

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 89107285.2

(51) Int. Cl. 4: **D01F 6/76 , D01F 6/78**

(22) Anmeldetag: 22.04.89

(30) Priorität: 30.04.88 DE 3814715

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.11.89 Patentblatt 89/45

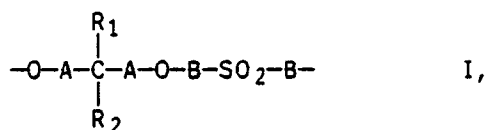
(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Itemann, Peter, Dr.**
231 Manor House Mill
Bailiwyck Fort Mill S.C. 2975(US)
Erfinder: **Seibring, Joachim, Dr.**
Johannes-Brahms-Weg 3
D-6713 Freinsheim(DE)
Erfinder: **Matthies, Hans Georg, Dr.**
Homburger Strasse 2
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Heinz, Gerhard, Dr.**
Im Vogelsang 2
D-6719 Weisenheim(DE)

(54) **Aus der Schmelze geformte Fäden aus mindestens einem aromatischen Polymeren und ein Verfahren zu deren Herstellung.**

(57) Aus der Schmelze geformte Fäden aus mindestens einem aromatischen Polymeren, aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel



in der A und B gleich oder verschieden sein können und jeweils einen 1,4-Phenylrest oder 1,7-Naphthylrest bezeichnen und B auch einen 4,4'-Biphenylrest bezeichnen kann, die jeweils Chloratome als Substituenten enthalten können und R₁ und R₂ gleich oder verschieden sein können und jeweils einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und/oder wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel

-O-X-SO₂-X- II,

in der X einen 1,4-Phenylrest, 4,4'-Biphenylrest oder einen 1,7-Naphthylrest, die jeweils Chloratome als Substituenten haben können, bedeutet, gekennzeichnet durch einen Gehalt von weniger als 1 Gew.% an nicht homogen in den aromatischen Polymeren löslichen Anteilen.

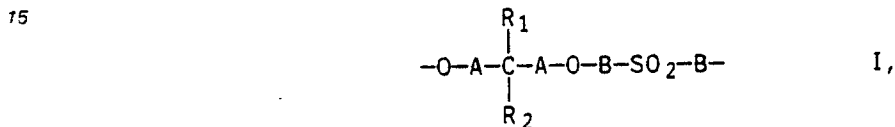
EP 0 340 572 A2

Aus der Schmelze geformte Fäden aus mindestens einem aromatischen Polymeren und ein Verfahren zu deren Herstellung

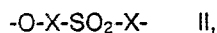
Fäden aus aromatischen Polymeren, wie Polyethersulfon, werden aus Lösungen des Polymeren ersponnen. Hierbei sind aufwendige Lösungsmittel erforderlich, die aus den ersponnenen Fäden entfernt werden und wiedergewonnen müssen. Insgesamt ist dieses Verfahren sehr aufwendig. Es wurde auch schon versucht, solche Polymere aus der Schmelze zu verspinnen. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß
 5 solche Polymeren aus der Schmelze schwer verspinnbar sind, da die erzeugten Fäden Unregelmäßigkeiten aufweisen und diese zudem bei der nachfolgenden Verstreckung viele Fadenbrüche ergeben, was zu einem unbrauchbaren Endprodukt führt.

Es war deshalb die technische Aufgabe gestellt, aus der Schmelze geformte Fäden aus mindestens einem aromatischen Polymeren zur Verfügung zu stellen, die mit gleichmäßiger Qualität verspinnbar sind
 10 und beim Verstrecken eine hohe Ausbeute ergeben. Ferner war die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung solcher Fäden zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch aus der Schmelze geformte Fäden aus mindestens einem Polymeren aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel



20 in der A und B gleich oder verschieden sein können und jeweils einen 1,4-Phenylenrest oder 1,7-Naphthylenrest bezeichnen und B auch einen 4,4'-Biphenylenrest bezeichnen kann, die jeweils Chloratome als Substituenten enthalten können und R₁ und R₂ gleich oder verschieden sein können und jeweils einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und/oder wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen
 25 Formel



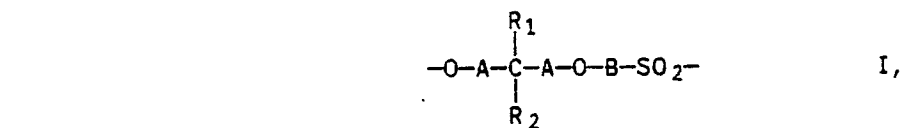
in der X einen 1,4-Phenylenrest, 4,4'-Biphenylenrest oder einen 1,7-Naphthylenrest, die jeweils Chloratome als Substituenten haben können, bedeutet, gekennzeichnet durch einen Gehalt von weniger als 1 Gew.% an nicht homogen in den aromatischen Polymeren löslichen Anteilen.

30 Ferner ist ein Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Fäden aus mindestens einem aromatischen Polymeren, aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel I und/oder II, bei dem man eine Schmelze des aromatischen Polymeren mit einem Gehalt von weniger als 1 Gew.% an nicht homogen in den aromatischen Polymeren löslichen Anteilen bei einer Temperatur T die mindestens 10° C unter der Zersetzungstemperatur des aromatischen Polymeren liegt und bei der Tempe-
 35 ratur T die Schmelzviskosität bei einer Schergeschwindigkeit von 10 bis 1000 sec⁻¹ weniger als 1000 Pas beträgt, zu Fäden verspinnt.

Die neuen Fäden haben den Vorteil, daß sie sich durch hohe Gleichmäßigkeit auszeichnen und insbesondere daß sie gut verstreckbar sind. Die neuen Fäden sind ohne Mitverwendung von aufwendigen Lösungsmitteln durch Verspinnen aus der Schmelze unter Verwendung von üblichen Spinnvorrichtungen
 40 erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Fäden haben in der Regel einen Durchmesser von 20 µ bis 2 mm, insbesondere 25 µ bis 1 mm.

Die Fäden sind aus der Schmelze geformt und bestehen im wesentlichen aus mindestens einem aromatischen Polymeren, aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel



50 in der A und B gleich oder verschieden sein können und jeweils einen 1,4-Phenylenrest oder 1,7-Naphthylenrest bezeichnen und B auch einen 4,4'-Biphenylenrest bezeichnen kann, die jeweils Chloratome als Substituenten enthalten können und R₁ und R₂ gleich oder verschieden sein können und jeweils einen

Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und/oder wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel

-O-X-SO₂-X- II,

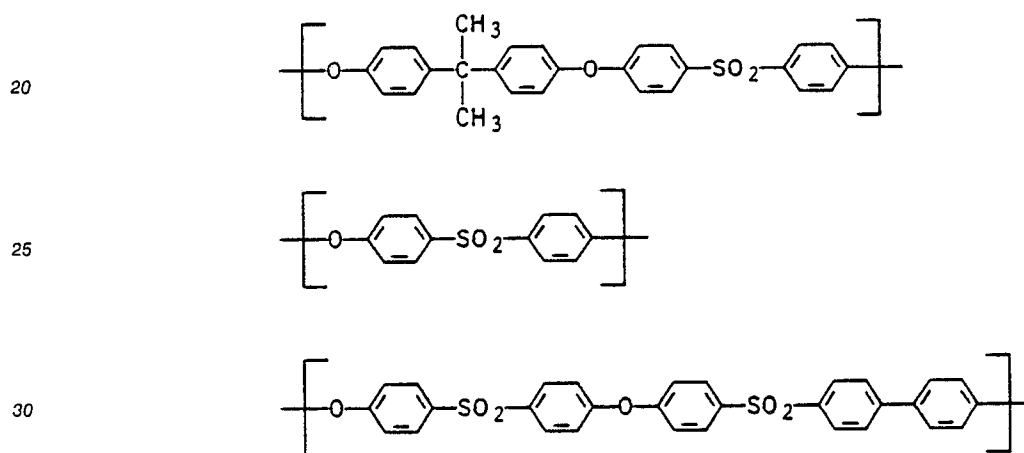
in der X einen 1,4-Phenylrest, 4,4'-Biphenylrest oder einen 1,7-Naphthylrest, die jeweils Chloratome als Substituenten haben können, bezeichnet.

In bevorzugten wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel I bezeichnen A und B jeweils einen 1,4-Phenylrest, der 1 bis 2 Chloratome als Substituenten haben kann, insbesondere einen nicht substituierten 1,4-Phenylrest. In bevorzugten wiederkehrenden Einheiten der Formel II bezeichnet X einen 1,4-Phenylrest, der 1 oder 2 Chloratome als

Substituenten haben kann, insbesondere einen nicht substituierten 1,4-Phenylrest.

Daneben können die aromatischen Polymeren übliche Zusätze, wie Stabilisatoren in wirksamen Mengen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Fäden bestehen somit im wesentlichen aus Polymeren mit wiederkehrenden Einheiten der Formel I aus Polymeren mit wiederkehrenden Einheiten der Formel II aus Copolymeren mit wiederkehrenden Einheiten der Formel I und II, ferner aus Gemischen solcher Polymeren. Beispiele für wiederkehrende Einheiten der Formel I und II sind



Die aromatischen Polymeren haben vorteilhaft eine relative Lösungsviskosität von 1,40 bis 2,0. Die Herstellung der aromatischen Polymeren wird beispielsweise beschrieben in der DE-AS 14 45 806.

Die vorgenannten aromatischen Polymeren haben einen Gehalt von weniger als 1 Gew.%, z.B. 0,01 bis 1 Gew.%, insbesondere 0,05 bis 0,8 Gew.% an nicht-homogen an den aromatischen Polymeren löslichen Anteilen. Solche nicht-homogen lösliche Anteile sind beispielsweise Salze aus der Herstellung der Polymeren oder Gelteile. Insbesondere handelt es sich um nicht-homogen lösliche Teile mit einem Teilchendurchmesser von > 5 µm bis zu 100 µm. Der Gehalt an nicht-homogen löslichen Anteilen wird zweckmäßig bestimmt mit dem Flow-Vision-Gerät der Firma Schwing Verfahrenstechnik an einem Meßextruder, wobei bei einem Extruderdurchsatz von 1 kg/h die registrierten Ereignisse mit einer Größe von > 5 µm < 20 Ereignisse/min betragen soll.

Für Fäden mit einem Durchmesser von 20 µ bis 0,1 mm hat das aromatische Polymere vorteilhaft eine relative Viskosität von 1,40 bis 1,65, während für Fäden mit einem Durchmesser von 0,1 bis 1 mm das aromatische Polymere vorteilhaft eine relative Viskosität von 1,65 bis 2 hat.

Die erfindungsgemäßen Fäden sind gut verstreckbar. Vorteilhafte Fäden sind z.B. um das 1,2- bis 10-fache verstreckt.

Die erfindungsgemäßen Fäden erhält man vorteilhaft, indem man aus einer Schmelze aus mindestens einem der vorher genannten aromatischen Polymeren mit einem Gehalt von weniger als 1 Gew.% an nicht-homogen in aromatischen polymeren löslichen Anteilen bei einer Temperatur T, die mindestens 10 °C unter der Zersetzungstemperatur des jeweiligen aromatischen Polymeren liegt und die Schmelze bei der Temperatur T eine Viskosität von weniger als 1000 Pas bei einer Schergeschwindigkeit von 10 bis 1000 sec⁻¹ hat, verspinnt. Hierbei lassen sich Multifile mit Einzelfadendurchmesser von 20 bis 100 µ aber auch Monofile mit Durchmessern von 100 bis 1500 µ erspinnen. Das Verspinnen erfolgt in der Regel auf üblichen Spinnvorrichtungen, wie sie für die Herstellung von beispielsweise Polyamid-6-Fäden bekannt sind.

Als Zersetzungstemperatur sei die Temperatur verstanden, bei der nach 10-minütigem Erhitzen des aromatischen Polymeren die Schmelzviskosität um mehr als 10 % zugenommen hat, bzw. in der TGA-

Kurve (TGA: Thermogravimetrie. Dabei wird die zu untersuchende Probe bei einer definierten Temperatur, z.B. bei der oben genannten Zersetzungstemperatur, eine bestimmte Zeitlang (z.B. 10 Minuten) in Luft erhitzt und der Gewichtsverlust vor und nach der Behandlung gemessen) ein Gewichtsverlust von mehr als 2 Gew.% der vorgetrockneten Probe auftritt, je nachdem welche Temperatur niedriger liegt.

Die ersponnenen Fäden werden vorteilhaft bei erhöhter Temperatur um das 1,2- bis 10-fache, insbesondere 1,5- bis 8-fache verstreckt. Hierbei haben sich Temperaturen von 50 bis 300 °C, insbesondere von 75 bis 250 °C bewährt. Die Verstreckung erfolgt auf üblichen Streckvorrichtungen, z.B. mit beheizten Galetten.

Die erfindungsgemäßen Fäden können auch geschnitten und als Stapelfasern verarbeitet werden. Sie eignen sich allein oder im Gemisch mit anderen Fäden oder Fasern zur Herstellung von Gegenständen, bei denen eine hohe Wärmeformbeständigkeit, eine hohe Resistenz gegenüber Chemikalien und feuchter Hitze oder schwere Brennbarkeit gefordert werden.

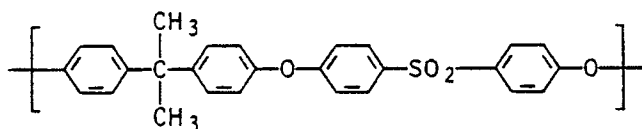
Der Gegenstand der Erfindung sei an folgenden Beispielen veranschaulicht:

15

Beispiel 1

Ein Polysulfon, aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der Formel

20



25

mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,54, gemessen in N-Methylpyrrolidon an einer 1-gew-%igen Lösung bei 20 °C, einem Gehalt von 0,75 Gew.% an nicht homogen im Polymeren löslichen Anteilen und einer Schmelzviskosität von 240 Pas, gemessen bei 350 °C und einer Belastung von 10 kg sowie einer Zersetzungstemperatur von 385 °C, wurde auf einer konventionellen Schmelzspinnvorrichtung bei 370 °C zu Fäden mit einem Durchmesser von 35 µ versponnen. Die so erhaltenen Fäden wurden dann bei 90 °C um das 1,4-fache verstreckt. Die erhaltenen Fäden hatten eine Reißfestigkeit von 1,13 cN/dtex, eine Bruchdehnung von 55 % und einen Durchmesser von 30 µ.

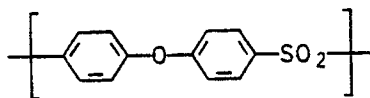
30

35

Beispiel 2

Ein Polyethersulfon, aufgebaut aus Einheiten der Formel

40



45

mit einem Gehalt von 0,5 Gew.% an nicht homogen im Polymer löslichen Anteilen und einer relativen Lösungsviskosität von 1,49, gemessen als 1 gew.-%ige Lösung in N-Methylpyrrolidon bei 20 °C sowie einer Schmelzviskosität von 613 Pas, gemessen bei 350 °C unter einer Belastung von 10 kg und einer Zersetzungstemperatur von 375 °C wurde bei 365 °C zu Fäden mit einem Durchmesser von 30 µ versponnen. Die so ersponnenen Fäden wurden bei 130 °C (Hotrole) bzw. 170 °C (Hotplate) auf das 2-fache verstreckt. Die Fäden hatten einen Einzelfadendurchmesser von 25 µ und eine Reißfestigkeit von 2,1 cN/dtex und eine Bruchdehnung von 14 %.

50

Vergleichsbeispiel 1

55

Ein Polyethersulfon, gemäß Beispiel 2, jedoch mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,73 und einer Schmelzviskosität von > 1000 Pas sowie 1,5 Gew.% salzartigen nicht löslichen Verunreinigungen wurden bei 380 °C zu Fäden mit einem Durchmesser von 50 µ versponnen. Die Fäden zeigten zahlreiche Inhomogenitäten in Form von Blasen und Verdickungen und ließen sich nicht verstrecken.

Beispiel 3

Ein Copolymer, aufgebaut aus 95 Mol.% Polyethersulfon-Einheiten der Formel gemäß Beispiel 2 und 5 Mol.% Polysulfoneinheiten gemäß Beispiel 1 mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,65 und einer Schmelzviskosität von 765 Pas bei einer Temperatur von 350 °C und einer Belastung von 5 kg mit einem Gehalt an unlöslichen Verunreinigungen von 0,3 Gew.% und einer Zersetzungstemperatur von 380 °C wurde bei 360 °C zu Fäden mit einem Durchmesser von 50 µm versponnen. Die so erhaltenen Fäden wurden bei 120 °C (Heizgalette) und 190 °C (Heizplatte) um das 1,5-fache verstreckt. Die Einzelfäden hatten einen Durchmesser von 40 µm, eine Reißfestigkeit von 1,15 cN/dtex und eine Bruchdehnung von 45 %.

Vergleichsbeispiel 2

Das gleiche Copolymer wie in Beispiel 3 wurde bei einer Temperatur von 360 °C zu einem Monofil von 0,5 mm² versponnen. Die Monofile zeigten große Durchmesserschwankungen und waren schwer verstreckbar.

Vergleichsbeispiel 3

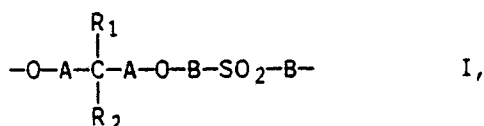
Ein Copolymer aus 75 Mol.% wiederkehrenden Einheit gemäß Beispiel 1 und 25 Mol.% wiederkehrenden Einheiten gemäß Beispiel 2 mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,77 und einer Schmelzviskosität von 1052 Pas wurde bei 360 °C zu einem Multifil mit Einzelfadendurchmessern von < 0,1 mm versponnen. Die Einzelfäden zeigten große Durchmesserschwankungen und waren schwer verstreckbar.

Beispiel 4

Ein Copolymer gemäß Vergleichsbeispiel 3 wurde bei 360 °C zu Monofilen von 0,5 und 0,65 mm Durchmesser versponnen und anschließend bei 220 °C um das 2-fache verstreckt. Die Monofile hatten eine Reißfestigkeit von 145 N/mm² und eine Bruchdehnung von 45 %.

Ansprüche

1. Aus der Schmelze geformte Fäden aus mindestens einem aromatischen Polymeren, aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel



in der A und B gleich oder verschieden sein können und jeweils einen 1,4-Phenylrest oder 1,7-Naphthylrest bezeichnen und B auch einen 4,4'-Biphenylrest bezeichnen kann, die jeweils Chloratome als Substituenten enthalten können und R₁ und R₂ gleich oder verschieden sein können und jeweils einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und/oder wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel

-O-X-SO₂-X- II,

in der X einen 1,4-Phenylrest, 4,4'-Biphenylrest oder einen 1,7-Naphthylrest, die jeweils Chloratome als Substituenten haben können, bedeutet, gekennzeichnet durch einen Gehalt von weniger als 1 Gew.% an nicht homogen in den aromatischen Polymeren löslichen Anteilen.

2. Aus der Schmelze geformte Fäden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Polymeren eine relative Lösungsviskosität von 1,40 bis 2,0 haben.

3. Aus der Schmelze geformte Fäden nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden einen Durchmesser von 20 µm bis 0,1 mm haben und das aromatische Polymere eine relative Lösungsviskosität von 1,40 bis 1,65 aufweist.

4. Aus der Schmelze geformte Fäden nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden einen Durchmesser von 0,1 bis 1,5 mm haben und das aromatische Polymere eine relative Lösungsviskosität von 1,65 bis 2,0 aufweist.

5. Aus der Schmelze geformte Fäden nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden auf das 1,2- bis 10-fache verstreckt sind.

6. Verfahren zur Herstellung von Fäden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Schmelze aus mindestens einem aromatischen Polymeren, aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der Formel I und/oder II mit einem Gehalt von weniger als 1 Gew.% an nicht homogen in den aromatischen Polymeren löslichen Anteilen bei einer Temperatur T, die mindestens 10 ° C unter der Zersetzungstemperatur des aromatischen Polymeren liegt und bei der Temperatur T die Viskosität der Schmelze weniger als 1000 Pas bei einer Schergeschwindigkeit von 10 bis 1000 sec⁻¹ beträgt, zu Fäden verspinnt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fäden bei erhöhter Temperatur auf das 1,2- bis 10-fache verstreckt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fäden bei einer Temperatur von 50 bis 300 ° C verstreckt.

20

25

30

35

40

45

50

55