



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 003 232 T2** 2007.09.06

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 620 508 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 003 232.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2004/013926**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 751 343.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/099474**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.04.2004**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **18.11.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.02.2006**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.09.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 101/00** (2006.01)
D01F 6/60 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

428294 **02.05.2003** **US**

(73) Patentinhaber:

**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**CHEN, Chu, John, Hockessin, DE 19707, US;
FRANCES, Arnold, Glen Allen, VA 23059, US;
SAMUELS, Louis, Sam, Landenberg, PA 19350, US**

(54) Bezeichnung: **EINE MIKROPULPE ENTHALTENDE POLYMERVORLÄUFERDISPERSION UND HERSTELLUNGS-
VERFAHREN DAFÜR**

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).

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

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Einbeziehung einer Mikropulpe in einen Polymer-Präkursor, bezieht sich auf die resultierende Dispersion, auf das aus dieser Dispersion erzeugte Polymer und auf Artikel, die aus diesem Polymer gefertigt werden.

2. BESCHREIBUNG DES VERWANDTEN GEBIETES

[0002] Pulpen können auf Grund ihrer faserigen Beschaffenheit in anderen Materialien schwer gleichförmig zu dispergieren sein. Viele Polymere lassen sich durch Zusatz einer Pulpe verstärken, wobei schon sehr geringe Zugaben von Pulpe eine positive Wirkung haben können.

[0003] Die US-Patentanmeldung 10/295 455, eingereicht am 15. November, 2002, bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von Mikropulpe in einer flüssigen Komponente und offenbart, dass die flüssige Komponente eine wässrige Flüssigkeit sein kann, ein oder mehrere flüssige Polymere, ein oder mehrere Lösemittel oder eine Kombination davon.

[0004] Die US-Patentanmeldung 10/295 341, eingereicht am 15. November 2002, bezieht sich auf Beschichtungszusammensetzungen, die aus einer Dispersion von Mikropulpe in einer flüssigen Komponente hergestellt werden, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer wässrigen Flüssigkeit, aus einem oder mehreren flüssigen Polymeren, aus einem oder mehreren Lösemitteln oder eine Kombination davon.

[0005] Die US-Patentanmeldung 10/401 347, eingereicht am 28. März 2003, bezieht sich auf flüssige Zusammensetzungen einer Nagelpolitur, die Mikropulpe enthalten, worin die Mikropulpe in einem Nagelpolitur-Harzsystern angesetzt ist, das ein Kunstharz und ein Lösemittel aufweist.

[0006] Die US-Patentanmeldung 60/462 236, eingereicht am 11. April 2003, bezieht sich auf Beschichtungszusammensetzungen und Formerzeugnisse, die acetoacetylierte Polyvinyl-Polymere enthält und offenbart ein Verfahren zum Herstellen eines Formartikels, welches das Mischen einer Mikropulpe mit einer Zusammensetzung umfasst, die acetoacetylierte Polyvinyl-Polymere aufweist, das Schmelzen der Polymere und anschließende Erzeugen eines geformten Profils aus der Mischung der Mikropulpe und des Polymers.

[0007] Alle diese Fundstellen beziehen sich auf die Erzeugung und die Einbeziehung einer Mikropulpe in ein flüssiges Polymer oder in einem, in einem Lösemittel löslich gemachtem Polymer. Allerdings stehen viele Polymere nicht in einer verwendbaren, flüssigen Form zur Verfügung, was entweder auf die hohe Viskosität zurückzuführen ist oder darauf dass sie bei Raumtemperatur fest sind, und darauf, dass einige dieser Polymere entweder auf thermischem oder auf anderem Wege nicht geeignet sind, in flüssige Form gebracht zu werden.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die vorliegende Erfindung richtet sich auf eine Dispersion eines Polymer-Präkursors zur Verwendung in der Herstellung eines Polymers, das bei Raumtemperatur fest ist, wobei der Polymer-Präkursor ein Additionsmonomer, ein Kondensationsmonomer, ein Präpolymer oder einen Polymerregler aufweist sowie eine Mikropulpe, die eine volumengemittelte Länge von 0,01 bis 100 Mikrometer hat, wobei die Mikropulpe 0,01% bis 50 Gew.% der Dispersion ausmacht.

[0009] Die vorliegende Erfindung richtet sich ferner auf ein Verfahren zum Einbau einer Mikropulpe in einen Polymer-Präkursor zur Herstellung eines Polymers, das bei Raumtemperatur fest ist, wobei das Verfahren umfasst: Kontaktieren organischer Fasern, eines Polymer-Präkursors und einer festen Komponente; das Bewegen der organischen Faser, des Polymer-Präkursors und der festen Komponente, um die organische Faser in eine Mikropulpe mit einer volumengemittelten Länge von 0,01 bis 100 Mikrometer zu überführen, die in den Polymer-Präkursor dispergiert ist; und wahlweise das Entfernen der festen Komponente.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Dispersion eines Polymer-Präkursors, die eine Mikropulpe ent-

hält, und betrifft ein Verfahren zum Einbau einer Mikropulpe in einen Polymer-Präkursor zur Herstellung eines Polymers. Diese Polymer-Präkursordispersion läßt sich sodann chemisch umsetzen, polymerisieren oder auf andere Weise mit einem Polymer kombinieren, um ein Polymer zu erzeugen, das darin dispergiert eine Mikropulpe aufweist.

POLYMER-PRÄKURSORDISPERSION

[0011] Die Polymer-Präkursordispersion der vorliegenden Erfindung dient zur Verwendung in der Herstellung eines Polymers, das bei Raumtemperatur ein Feststoff ist. Die Dispersion weist einen Polymer-Präkursor auf, der seinerseits ein Additionsmonomer aufweist, ein Kondensationsmonomer, ein Präpolymer oder einen Polymerregler. Die Dispersion weist ferner eine Mikropulpe mit einer volumengemittelten Länge von 0,01 bis 100 Mikrometer auf, wobei die Mikropulpe 0,01% bis 50 Gew.% der Dispersion ausmacht.

MIKROPULPE

[0012] Wie hierin verwendet, handelt es sich bei der Mikropulpe um eine verarbeitete, organische Faser mit einer volumengemittelten Länge im Bereich von 0,01 bis 100 Mikrometer und bevorzugt von 0,1 bis 50 Mikrometer. Derartige Mikropulpen haben in der Regel eine Oberfläche im Bereich von 25 bis 500 m²/g. Die Mikropulpe der vorliegenden Erfindung ist ein faseriges, organisches Material, in das eine vernetzte Kombination von zwei oder mehreren verrippten, dendritischen, verzweigten, pilzartig geformten oder fibrillen Strukturen einbezogen sind.

[0013] Mikropulpe wird durch Kontaktieren einer organischen Faser mit einem Medium hergestellt, das eine flüssige Komponente und eine feste Komponente aufweist, wonach das Gemenge zur Verringerung der Teilchengröße und zur Modifizierung der organischen Faser bewegt wird. Die als Ausgangsmaterial verwendete organische Faser kann Pulpe einschließen, Kurzfasern, Fibrillen oder Mischungen dieser Formen. Mit Hilfe dieser Behandlung wird die Mikropulpe in der flüssigen Komponente gleichförmig dispergiert.

[0014] Pulpen lassen sich herstellen, indem Kurzfasern zwischen rotierenden Scheiben gemahlen werden, um die Fasern zu kleineren Stücken zu trennen und zu scheren. Pulpepartikel unterscheiden sich von Kurzfasern dadurch, dass sie über eine Mehrzahl von Fibrillen oder Tentakeln verfügen, die aus dem Körper jedes Pulpepartikels herausragen. Diese Fibrillen oder Tentakeln stellen kleine haarähnliche Anker zum Verstärken von Verbundstoffen bereit und bewirken, dass die Pulpe selber eine sehr große Oberfläche hat. Ein besonders nützliches Ausgangsmaterial ist Aramid-Pulpe, die auf dem Fachgebiet gut bekannt ist und durch Mahlen von Aramid-Fasern erzeugt werden kann, um die kurzen Stücke des Aramid-Fasermaterials in Fibrillen zu überführen. Von derartigen Pulpen sind Oberflächen im Bereich von 4,2 bis 15 m²/g und eine massegemittelte Länge nach Kajaani im Bereich von 0,6 bis 1,1 mm veröffentlicht worden. Derartige Pulpen haben eine große volumengemittelte Länge im Vergleich zu der Mikropulpe. Beispielsweise hat die bei E.I. du Pont de Nemours and Company verfügbare Aramid-Pulpe Style 1F543 eine massegemittelte Länge nach Kajaani im Bereich von 0,6 bis 0,8 mm, wobei bei Anwendung der Laser-Refraktion zur Messung dieser Pulpe die volumengemittelte Länge 500 bis 600 Mikrometer (0,5 bis 0,6 mm) beträgt. Eine andere Methode zur direkten Erzeugung von Aramid-Pulpe aus einer Lösung zum Polymerisieren wurde in der US-P-S 028 372 offenbart.

[0015] Kurzfasern (gelegentlich bezeichnet als "Flocken") werden durch Zerkleinern von Endlosfilamenten zu kurzen Längen ohne ein wesentliches Fibrillieren der Fasern hergestellt. Die Länge der Kurzfasern liegt im typischen Fall im Bereich von etwa 0,25 mm bis 12 mm. Kurzfasern, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind die verstärkenden Fasern wie sie in der US-P-S 5 474 842 offenbart wurden.

[0016] Fibrillen sind nichtgranuläre, folienähnliche Partikel, mit einer mittleren Höchstlänge oder Abmessung im Bereich von 0,2 bis 1 mm mit einem Längen/Breite-Verhältnis im Bereich von 5:1 bis 10:1. Die Abmessung der Dicke liegt in der Größenordnung eines Bruchteils eines Mikrometers. Aramid-Fibrillen sind auf dem Fachgebiet gut bekannt und lassen sich mit Hilfe von Verfahren herstellen, wie sie offenbart wurden in den US-P-S 209 877, 5 026 456, 3 018 091 und 2 999 788. In die Verfahren ist typischer Weise die Zugabe einer Lösung von organischem Polymer in einem Lösemittel zu einer anderen Flüssigkeit einbezogen, die für das Polymer kein Lösemittel darstellt, die jedoch mit dem Lösemittel mischbar ist, sowie das Anwenden einer heftigen Bewegung, um eine Ausflockung von Fibrillen hervorzurufen. Die ausgeflockten Fibrillen werden nass gemahlen, abgetrennt und getrocknet, um Klumpen von Fibrillen mit einer großen Oberfläche zu ergeben, wobei die Klumpen anschließend geöffnet werden, um ein partikuläres Fibrillenprodukt zu ergeben.

[0017] Die in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangende Mikropulpe lässt sich aus einer organi-

schen Faser erzeugen, die aufweist: Aliphatische Polyamide, Polyester, Polyacrylnitrile, Polivinylalkohole, Polyolefine, Polyvinylchloride, Polyvinylidenchloride, Polyurethane, Polyfluorkohlenstoffe, Phenolharze, Polybenzimidazole, Polyphenyltriazole, Polyphenylsulfide, Polyoxadiazole, Polyimide, aromatische Polyamide oder eine Mischung davon. Besonders verwendbare Polymere werden aus aromatischen Polyamiden, Polybenzoxadiazol, Polybenzimidazol oder Mischungen davon hergestellt. Andere organische Fasern, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen Naturfasern ein, wie beispielsweise Zellulose, Baumwolle, Seide und/oder Fasern aus Wolle.

[0018] Einige kommerziell verfügbare Fasern, die als Ausgangsmaterial für die Mikropulpe verwendbar sind, schließen ein: ZYLON® PBO-AS (Poly(p-phenylen-2,6-benzobisoxazole))-Faser, ZYLON® PBO-HM (Poly(p-phenylen-2,6-benzobisoxazole))-Faser, DYNEEMA® SK60 und SK71 Polyethylenfaser ultrahoher Festigkeit, alle vertrieben von Toyobo, aus Japan; Celanese VECTRAN® HS-Pulpe, EFT 1063-178, vertrieben von Engineering Fibers Technology, Shelton, Connecticut; CFF Fibrillated Acrylic Fiber, vertrieben von Sterling Fibers, Inc., Pace, Florida; und Tiara Aramid KY-400S-Pulpe, vertrieben von Daicel Chemical Industries, Ltd., 1 Teppo-Cho, Sakai City, Japan.

[0019] Die bevorzugten organischen Fasern weisen Fasern auf, die aus den aromatischen Polyamid-Polymeren Poly(p-phenylenterephthalamid) und/oder Poly(m-phenylenisophthalamid) hergestellt sind. Diese Fasern sind auch als "Aramidfasern" bekannt. Wie hierin verwendet, bedeutet "Aramid" ein Polyamid, worin mindestens 85% der Amid(-CONH-)-Verknüpfungen direkt an zwei aromatischen Ringen angebracht sind. Mit dem Aramid lassen sich Additive verwenden. Wie festgestellt wurde, läßt sich bis zu 10 Gew.% anderes, polymeres Material mit dem Aramid abmischen oder es können Copolymere verwendet werden, die bis zu 10% anderes Diamin im Austausch für das Diamin des Aramids aufweisen oder bis zu 10% anderes Disäurechlorid im Austausch für das Disäurechlorid des Aramids. Derartige organische Fasern wurden offenbart in den US-P-3 869 430; 3 869 429; 3 767 756; und 2 999 788. Bevorzugte organische Fasern aus aromatischem Polyamid sind unter den Warenzeichen KEVLAR®-Fasern, KEVLAR®-Aramid-Pulpe, Style IF543; 1,5 mm KEVLAR®-Aramid-Flocken, Style 6F561; und NOMEX®-Aramidfibrille, Style F25W bekannt. Alle diese sind verfügbar bei der E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware.

POLYMER-PRÄKURSOR

[0020] Der Polymer-Präkursor der vorliegenden Erfindung kann ein Additionsmonomer, ein Kondensationsmonomer oder ein Präpolymer oder ein Polymerregler.

[0021] Additionsmonomere sind auf dem Fachgebiet gut bekannt, und ein nicht einschränkendes Beispiel ist Methylmethacrylat, das mit sich selbst unter Erzeugung von Poly(methylmethacrylat) polymerisieren kann oder mit anderen Monomeren, wie beispielsweise Ethylacrylat, um ein Acrylat-Copolymer zu erzeugen. Andere Additionsmonomere, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, schließen Vinylmonomere ein, wie beispielsweise Styrol, Acrylnitril und Vinylchlorid.

[0022] Ebenfalls sind auf dem Fachgebiet Kondensationsmonomere gut bekannt, wobei für die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ein oder mehrere der Reaktionsteilnehmer in einer Kondensationsreaktion unter Erzeugung eines Monomers oder Polymers verwendet werden kann oder eines der eigentlichen Monomere, die durch die Reaktionsteilnehmer erzeugt werden. Eines der anwendbaren und nicht einschränkenden Beispiele für ein Kondensationsmonomer ist Ethylenglykol, das mit Dimethylterephthalat umgesetzt werden kann und verwendet wird, um das Polymer Polyethylenterephthalat zu erzeugen. Andere Kondensationsmonomere, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, schließen Diethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Cyclohexandimethanol ein.

[0023] Ein Präpolymer ist ein teilweise polymerisiertes Polymer, das ein geringes Molekulargewicht hat und bis zu einem höheren Molekulargewicht weiter polymerisiert werden kann. Unter "teilweise polymerisiert" wird das Umsetzen von Monomeren verstanden, die nicht in dem geeigneten stöchiometrischen Verhältnis für eine vollständige Polymerkettenentwicklung vorliegen, womit die Erzeugung eines hohen Molekulargewichts verhindert wird. Ein solches geeignetes stöchiometrisches Verhältnis von Monomeren beträgt bei vielen Polymeren normalerweise 1:1. Derartige Präpolymere besitzen geringem Molekulargewicht was bedeutet, dass sie lediglich in der Lage sind sehr kurze Ketten mit lediglich wenigen repetierenden Einheiten zu bilden und normalerweise weniger als etwa 20 repetierende Einheiten und im typischen Fall weniger als etwa 10 repetierende Einheiten. Ein nicht einschränkendes Beispiel für ein Präpolymer ist eine Polyamidsäure. Nachdem eine Dispersion eines Polymer-Präkursors zur Mikropulpe und Polyamidsäure angesetzt sind, wird aus der Dispersion ein Polymer erzeugt, indem zuerst das stöchiometrische Verhältnis des Präpolymers durch Zugabe von zu-

sätzlichem Monomer eingestellt wird. Das Polymer wird sodann durch Imidieren des Präpolymers mit Hilfe von Wärme zur Erzeugung eines Polyimid-Polymers hergestellt. Andere verwendbare Präpolymere können Oligomere mit geringem Molekulargewicht einschließen, die anschließend polymerisiert werden können, wie beispielsweise Polyester-Oligomer. Für die Aufgaben der vorliegenden Erfindung kann ein Präpolymer auch eine emulgierte Polymerdispersion sein, die weiter zur Erzeugung eines verwendbaren Polymers umgesetzt wird. Beispielsweise lassen sich einige saure Copolymere mit Metallsalzen unter Erzeugung von schwer zu verarbeitenden Polymerzusammensetzungen umsetzen. In diese Polymere kann Mikropulpe eingebaut werden, indem zuerst die Mikropulpe in einer Emulsion des Säure-Copolymers erzeugt wird. Die resultierende Polymer-Präkursor dispersion lässt sich sodann unter Erzeugung des Polymers verwenden. Ein nicht einschränkendes Beispiel für ein geeignetes, Säure-Copolymer ist ein Ethylen-Copolymer, welches das polare Comonomer Methacrylsäure enthält.

[0024] Der Polymer-Präkursor kann auch ein Polymerregler sein. Für die Aufgaben der vorliegenden Erfindung ist ein Polymerregler ein Material, das mit dem fertigen Polymer kompatibel ist und im Wesentlichen erhalten bleibt. Der Polymerregler ist nicht als ein Lösemittel für das fertige Polymer oder als das Polymer selbst zu verstehen, sondern modifiziert das fertige Polymer in gewisser Weise. Beispielsweise kann ein Polymerregler ein Additiv sein, wie beispielsweise ein Weichmacher für das Polymer oder ein Vernetzungsmittel für das Polymer. Andere Arten von Polymerreglern können beispielsweise die Funktion eines Eigenschaftsverstärkers übernehmen, eines Verarbeitungshilfsmittels oder eines Mittels zum Gleitfähig machen der Oberfläche. Ein nicht einschränkendes Beispiel für einen Polymerregler ist eine flüssige Fettsäure, wie beispielsweise Oleinsäure, die sich mit einem Säure-Copolymer oder Ionomer auf Basis eines Ethylen-Copolymers kombinieren lässt, während sie gemischt und neutralisiert wird. Dieser Oleat-Polymerregler verstärkt das Rückstellvermögen des Polymers.

[0025] Die bevorzugten Polymer-Präkursoren, die in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangen, haben eine Viskosität bei Raumtemperatur von weniger als 10.000 cP. Oberhalb von 10.000 cP kann die Viskosität der Flüssigkeit für einen geeigneten Einbau und die Verarbeitung der organischen Faser zu einer Mikropulpe zu hoch sein.

FESTSTOFFKOMPONENTEN

[0026] Die Form der Feststoffkomponente, die mit dem Polymer-Präkursor und der organischen Faser kontaktiert wird, ist nicht entscheidend und kann Sphäroide einschließen, kreuzstrebige, unregelmäßig geformte Partikel oder Kombinationen davon. Bevorzugt sind Sphäroide. Die maximale, mittlere Partikelgröße der Feststoffkomponente kann im Bereich von 10 Mikrometer bis 127.000 Mikrometer liegen und hängt von dem Typ der Vorrichtung zum Bewegen ab, die zum Erzeugen der Mikropulpe verwendet wird. Wenn beispielsweise Reibmühlen verwendet werden, variiert die Partikelgröße in der Regel von etwa 0,6 mm Durchmesser bis etwa 25,4 mm. Wenn Mühlen mit Mahlmedium verwendet werden, variiert der Durchmesser in der Regel von etwa 0,1 bis 2,0 mm und vorzugsweise von 0,2 bis 2,0 mm. Wenn Kugelmühlen zur Anwendung gelangen variiert der Durchmesser in der Regel von etwa 3,2 mm (1/8") bis 76,2 mm (3,0 Inch) und vorzugsweise von 3,2 mm (1/8") bis 9,5 mm (3/8 Inch). Die Feststoffkomponente ist in der Regel mit der flüssigen Komponente kompatibel, wobei typische Feststoffkomponenten aus Glas hergestellt sind, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Zirkoniumsilicat, mit Cer stabilisiertes Zirkoniumoxid, hochdisperses Zirkoniumdioxid/Siliciumdioxid, Stahl, rostfreier Stahl, Sand, Wolframcarbid, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Achat, Mullit, Flint, vitrifiziertes Siliciumdioxid, Borannitrat, Keramik, Chromstahl, Kohlenstoffstahl, rostfreier Gussstahl, Kunststoffharz oder eine Kombination davon. Einige der Kunststoffharze, die für die Feststoffkomponente geeignet sind, schließen Polystyrol, Polycarbonat und Polyamid ein. Einige der Gläser, die für die Feststoffkomponente geeignet sind, schließen bleifreies Natronkalkglas, Borsilicat- und Schwarzglas ein. Zirkoniumsilicat lässt sich anschmelzen oder sintern.

[0027] Die am Besten verwendbaren Feststoffkomponenten sind Kugeln, die aus Kohlenstoffstahl, rostfreiem Stahl, Wolframcarbid oder Keramik hergestellt werden. Nach Erfordernis lässt sich auch eine Mischung von Kugeln mit der gleichen Größe jedoch mit unterschiedlicher Zusammensetzung oder mit variierenden Größen verwenden. Der Kugeldurchmesser kann im Bereich von etwa 0,1 mm bis 76,2 mm und vorzugsweise von etwa 0,4 mm bis 9,5 mm und mehr bevorzugt von etwa 0,7 mm bis 3,18 mm liegen. Feststoffkomponenten sind von einer Reihe von Lieferanten leicht verfügbar, von denen einige Glenn Mills, Inc., Clifton, New Jersey einschließen; Fox Industries, Inc., Fairfield, New Jersey; und Union Process, Akron, Ohio.

POLYMER UND ARTIKEL

[0028] Sobald die Mikropulpe in einen Polymer-Präkursor eingearbeitet ist, kann die Polymer-Präkursor dis-

persion umgesetzt, polymerisiert oder auf andere Weise verarbeitet oder zu einem Polymer überführt werden, das Mikropulpe enthält, indem konventionelle Methoden zur Anwendung gelangen. Das Polymer, das darin dispergiert über eine Mikropulpe verfügt und aus der Polymer-Präkursor dispersion der vorliegenden Erfindung hergestellt ist, kann jeder beliebige Typ von thermoplastischem, duroplastischem oder anderer Typ von Polymer sein, solange er bei Raumtemperatur fest ist. Das Polymer läßt sich in jeder beliebigen, konventionellen Weise weiterverarbeiten, wie beispielsweise verspinnen, extrudieren, formen oder pressformen zu verschiedenen Artikeln (einschließlich Fasern und Folien) oder Teilen. Da der Prozess des Einarbeitens der Mikropulpe in das Polymer gewährleistet, dass die Mikropulpe überwiegend gut dispergiert ist, besitzen Formartikel oder Teile daraus gleichförmige mechanische Eigenschaften. Durch die extrem geringe Partikelgröße der Mikropulpe werden Verstopfungsprobleme weitgehend eliminiert, die auftreten, wenn größere Pulpen bekannter Ausführungen geformt werden.

METHODEN DES EINARBEITENS VON MIKROPULPE

[0029] Die Methode des Einarbeitens einer Mikropulpe in einen Polymer-Präkursor zur Erzeugung eines Polymers, das bei Raumtemperatur fest ist, umfasst einen Schritt des Kontaktierens, einen Schritt des Bewegens und wahlweise einen Schritt des Abtrennens. Der Schritt des Kontaktierens umfasst das Kontaktieren organischer Faser, eines Polymer-Präkursors und einer Feststoffkomponente. Der Schritt des Bewegens umfasst das Bewegen der organischen Faser, des Polymer-Präkursors und der festen Komponente, um die organische Faser zu einer Mikropulpe zu überführen, die eine volumengemittelte Länge von 0,01 bis 100 Mikrometer dispergiert in dem Polymer-Präkursor hat. Der wahlweise Schritt des Abtrennens umfasst das wahlweise Entfernen der Feststoffkomponente.

SCHRITT DES KONTAKTIERENS

[0030] In der vorliegenden Erfindung wird Mikropulpe in einen Polymer-Präkursor eingearbeitet, der die flüssige Komponente ist, in der die organische Faser verarbeitet wird. Derartige Polymer-Präkursoren können, wenn sie bei normalen Temperaturen flüssig sind, unvermischt ohne Lösemittel verwendet werden. Wenn der Polymer-Präkursor jedoch fest oder zu viskos ist, kann der Polymer-Präkursor in einem Lösemittel in Lösung gebracht werden und in dieser Form verwendet werden. Wenn der Polymer-Präkursor ohne Lösemittel verwendet wird, so liegt vorzugsweise die Mikropulpe in einer Menge von 0,01% bis 10 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymer-Präkursors und der Mikropulpe vor. Sofern dem Polymer-Präkursor ein Lösemittel zugegeben wird, beträgt die Menge organischer Faser, die vorliegt, 0,01% bis 10 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge von Polymer-Präkursor, Faser und Lösemittel, die vorliegen. Allerdings läßt sich ein konzentrierter Polymer-Präkursor erzeugen, indem das gesamte oder ein Teil des Lösemittels aus der Dispersion entfernt werden, nachdem die Mikropulpe erzeugt wurde. Auf diese Weise läßt sich ein Polymer-Präkursor erzeugen, der über Konzentrationen von 50 Gew.% Mikropulpe oder mehr verfügt.

[0031] In dem Verfahren zum Erzeugen der Polymer-Präkursor dispersion der vorliegenden Erfindung wird die organische Faser in Gegenwart eines Polymer-Präkursors zu einer Mikropulpe verarbeitet, die eine volumengemittelte Länge im Bereich von 0,01 Mikrometer bis 100 Mikrometer hat und eine mittlere Oberfläche von 25 bis 500 m²/g. Dieses wird dadurch erreicht, dass die organischen Fasern mit einem flüssigen Polymer-Präkursor und einer Feststoffkomponente kontaktiert und bewegt werden. Das Bewegen der organischen Fasern in Gegenwart von Feststoffkomponenten führt zu einer Partikelgrößenverringerung und Modifikation der organischen Fasern. Die organischen Fasern kommen wiederholt in Kontakt mit den Feststoffkomponenten und werden mit diesen plastifiziert, die beispielsweise mit einem oder mehreren Rührarmen einer Reibmühle in einem bewegten Zustand gehalten werden. Anders als bei den Prozessen des konventionellen Mahlens oder Faserschneidens, bei denen eine Tendenz besteht, im Großen und Ganzen lediglich die Faserlänge zu verringern, wenngleich mit einer gewissen Vergrößerung der Oberfläche und der Fibrillierung, resultiert die Partikelgrößenverringerung in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung sowohl aus einer Auftrennung der organischen Fasern in Längsrichtung zu wesentlich kleineren Durchmessern der Fasern als auch zu einer Längenverringerung. Es lassen sich Verringerungen der mittleren Faserlänge von einer, zwei oder sogar mehr Größenordnungen erreichen. Der Schritt des Bewegens wird für eine ausreichende Dauer fortgesetzt, um die organischen Fasern in die Mikropulpe zu überführen. Darüber hinaus kann es wünschenswert sein, die organische Faser schrittweise in die Mikropulpe in mehreren Durchgängen zu überführen, indem das Medium, das die organischen Fasern enthält, mehrfach durch die Vorrichtung für die Bewegung geschickt wird.

SCHRITT DES UMWÄLZENS

[0032] Wenn die die Mikropulpe enthaltende Polymer-Präkursor dispersion angesetzt wird, indem eine Fest-

stoffkomponente und ein flüssiger Polymer-Präkursor oder eine Polymer-Präkursorlösung in Bewegung gehalten werden, wird die Oberfläche der Mikropulpe vollständig benetzt und letztere gleichförmig in der Dispersion mit einem Minimum an Agglomeratbildung oder Klumpen verteilt.

[0033] Die Verarbeitung von organischen Fasern zu Mikropulpe kann in jeder beliebigen Art von Rührvorrichtungen erreicht werden, einschließlich einer Attritor-Reibmühle oder einer Mühle, wobei die Vorrichtungen chargenweise oder kontinuierlich betrieben werden können. Chargen-Reibmühlen sind auf dem Fachgebiet bekannt, wobei solche Attritor-Modelle 01, 1-S, 10-S, 15-S, 30-S, 100-S und 200-S, die von Union Process, Inc., Akron, Ohio bezogen werden können, für das Verfahren der vorliegenden Erfindung gut geeignet sind. Ein anderer Hersteller für derartige Vorrichtungen ist Gilan Mills Inc., Clifton, New Jersey. Mühlen mit Mahlmedium werden von Premier Mills, Reading Pennsylvania vertrieben, wobei einige ihrer geeigneten Mühlen die Modelle Supermill HM und EHP einschließen.

[0034] Die bevorzugte Umwälzvorrichtung ist ein Attritor, wobei die Feststoffkomponente vorzugsweise in die Umwälzkammer des Attritors gegossen wird und anschließend mit Hilfe von Rührarmen bewegt wird, wonach dann das Prämix organischer Fasern und flüssiger Komponente in die Kammer gegossen wird. Um die Umwandlungsgeschwindigkeit zu beschleunigen, wird während des Umwälzschrüts die Feststoffkomponente durch eine externe Passage in den Umlauf gebracht, die typischer Weise in der Nähe des Bodens und des Oberteils der Kammer bei einer vertikalen Mühle mit Mahlmedium angeschlossen ist. Die Geschwindigkeit, mit der die Feststoffkomponente bewegt wird, hängt von der physikalischen und chemischen Aufbereitung der organischen Fasern ab, die umgewandelt werden sollen, von der Partikelgröße und dem Typ der Feststoffkomponente, von der Dauer der Umwandlung sowie von der Partikelgröße der gewünschten Mikropulpe. Die Bewegung der Feststoffkomponente in einem Attritor wird in der Regel über die Geschwindigkeit der Rührarmespitzen und die Zahl der bereitgestellten Rührarme geregelt. Ein typischer Attritor verfügt in der Regel über vier bis zwölf Arme, wobei die Geschwindigkeit der Rührarmespitzen in der Regel im Bereich von etwa 45 m/min bis etwa 366 m/min (etwa 150 fpm bis etwa 1.200 fpm) liegt. Der bevorzugte Attritor verfügt über sechs Arme und wird mit einer Geschwindigkeit der Spitzen im Bereich von etwa 61 m/min bis etwa 305 m/min (etwa 200 fpm bis etwa 1.000 fpm) und mehr bevorzugt mit etwa 91 m/min bis etwa 152 m/min (etwa 300 fpm bis etwa 500 fpm) betrieben. Sofern eine Mühle mit Mahlmedium zur Anwendung gelangt, liegen die Geschwindigkeiten der Rührarmespitzen in der Regel im Bereich von etwa 457 m/min bis etwa 1.067 m/min (etwa 1.500 fpm bis etwa 3.500 fpm) und bevorzugt von etwa 610 m/min bis etwa 914 m/min (etwa 2.000 fpm bis etwa 3.000 fpm). Eine in dem Umwälzprozess erzeugte, übermäßige Wärme wird normalerweise unter Verwendung eines Kühlmantels an der Umwälzkammer abgeleitet.

[0035] Die in der Umwälzkammer verwendete Menge an Feststoffkomponente wird als die Last bezeichnet und mit Hilfe des Schüttvolumens gemessen und nicht mit dem tatsächlichen Volumen der Umwälzkammer. Damit bedeutet eine Last von 100% etwa 60% des Kammervolumens, da es im Inneren der Feststoffkomponente erhebliche Lufttaschen gibt. Die Last für die Mühle mit Mahlmedium oder für einen Attritor liegt im Bereich von 40% bis 90% und bevorzugt 75% bis 90% bezogen auf die Volllast. Die Last für die Kugelmühle liegt im Bereich von 30% bis 60% bezogen auf die Volllast. In der Praxis wird die prozentuale Last mit Hilfe der vollständigen Füllung der Kammer mit der Feststoffkomponente ermittelt, um das Gewicht einer Volllast zu bestimmen. Die gewünschte Last wird sodann über das Gewicht in Prozent der Volllast gemessen.

WAHLWEISER ABTRENNUNGSSCHRITT

[0036] Nachdem die organische Faser zu einer Mikropulpe umgewandelt worden ist, wird normalerweise die Feststoffkomponente zur Erzeugung einer Dispersion der Mikropulpe in dem Polymer-Präkursor entfernt. Im typischen Fall verbleibt die Feststoffkomponente in der Umwälzkammer. Nach Erfordernis schließen einige der konventionellen Abtrennungsprozesse ein Maschensieb ein, das über Öffnungen verfügt, die für die Polymer-Präkursor dispersion, die die Mikropulpe enthält, ausreichend klein sind, um hindurch zu gelangen, während die Feststoffkomponente auf dem Maschensieb zurückgehalten wird. Danach kann die Dispersion unmittelbar verwendet werden. Im typischen Fall enthält die Dispersion der bevorzugten Mikropulpe bei visueller Betrachtung an einem 254-Mikrometer (10 mil) abgezogenem Glas vernachlässigte Grobanteile oder Körner.

TESTMETHODEN

[0037] Die Messungen der volumengemittelten Länge wurden unter Anwendung der Laser-Diffraktion unter Verwendung eines Partikelgrößenanalyzers Beckmann LS ausgeführt. Die Einpunkt-Stickstoff-BET-Oberflächenmessungen wurden unter Verwendung eines "Strohlein Area Meter" ausgeführt. Wie hierin verwendet, wird die volumengemittelte Länge mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet:

$$\frac{\sum (\text{Zahl der Fasern vorgegebener Länge}) \times (\text{Länge jeder Faser})^4}{\sum (\text{Zahl der Fasern vorgegebener Länge}) \times (\text{Länge jeder Faser})^3}$$

$$\sum (\text{Zahl der Fasern vorgegebener Länge}) \times (\text{Länge jeder Faser})^3$$

BEISPIELE

[0038] Die vorliegende Erfindung wird nun an Hand der folgenden, speziellen Beispiele veranschaulicht.

[0039] Sofern nicht anders angegeben, sind die Anteile und Prozentangaben auf Gewicht bezogen. Die Beispiele und Proben wurden nach einem Prozess oder nach den Prozessen der vorliegenden Erfindung ausgeführt und sind mit Zahlenangaben versehen. Die Kontroll- oder Vergleichsbeispiele sowie die Proben sind mit Buchstaben bezeichnet.

BEISPIEL 1

[0040] Dieses Beispiel veranschaulicht ein Verfahren zum Herstellen einer Polymer-Präkursordispersion von Mikropulpe in einem Kondensationsmonomer und das anschließende Polymerisieren des Kondensationsmonomers zur Herstellung eines Polymers. Bei diesem Beispiel ist das Kondensationsmonomer Ethylenglykol und das fertige Polymer ein Polyester.

[0041] Die Polymer-Präkursordispersion wurde angesetzt, indem 300 g Poly(paraphenylenterephthalamid)-Pulpe (KEVLAR®-Pulpe, Merge 1F543, verfügbar bei E.I. du Pont de Nemours and Company) zu 12.908 g Ethylenglykol in einen Behälter zugegeben wurden, um eine Dispersion von Pulpe in Ethylenglykol mit einem Pulpegehalt von 2,27 Gew.% zu erzeugen. Die Pulpe wurde mit Hilfe eines Hochleistungsdispersierers mit Cowels-Flügelmischer dispergiert, der mit einer ausreichend hohen Drehzahl lief, um in der Dispersion für einen Wirbel zu sorgen. Die Dispersion wurde sodann mit Hilfe einer 1,5-Liter-Premier SML Supermühle in Umlauf gebracht. Die Mühle wurde mit einer Scheibendrehzahl von 732 m/min (2.400 ft/min) betrieben und nach 8 Stunden Umlauf wurde eine Probe der Dispersion der Mikropulpe in Ethylenglykol gezogen. Diese "Probe 1" hatte einen Gehalt an Mikropulpe von 2,27 Gew.%. Die verbleibende Dispersion der Mikropulpe in Ethylenglykol wurde mit zusätzlichem Ethylenglykol bis zu einem Gehalt an Mikropulpe von 1,85 Gew.% verdünnt und diese Dispersion für weitere 8 Stunden in Umlauf gehalten und zur Erzeugung von "Probe 2" mit einem Gehalt an Mikropulpe von 1,85 Gew.% abgenommen. Die volumengemittelte Faserlänge dieser Proben betrug etwa 5 beziehungsweise 3 Mikrometer für die Proben nach 8 beziehungsweise 16 Stunden. Die Proben sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1

Probe	Umlaufdauer in Stunden	Gew.% Mikropulpe	Volumengemittelte Faserlänge (Mikrometer)
1	8	2,27	5
2	16	1,84	3

[0042] Die Polymer-Präkursordispersion der "Probe 1" hatte 2,27 Gew.% Mikropulpe in Ethylenglykol und wurde zur Herstellung eines Polyester-Polymers mit darin dispergierter Mikropulpe verwendet. Das Polymer wurde in einem 18 kg Horizontalautoklav (40 lb) mit einem Rührwerk, Vakuumdüsen und einer oberhalb der Autoklavenöffnung befindlichen Monomer-Destillationssäule hergestellt. Die Monomer-Destillationssäule wurde mit 18 kg (40 lb) Dimethylterephthalat (DMT), 12 kg (26 lb) Ethylenglykol und 4 kg (8,8 lb) "Probe 1" beladen. Sowohl als Austausch- als auch als Polymerisationskatalysator wurde Tetrapropyltitanat verwendet. Die Temperatur der Säule wurde allmählich bis 240° C erhöht und näherungsweise 6.000 g Methanol-Destillat gewonnen. Sodann ließ man das schmelzflüssige Präpolymer aus der Monomer-Säule zum Autoklavenaustritt herabfallen. Dort wurde das Präpolymer gemischt, bewegt und durch Erhöhung der Temperatur bis näherungsweise 280° C polymerisiert. Der Druck wurde im Verlaufe von 2 Stunden bis auf näherungsweise 1 mmHg (133 Pa) abgesenkt und das Material unter diesen Bedingungen für näherungsweise 4 h gehalten. Das Polymer wurde durch eine Dreiloch-Gießplatte extrudiert, abgeschnitten und aufgetrennt.

[0043] Der Polymer-Präkursor der Dispersion "Probe 2" mit 1,85 Gew.% Mikropulpe in Ethylenglykol wurde sodann verwendet, um ein Polyesterpolymer mit darin dispergierter Mikropulpe herzustellen, indem die vorgenannten Schritte mit der Ausnahme wiederholt wurden, das lediglich 0,45 kg (1 lb) von "Probe 2" der Mono-

mer-Destillationssäule zugegeben wurden.

[0044] Der Polymer-Präkursor der Dispersion "Probe 2" mit 1,85 Gew.% Mikropulpe in Ethylenglykol wurde sodann verwendet, um ein Polyesterpolymer mit darin dispergierter Mikropulpe herzustellen, indem die vorgenannten Schritte mit der Ausnahme wiederholt wurden, das lediglich 1 kg (2,2 lb) von "Probe 2" der Monomer-Destillationssäule zugegeben wurden.

BEISPIEL 2

[0045] Dieses Beispiel veranschaulicht ein Verfahren zum Herstellen einer Polymer-Präkursordispersion von Mikropulpe in einem Kondensationsmonomer und anschließendes Polymerisieren des Kondensationsmonomers zur Herstellung eines Polymers. Für dieses Beispiel ist das Kondensationsmonomer 1,4-Butandiol und das fertige Polymer ist ein Copolyetherester.

[0046] Es wurde eine Reihe von Proben mit einem Nenngewicht von 1,5 Gew.% Mikropulpe dispergiert in 1,4-Butandiol angesetzt, indem als Erstes eine Mischung durch Zugabe von 136,8 g Poly(paraphenylenterephthalamid)-Pulpe (KEVLAR®-Pulpe, Merge 1F543) zu 8.986 g 1,4-Butandiol hergestellt wurde und diese durch die 1,5-Liter-Premier-Mühle mit Mahlmedium wie in Beispiel 1 gegeben wurde. Auf Grund des beschränkten Fassungsvermögens des Mischbehälters wurde dem Mischbehälter, während die erste Mischung durch die Mühle lief, eine zweite Mischung von zusätzlich 6.140 g von 1,4-Butandiol und 93,5 g Pulpe zugegeben und diese mit der ersten Mischung vereint. Die vereinten Mischungen wurden nach einem einmaligen Durchgang aufgenommen und diese erste Polymer-Präkursordispersion, die Mikropulpe enthielt, als "Probe 3" bezeichnet. Eine zweite Polymer-Präkursordispersion, die Mikropulpe enthielt, wurde als "Probe 4" über zwei Passagen durch die Mühle erzeugt, wonach zusätzlich 535 g Butandiol dem die restliche Aufschlämmung zugegeben wurde. Eine dritte Polymer-Präkursordispersion, die Mikropulpe enthielt, wurde als "Probe 5" anschließend durch Aufnehmen einer Probe nach 3 Durchgängen durch die Mühle erzeugt. Nachdem diese Probe aufgenommen worden war, wurde die verbleibende Dispersion mit 2 Durchgängen in den erneuten Umlauf gebracht. Danach wurden jeweils die Proben 6 bis 9 nach 2, 4, 6 und 11 Stunden Umlauf durch die Mühle aufgenommen. Wegen der Verdünnung und einer möglichen Verdampfung wurde für diese Positionen das abschließende, prozentuale Gewicht der Mikropulpe gemessen. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 2a gezeigt.

TABELLE 2A

Probe	Zahl der Durchläufe	Umlaufdauer in Stunden	Gew.% Mikropulpe
3	1	-	1,54
4	2	-	1,54
5	3	-	1,40
6	2+	2	1,45
7	2+	4	1,51
8	2+	6	1,57
9	2+	11	1,64

[0047] Es wurden Copolyetherester-Polymere aus ausgewählten Proben von Tabelle 2a hergestellt und die Inhaltsstoffe in Tabelle 2b zusammengestellt. Ebenfalls sind in Tabelle 2b die Inhaltsstoffe für eine Kontrolle als "Probe A" aufgeführt, von der ein Polymer ohne die Mikropulpe enthaltende Polymer-Präkursordispersion hergestellt wurde. Bei allen Polymeren wurden die Inhaltsstoffe aus Tabelle 2b in einen Rührwerkskolben gegeben, der zur Destillation ausgestattet war sowie mit einem rostfreien Stahlrührer mit einer Schaufel, die so geschnitten war, dass sie mit dem Innenradius des Kolbens formangepasst war in einer Position etwa 2 mm über dem Boden des Kolbens. Die Luft in dem Kolben wurde durch Stickstoff unter Anwendung eines Vakuums ausgetauscht und der Kolben mit Stickstoff erneut unter Druck gesetzt. Der Kolben wurde in ein Woods-Metallbad bei 155° C gesetzt und die Bewegung fortgesetzt. Die Temperatur des Bades wurde bis 210° C erhöht und für 40 Minuten bei 210° C gehalten. Während dieser Zeit wurde aus dem Reaktionsgemisch Methanol destilliert. Sodann wurde die Badtemperatur bis 250° C über eine Dauer von 25 Minuten erhöht. Sobald die Temperatur 250° C erreichte, wurde der Druck allmählich auf 200 Pa über eine Dauer von 20 Minuten herabgesetzt.

Die Polymerisationsmasse wurde sodann bei 250° C und 200 Pa für weitere 30 Minuten bewegt. Die Polymermasse wurde viskoser und das Drehmoment am Rührer nahm im Verlaufe der Zeit zu. Das resultierende viskose, schmelzflüssige Polymer wurde aus dem Kolben ausgekratzt und abkühlen gelassen. Für die physikalische Prüfung wurden Proben durch Formpressen bei etwa 200° C für eine Minute und rasches Abkühlen in der Presse hergestellt. Die Eigenschaften der resultierenden Polymere sind in Tabelle 2c gezeigt. Überraschender Weise erhöhte die Zugabe einer sehr geringen Menge Mikropulpe drastisch die mechanischen Eigenschaften des Polymers. Noch überraschender und unerwartet war die Zunahme sowohl der Dehnung als auch der Belastung bei 40% Dehnung. Diese Eigenschaften reagieren normalerweise derart, dass die eine auf Kosten der anderen zunimmt.

TABELLE 2B

Polymer mit darin dispergierter Mikropulpe	
Bestandteil	Teile
Poly(tetramethylenether)glykol, Zahlengemittelte relative Molekülmasse von etwa 975	27,0
Dimethylterephthalat	24,2
Dimethylisophthalat	7,0
In 1,4-Butandiol dispergierte Mikropulpe	siehe Tabelle 3
2%ige Lösung von Trimethyltrimellitat, aufgelöst in 1,4-Butandiol	2,0
5%ige Lösung von Tetrabutyltitanat, aufgelöst in 1,4-Butandiol	1,2
N,N'-Hexamethylen-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyhydrocinnamid)	0,09
N,N'-Trimethylen-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyhydrocinnamid)	0,09
Kontrollprobe A-Polymer	
Bestandteil	Teile
Poly(tetramethylenether)glykol, Zahlengemittelte relative Molekülmasse von etwa 975	27,0
Dimethylterephthalat	24,2
Dimethylisophthalat	7,0
1,4-Butandiol	18,0
2%ige Lösung von Trimethyltrimellitat, aufgelöst in 1,4-Butandiol	2,0
5%ige Lösung von Tetrabutyltitanat, aufgelöst in 1,4-Butandiol	1,2
N,N'-Hexamethylen-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyhydrocinnamid)	0,09
N,N'-Trimethylen-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyhydrocinnamid)	0,09

TABELLE 2C

Probe, verwendet in Polymer	A	3	5	5	9
Farbe	Klar/farblos	Hellgelb	Hellgelb	Hellgelb	Hellgelb
Schmelzindex bei 190° C	8,5	1,6	2,3	2,9	2,0
Polymer-Präkursordispersion (Teile)	0	20	20	60	20
Gehalt an Mikropulpe (Gew.%)	0	0,5	0,5	1,5	0,5
Dicke (mil)	49	57	57	57	57
Tb (psi)	4169	5841	5098	2296	5906
Eb (%)	1271	1458	1353	556	1444
Youngscher Modul (psi)	7305	5517	6285	8706	4990
Zähigkeit (psi)	29071	44470	36907	10160	44398
Belastung bei 40% Dehnung (psi)	1067	1224	1197	1525	1184
Reißhöchstlast (lbf)	13,30	17,05	19,46	8,79	21,92
Reißenergie (Inch.lbf)	26,43	30,34	37,15	17,54	33,50

BEISPIEL 3

[0048] Dieses Beispiel veranschaulicht ein Verfahren zum Herstellen einer Polymer-Präkursordispersion von Mikropulpe in einem Additionsmonomer und das anschließende Polymerisieren des Additionsmonomers zur Herstellung eines Polymers. Bei diesem Beispiel ist das Additionsmonomer Methylmethacrylat und das fertige Polymer ein Poly(methylmethacrylat).

[0049] Wie in den vorangegangenen Beispielen wurde die Mikropulpe enthaltende Polymer-Präkursordispersion unter Verwendung einer 1,5-Liter-Premier-Mühle hergestellt. Der Mischbehälter wurde mit 7.840 g Methylmethacrylat und 160 g Poly(paraphenylenterephthalamid)-Pulpe (KEVLAR®-Pulpe, Merge 1F543) gefüllt. Wie in Beispiel 2 wurde auf Grund des beschränkten Fassungsvermögens des Mischbehälters, während die erste Mischung durch die Mühle geschickt wurde, eine zweite Mischung mit zusätzlichen 4.704 g Methylmethacrylat und 96 g Pulpe dem Mischbehälter zugegeben und diese mit der ersten Mischung vereint. Die vereinten Mischungen wurden gemeinsam nach einem einzigen Durchlauf aufgenommen und die Mikropulpe enthaltende erste Polymer-Präkursordispersion mit "Probe 10" bezeichnet, die eine volumengemittelte Länge von 100 Mikrometer hatte. Die verbleibende Dispersion wurde ein zweites Mal durch die Mühle geschickt und eine 2-Liter Probe, die mit "Probe 11" bezeichnet war, aufgenommen. Die volumengemittelte Länge der Mikropulpe in dieser Dispersion betrug 39 Mikrometer. Die verbleibende Dispersion wurde sodann durch die Mühle erneut in Umlauf gegeben. Nach 1 Stunde wurde eine weitere 2-Liter-Probe, die mit "Probe 12" bezeichnet wurde aufgenommen, wobei die Mikropulpe in dieser Dispersion eine volumengemittelte Länge von 12 Mikrometern hatte. Nach zwei weiteren Stunden oder insgesamt 3 Stunden Umlauf wurde eine weitere Probe, die als "Probe 13" bezeichnet wurde mit 3 Litern aufgenommen, wobei die volumengemittelte Länge der Mikropulpe in dieser Präkursordispersion 3,4 Mikrometer betrug. Die Proben sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

TABELLE 3

Probe	Zahl der Durchläufe	Umlaufdauer in Stunden	Volumengemittelte Länge (Mikrometer)
10	1	-	100
11	2	-	39
12	2+	1	12
13	2+	3	3,4

[0050] Jede dieser Polymer-Präkursor dispersionen, die jeweils Mikropulpe und ein Additionsmonomer enthielten, wurde sodann jeweils mit sich selbst (Additionsreaktion) unter Erzeugung von Poly(methylmethacrylat)-Polymer mit einer darin dispergierten Mikropulpe polymerisiert.

BEISPIEL 4

[0051] Dieses Beispiel veranschaulicht ein Verfahren zum Herstellen einer Polymer-Präkursor dispersion von Mikropulpe in einem Präpolymer und das anschließende Polymerisieren des Präpolymers zur Herstellung eines Polymers mit einer darin dispergierten Mikropulpe. Bei diesem Beispiel ist das Präpolymer eine Emulsion und das fertige Polymer ein Copolymer aus Ethylen und Methacrylsäure.

[0052] Wie in den vorangegangenen Beispielen wurde die Mikropulpe enthaltende Polymer-Präkursor dispersion in einer 1,5-Liter-Premier-Mühle erzeugt. Der Mischbehälter wurde mit 3.908 g AQUASEAL® 1243 und 120,8 g nasser Poly(paraphenylenterephthalamid)-Pulpe, verfügbar bei E.I. du Pont de Nemours and Company als KEVLAR®-Pulpe, Merge 1F361 (dieses sind 50% Wasser, so dass tatsächlich 60,4 g Pulpe verwendet wurden) gefüllt. Bei AQUASEAL® handelt es sich um eine wässrige Emulsion mit näherungsweise 25 Gew.% eines Copolymers aus Ethylen und Acrylsäure (19 Gew.%) und 75% demineralisiertem Wasser, das näherungsweise 10% Ammoniumhydroxid enthält. Die Mischung wurde durch die Mühle in den Umlauf gebracht und jeweils 150 ml-Proben, die als "Proben 14 bis 16" bezeichnet wurden der Polymer-Präkursor dispersion nach 2, 4 beziehungsweise 6 Stunden Umlauf entnommen. Der Rest wurde nach 9 Stunden Umlauf entnommen und bezeichnet als "Probe 17". Die Proben sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

TABELLE 4

Probe	Umlaufdauer in Stunden
14	2
15	4
16	6
17	9

[0053] Aus jeder dieser Proben wurden Mikropulpe enthaltende Polymere erzeugt, indem die Polymer-Präkursor dispersion in einen Extruder gespritzt wurde, der schmelzflüssiges Copolymer aus Ethylen und Methacrylsäure enthielt (19 Gew.%), die mit Zinkionen teilweise neutralisiert wurden (näherungsweise 60%). Das Wasser wurde mit Unterdruck aus dem Extruder abgezogen und darin in Form von Pellets ein Copolymer extrudiert, das darin dispergierte Mikropulpe aufwies.

BEISPIEL 5

[0054] Dieses Beispiel veranschaulicht ein Verfahren zum Herstellen einer Polymer-Präkursor dispersion von Mikropulpe in einem Polymer-Modifiziermittel und das anschließende Einarbeiten des Polymer-Modifiziermittels in das Polymer zur Herstellung eines Polymers mit darin dispergierter Mikropulpe. Bei diesem Beispiel ist das Polymer-Modifiziermittel Oleinsäure und das fertige Polymer ein Copolymer aus Ethylen und Methacryl-

säure.

[0055] Die Mikropulpe enthaltende Polymer-Präkursor dispersion wurde in einer größeren 15-Liter-Premier-Mühle hergestellt. Es wurde Poly(paraphenylenterephthalamid)-Pulpe (KEVLAR®-Pulpe, Merge 1F543) mit Oleinsäure in ausreichender Menge gemischt, um eine 1gew.%ige Dispersion von Pulpe in Oleinsäure zu erzeugen. Es wurden 85 kg (188 lb) der 1%igen Dispersion in den Mischbehälter der Mühle geladen. Diese Dispersion wurde der 15-Liter-Premier-Mühle mit einem Durchsatz von 0,9 kg/min (2 lb/min) für eine einzelne Passage durch die Mühle zugeführt und in einem anderen Behälter aufgefangen. Diese einzelnen Durchläufe wurden solange wiederholt, bis insgesamt 9 Durchläufe beendet waren. Es wurden Proben von näherungsweise 5 gal nach 1, 2, 4, 6 und 9 Durchgängen aufgenommen und jeweils bezeichnet als "Proben 18 bis 22", die in Tabelle 5 gezeigt sind.

TABELLE 5

Probe	Zahl der Durchläufe
18	1
19	2
20	4
21	6
22	9

[0056] Es wurden zwei Mikropulpe enthaltende Polymere hergestellt, indem die 9-Durchgänge-Polymer-Präkursor dispersion (Probe 22) in einen Extruder eingedüst wurde, der das jeweilige einzelne Polymer enthielt. Das erste Polymer enthielt schmelzflüssige Ionomere eines Copolymers aus Ethylen und Methacrylsäure (19 Gew.%) und das zweite Polymer enthielt schmelzflüssige Ionomere eines Copolymers aus Ethylen, n-Butylacrylat (23,5 Gew.%) und Methacrylsäure (9 Gew.%) die teilweise mit Magnesiumhydroxid neutralisiert waren. Bei beiden Polymeren wurde das Wasser durch Unterdruck aus dem Extruder abgezogen und ein Polymer mit darin dispergierter Mikropulpe in Form von Pellets extrudiert.

[0057] Ein Mikropulpe enthaltendes Polymer wurde hergestellt durch Eindüsen der 9-Durchgänge-Polymer-Präkursor dispersion (Probe 22) in einen Extruder, der schmelzflüssige Ionomere eines Copolymers von Ethylen und Methacrylsäure (19 Gew.%) und ein Copolymer von Ethylen, n-Butylacrylat (23,5 Gew.%) und Methacrylsäure (9 Gew.%) enthielt die teilweise mit Magnesiumhydroxid neutralisiert waren. Das Wasser wurde durch Unterdruck aus dem Extruder abgezogen und ein Copolymer mit darin dispergierter Mikropulpe in Form von Pellets extrudiert.

BEISPIEL 6

[0058] Dieses Beispiel veranschaulicht ein Verfahren zum Herstellen einer Polymer-Präkursor dispersion mit Mikropulpe in einem Präpolymer und das anschließende Polymerisieren des Präpolymers zur Herstellung eines Polymers mit darin dispergierter Mikropulpe. Bei diesem Beispiel ist das Präpolymer Polyamidsäure und das fertige Polymer ein Polyimid. Das Beispiel veranschaulicht außerdem eines der Verfahren, mit deren Hilfe dem Polymer-Präkursor ein Lösemittel zugegeben werden kann und das dann später entfernt wird, nachdem die Mikropulpe in dem Polymer-Präkursor erzeugt ist.

[0059] Zur Herstellung des Präpolymers wurde 4,4-Oxydianilin in Dimethylacetamid (DMAc)-Lösemittel solvatisiert und etwas weniger als eine äquimolare Menge (stöchiometrisch 95–99 %) Pyromellitsäuredianhydrid unter Bewegung zugegeben. Diese Mischung wurde solange in Bewegung gehalten, bis die Polyamidsäure, die das Präpolymer darstellt, erzeugt war und die Mischung eine Viskosität von 20 bis 100 Poise hatte und das Präpolymer in einer Menge von 10 % bis 30 Gew.% vorlag.

[0060] Wie in den vorangegangenen Beispielen wurde die Mikropulpe enthaltende Polymer-Präkursor dispersion unter Verwendung einer 1,5-Liter-Premier-Mühle hergestellt. Der Mischbehälter wurde mit der Polyamidsäure-Präpolymermischung gefüllt, die DMAc und Poly(paraphenylenterephthalamid)-Pulpe (KEVLAR®-Pulpe, Merge 1F543) enthielt. Der Mischung wurde zusätzlich DMAc zugegeben. Die fertige Mischung hatte nähe-

rungsweise 10,1 kg, die etwa 7,5 Gew.% Polyamidsäure-Präpolymer, etwa 1 Gew.% Poly(paraphenylenterephthalamid)-Pulpe (KEVLAR®-Pulpe, Merge 1F543) und etwa 91,5 Gew.% DMAc enthielt. Diese Mischung wurde sodann durch die Mühle für 20 Stunden erneut in Umlauf gebracht und 1-Liter-Proben der Mikropulpe enthaltenden Präpolymerdispersion nach 4, 8, 12, 16 und 20 Stunden Umlaufdauer abgenommen und die Proben jeweils bezeichnet als "Proben 23 bis 27", die in Tabelle 6 gezeigt sind.

TABELLE 6

Probe	Umlaufdauer in Stunden
23	4
24	8
25	12
26	16
27	20

[0061] Aus der Mikropulpe enthaltenden Präpolymerdispersion wurde ein Polyimid-Polymer mit darin dispergierter Mikropulpe hergestellt. Das Präpolymer wurde zuerst durch Zugabe einer geringen Menge von Pyromillitsäuredianhydrid "fertiggestellt", wobei das Ziel darin bestand, das Molverhältnis von Diamin/Dianhydrid nahe an 1:1 heranzubringen, um das Molekulargewicht und die Viskosität zu erhöhen. Die angestrebte abschließende Viskosität liegt zwischen 200 und 5.000 Poise. Sodann wurde ein flüssiger Film auf einer glatten Oberfläche unter Anwendung eines Formgussprozesses ausgegossen. Die Anfangstemperaturen, während sich der flüssige Film auf der Guss Oberfläche befand, wurden stufenweise im Verlaufe von 5 bis 60 Minuten durch einen Ofen zwischen 60° und 200° C hochgefahren. Der Gießprozess entfernt das DMAc-Lösemittel und erzeugt einen freistehenden Film, der 70 bis 90% Feststoffe an Mikropulpe und Polyamidsäure-Präpolymer enthielt.

[0062] Der Präpolymer-Film wurde sodann in eine Polyimid-Polymerfolie mit darin dispergierter Mikropulpe umgewandelt, indem der Film in einen Hochtemperatur-Ofen zur Imidierung für 5 bis 60 Minuten bei 200° bis 400° C gegeben wurde.

VERGLEICHBSPIEL A

[0063] Dieses Beispiel veranschaulicht die Probleme, die bei dem Versuch zum Einbau einer Mikropulpe in ein flüssiges Polymer mit hoher Viskosität auftreten. Die in den vorangegangenen Beispielen als Ausgangsmaterial verwendete Poly(paraphenylenterephthalamid)-Pulpe wurde dem wohl bekannten Epoxidharz EPON 828 zugegeben und versucht, die Pulpe in dem Epoxidharz unter Erzeugung einer darin dispergierten Mikropulpe zu bearbeiten. Das EPON 828 hatte eine Viskosität von 11.000 cP bei Raumtemperatur und war dementsprechend zu viskos, um in der Mühle bearbeitet werden zu können, so dass eine Herstellung einer Dispersion von Mikropulpe in diesem hochviskosen Harz nicht möglich war

Patentansprüche

1. Polymer-Präkursor dispersion zur Verwendung in der Erzeugung eines Polymers, das bei Raumtemperatur ein Feststoff ist, aufweisend:
ein Polymer-Präkursor, der ein Additionsmonomer aufweist, ein Kondensationsmonomer, ein Prepolymer oder ein Polymermodifikationsmittel; sowie
eine Mikropulpe, die organische Fasern mit einer volumengemittelten Länge von 0,01 bis 100 Mikrometern aufweist, wobei die Mikropulpe 0,01% bis 50 Gew.% der Dispersion ausmacht.
2. Polymer-Präkursor dispersion nach Anspruch 1, wobei der Polymer-Präkursor bei Raumtemperatur eine Viskosität kleiner als 10.000 Centipoise hat.
3. Polymer-Präkursor dispersion nach Anspruch 1, wobei der Polymer-Präkursor ferner ein Lösungsmittel aufweist.

4. Polymer-Präkursor dispersion nach Anspruch 1, wobei die Mikropulpe 0,01% bis 10 Gew.% ausmacht.
5. Polymer, hergestellt unter Verwendung der Polymer-Präkursor dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4.
6. Formartikel, aufweisend das Polymer nach Anspruch 5.
7. Verfahren zum Einbau einer Mikropulpe in einen Polymer-Präkursor zur Herstellung eines Polymers, das bei Raumtemperatur fest ist, wobei das Verfahren umfasst:
Kontaktieren organischer Faser, eines Polymer-Präkursors, der ein Additionsmonomer, ein Kondensationsmonomer, ein Prepolymer oder ein Polymermodifikationsmittel aufweist, und einer festen Komponente;
Bewegen der organischen Faser, des Polymer-Präkursors und der festen Komponente, um die organische Faser in eine Mikropulpe zu überführen, die eine volumengemittelte Länge von 0,01 bis 100 Mikrometer hat und in dem Polymer-Präkursor dispergiert ist und 0,01% bis 50 Gew.% der Dispersion ausmacht, und
wahlweises Entfernen der Komponente.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der Polymer-Präkursor ein Additionsmonomer aufweist, ein Kondensationsmonomer, ein Prepolymer oder einen Polymermodifikationsmittel.
9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei
das Additionsmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Styrol, Acrylnitril und Vinylchlorid;
das Kondensationsmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenglykol, Dimethylterephthalat, Diethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und Cyclohexandimethanol;
das Prepolymer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polyamidsäure, Polyester-Oligomer und emulgierter Polymerdispersion; oder
der Polymermodifikationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem Polymer-Weichmacher, einem Polymer-Additiv, einem Polymer-Härtungsmittel, einem Polymer-Eigenschaftsverstärker, einer Polymer-Verarbeitungshilfe und einem die Polymeroberfläche gleitfähig machendem Mittel.
10. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der Polymer-Präkursor eine Viskosität kleiner als 10.000 Centipoise hat.
11. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der Polymer-Präkursor ferner ein Lösungsmittel aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen