtlich, dass die neue Faser bei erhöhten Temperaturen viel flexibler ist als die standardmäßigen P84-Fasern gemäß dem Stand der Technik, nämlich US 5120814 A. Die erfindungsgemäße Faser ist somit bei allen Hochtemperaturanwendungen wie Schutzkleidung, Isolierung und Filtration besser.

VERGLEICH DER FILTRATIONSLEISTUNG DES ERFINDUNGSGEMÄßen FASERPRODUKTS MIT DEM FASERPRODUKT DES STANDES DER TECHNIK

[0080] Eine weitere spezifische Untersuchung zu Filtrationsanwendung wurde mit dem folgenden Test durchgeführt. Wiederum wurden Proben eines Filzes mit P84-HP-Fasern gemäß dem erfindungsgemäßen Beispiel E1 und der standardmäßigen P84-Fasern gemäß der rechten Spalte von Tabelle 1 in Spalte 4 von US 5,120,814 28 Tage lang bei 280 °C thermisch gealtert. Andere Proben wurden 48 Tage lang einer Temperatur von 240 °C ausgesetzt. Dies sollte den Effekt erhöhter Temperaturen bei einem Heißgasfiltrationsverfahren simulieren.

[0081] Als Nächstes wurden beide Probentypen in simulierten Filtertests gemäß der VDI-Richtlinie 3926 bei einer Filtrationsgeschwindigkeit von 2 m/min mit Pural NF als Teststaub in einer Konzentration von 5 g/m³ beurteilt. Diese Art von Filtertest umfasst eine Anfangsphase von 30

Zyklen mit einem oberen Druckverlust-Sollwert von 1000 Pa zur Beurteilung der Anfangsfiltrationseigenschaften eines Filtermaterials. Auf diese Phase folgt eine beschleunigte Alterung, eine Serie von 10.000 kurzen Filtrationszyklen mit einer zeitgesteuerten Reinigungssequenz von 5 Sekunden zur Simulierung eines langen Zeitraums in einer Filteranlage. Die letzte Phase ist erneut druckverlustgesteuert. Die Initiierung der Sequenz erfolgt durch 10 Stabilisierungszyklen gefolgt von 30 Zyklen bevorzugt bei dem gleichen Druckverlustniveau wie vor der Alterung bei 1000 Pa. Unterschiede bezüglich der erreichten Zykluszeit und dem Restdruckverlust des Mediums, die direkt nach der Pulsreinigung aufgezeichnet werden, sind Maße für die Leistungsfähigkeit eines Filtermaterials.

[0082] Während eines Filtrationszyklus sammeln sich Teilchen auf dem Filtermedium an. Sie werden mit einem Druckluftpuls entfernt. Die Zeit zwischen zwei Reinigungspulsen wird als Zykluszeit bezeichnet. Wenn eine beträchtliche Staubmenge nicht von dem Filtermedium entfernt werden kann, ist der Restdruckverlust, bei dem es sich um den direkt nach dem Pulsen gemessenen Druckverlust handelt, hoch. Als weiteres Ergebnis kann während des Filtrationszyklus 20 eine geringere Staubmenge auf dem Filterelement gesammelt werden. Infolgedessen muss das Filterelement häufiger gereinigt werden, und die Zykluszeit wird reduziert.

[0083] Je länger die Zykluszeit, desto besser daher die Filtrationseffizienz des Filzes.

[0084] Je kleiner der Druckverlust nach Alterung, desto besser die Filtrationseffizienz des Filzes.

Thermische Alterung vor dem Filtrations- test	Basisfaser- material des Filzes	Rest- druckverlust	Rest- druckverlust	Zykluszeit	Zykluszeit
		Vor Alterung	Nach Alterung	Vor Alterung	Nach Alterung
		[Pa]	[Pa]	[s]	[s]
240 °C / 48 Tage	P84 (Stand der Technik)	68	403	295	97
	P84 HT	50	312	312	134
280 °C / 28 Tage	P84 (Stand der Technik)	138	775	287	16
	P84 HT	72	454	333	82

[0085] Die Ergebnisse sind wie folgt:

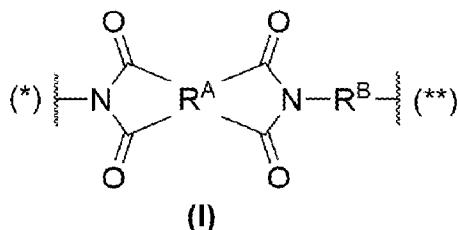
[0086] Die bessere Filtrationsleistung des mit Fasern gemäß dem erfindungsgemäßen Beispiel E1 hergestellten HT-Faserfilzes ist bereits bei 240 °C ersichtlich. Er zeigt bereits eine etwas bessere Leistung als die Faser des Standes der Technik.

[0087] Der Effekt ist noch ausgeprägter bei einer Temperatur von 280 °C ausgesetzte Proben. Bei einer Temperatur von 280 °C ist die Zykluszeit des HT-Typs viel besser als die für die Faser des Standes der Technik beobachtete Zykluszeit. Dies zeigt, dass nur für den erfindungsgemäßen HT- Filztyp ein stabiler Betrieb in einer Filtereinheit möglich ist.

[0088] Während die aus gemäß dem erfindungsgemäßen Beispiel E1 hergestellten P84-HT- Fasern hergestellte Filzprobe auch nach der simulierten Filtrationsalterung immer noch stabil arbeitet, zeigt die Filzprobe aus dem P84-Standardfilz eine sehr kurze Zykluszeit und einen hohen Druckverlust. Dies lässt darauf schließen, dass dieser Filz in einem Filtrationsprozess nicht länger stabil arbeiten würde und ersetzt werden muss.

Ansprüche

1. Polyimidfaser, umfassend ein Polyimid, das Monomereinheiten der Formel (I) umfasst:



wobei R^A aus der Gruppe bestehend aus 3,3',4,4'-Benzophenontetrayl (R^{A1}) und 1,2,4,5-Phenylentetrayl (R^{A2}) ausgewählt ist,

wobei das Molverhältnis von $R^{A1} : R^{A2}$ in den Monomereinheiten der Formel (I) in dem Polyimid 95 : 5 bis 50 : 50 beträgt,

wobei R^B aus der Gruppe bestehend aus 2,4-Toluoldiyl und 2,6-Toluoldiyl ausgewählt ist,

wobei die Polyimidfaser eine Festigkeit von mehr als 30 cN/tex aufweist

und wobei die Reste R^B in den Monomereinheiten in dem Polyimid gleich oder verschieden sind

und wobei die mit „(*)“ angegebene Bindung eine Monomereinheit an die mit „(**)“ angegebene Bindung der benachbarten Monomereinheit bindet.

2. Polyimidfaser nach Anspruch 1, wobei das Polyimid mindestens 10 Monomereinheiten der Formel (I) umfasst.
3. Polyimidfaser nach Anspruch 1 oder 2 mit einer Feinheit von 0,6 bis 10 dtex.
4. Polyimidfaser nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Molverhältnis von $R^{A1} : R^{A2}$ in den Monomereinheiten der Formel (I) in dem Polyimid 55 : 45 bis 65 : 35 beträgt.
5. Polyimidfaser nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Polyimid 2,4-Toluoldiyl und Toluoldiyl als R^B umfasst.
6. Polyimidfaser nach Anspruch 5, wobei das Molverhältnis von Gruppen 2,4-Toluoldiyl : Toluoldiyl in den Monomereinheiten der Formel (I) in dem Polyimid 1 : 9 bis 9 : 1 beträgt.
7. Polyimidfaser nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Polyimid mindestens 80 Gew.-% Monomereinheiten der Formel (I) umfasst.
8. Polyimidfaser nach einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend mehr als 90 Gew.-% des Polyimids der Formel (I).
9. Polyimidfaser nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mit einem nicht kreisförmigen Querschnitt mit einem Umfang, der sowohl konvexe als auch konkave Abschnitte aufweist.

Hierzu keine Zeichnungen

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC: C08G 73/10 (2006.01)		
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC: C08G 73/10 (2013.01)		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C08G		
Konsultierte Online-Datenbank: WPI, Epodoc, DEPATISNET		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 22.07.2020 eingereichten Ansprüchen 1 - 9 erstellt.		
Kategorie ¹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	DE 2442203 A1 (UPJOHN CO) 17. April 1975 (17.04.1975) Patentansprüche 1 - 3	1 - 9
A	EP 0119185 B1 (CHEMIEFASER LENZING AKTIENGESELLSCHAFT,, LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 18. Januar 1989 (18.01.1989) Spalte 3, Zeilen1 - 56; Spalte 4, Zeilen 18 - 37;	1 - 9
A	US 5384390 A (SCHOBESBERGER CLAUS [AT], WEINROTTER KLAUS [AT], GRIESER HERBERT [AT], SEIDL SIGRID [AT]) 24. Januar 1995 (24.01.1995) Spalte 1, Zeile 56 - Spalte 2, Zeile 51; Patentanspruch 2.	1 - 9
Datum der Beendigung der Recherche: 16.06.2021		
Seite 1 von 1		
Prüfer(in): BAUMSCHABL Franz		
¹⁾ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein „ älteres Recht “ hervorgehen könnte (früheres Anmelde datum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		