(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 690 30 338 T3** 2004.02.12

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 381 206 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **690 30 338.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **90 101 976.0**
(96) Europäischer Anmeldetag: **01.02.1990**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.08.1990**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **02.04.1997**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **16.04.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.02.2004**

(51) Int Cl.[7]: **D01D 5/11**
D04H 3/16, D01F 6/60, D01F 2/28, D01F 9/00

(30) Unionspriorität:
304461 **01.02.1989** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
Abitz & Partner, 81679 München

(72) Erfinder:
Allen, Steven Robert, Wilmington, Delaware 19810, US; Mian, Aziz Ahmed, Wilmington, Delaware 19810, US; Samuels, Sam Louis, Claymont, Delaware 19703, US

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstelung von Fasern, Rovings und Matten aus flüssigkristallinen lyotropen Polymeren**

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

[0001] Im Stand der Technik sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Matten aus diskontinuierlichen thermoplastischen Fasern beschrieben worden, bei denen Gasströme auf geschmolzenes Polymeres gerichtet (siehe EP 166830 und U.S. 3,849,241) und die Fasern auf einem Sieb gesammelt werden. Es ist auch bekannt, eine fibrillierte polymere Struktur durch Schnellextrudieren herzustellen und zu zerkleinern, indem ein Fluidstrom auf die Struktur im Augenblick ihrer Bildung gerichtet wird (siehe U.S. 4,189,455).
[0002] U.S. 3,767,756 offenbart ein Verfahren zum Trockenstrahl-Spinnen von kontinuierlichen Polyamidfasern. Bei diesem Verfahren bildet die Gasschicht einen Spalt, in welchem die Faser verdünnt wird. Es wird ein Koagulationsbad benötigt, um das Polymere zu koagulieren und das Lösungsmittel zu entfernen. Da der Zweck dieses Verfahrens in der Erzeugung von kontinuierlichen Filamenten besteht, würde es diesem Zweck entgegenstehen, wenn die Gasschicht mit dem Polymeren und dem Strom in einer solchen Weise in Wechselwirkung treten würde, das fragmentierte Fasern erzeugt würden.
[0003] U.S. 4,025,593 offenbart ein Verfahren zum Schnellspinnen einer unter Druck stehenden zweiphasigen Mischung durch abrupte Druckentspannung, welche die Verfestigung des Polymeren und die vollständige Verdampfung des Lösungsmittels verursacht. Die abrupte Druckentspannung tritt beim Hindurchtreten der zweiphasigen Mischung durch eine Düse auf. Vor Abschluß der Druckentspannung wird ein Verdünnungsfluid (Make-up-Fluid) in die zweiphasige flüssige Mischung eingeführt, so daß die abrupte Druckentspannung zu diskontinuierlichen Fibrillen führt. In **Fig.** 2 dieses U.S. Patents scheint das Make-up-Fluid in den zweiphasigen Strom gelenkt zu werden und nicht in umgebenden Kontakt mit dem Strom, wie dies bei der Erfindung erforderlich ist. (Die Düse in **Fig.** 2 für das Einspritzen des Make-up Fluids ist in einer von ihrer normalen Position im Gehäuse entfernten Position dargestellt.) Selbst wenn es in umgebenden Kontakt mit dem Strom gelenkt würde, wird die Luftschicht orthogonal zu dem Polymerstrom eingeführt und nicht in Fließrichtung des Polymerstroms. Zur erwähnen ist auch, daß die Richtung der Polymerströmung nicht auf den Ausgang der Kammer ausgerichtet ist. Da die Funktion der Düsen nach diesem Patent darin besteht, daß bereits gebildete Plexifilamente auseinandergebrochen werden, sind die Düsen so ausgestaltet worden, daß ein turbulentes Mischen (Scheren) in einer Druckabfallkammer erzeugt wird, in welcher die plexifilamentäre, polymerreiche Phase bereits durch Druckabfall gebildet worden ist.
[0004] Die vorliegende Erfindung stellt neue Verfahren zur Herstellung von pulpeartigen Fasern, Vorgarnen oder Vliesmatten aus lyotropen flüssigen kristallinen Polymeren zur Verfügung. Sie betrifft und umfaßt auch neue Strukturen von Subdenier-Fasern mit unterschiedlichen Querschnitten und Längen, die dabei hergestellt werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0005] Die **Fig.** 1 bis 4 stellen schematische Querschnitte von Vorrichtungen, hauptsächlich Spinnzellen, zur Durchführung der Erfindung dar.

Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von Subdenier-Fasern aus lyotropem flüssigem kristallinem Polymerem zur Verfügung. Die Erfindung stellt insbesondere ein Verfahren zur Herstellung einer verdünnten und fragmentierten Subdenier-Faser aus Polymeren zur Verfügung durch Extrudieren einer Spinnmasse in eine Kammer, Einführen von unter Druck stehendem Gas in die Kammer und Führen des Polymerstroms durch einen Spalt in eine Zone niedrigeren Druckes, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polymeren 1yotrope flüssige kristalline Polymere sind und das Verfahren die Stufen umfaßt: 1) Extrudieren des Stromes der optisch anisotropen Lösung des Polymeren durch eine Spinndüsenauslaßöffnung (**3**) in eine Kammer (**9**), die in der Nähe der Auslaßöffnung (**3**) einen Spalt (**11**) mit insgesamt konvergierenden Wänden aufweist, 2) Einführen des unter Druck stehenden Gases in die genannte Kammer (**9**), 3) Lenken des Gases, bevor es den Strom berührt, in die Fließrichtung des Stromes und dann in umgebende Berührung mit dem Strom innerhalb der Kammer (**9**) mit einer ausreichenden Geschwindigkeit, um den Strom zu verdünnen und zu Fasern fragmentieren, wenn sowohl das Gas als auch der Strom durch den Spalt (**11**) in die Zone niedrigeren Druckes treten, und (**4**) Inberührungbringen der Fasern in der genannten Zone mit einem koagulierenden Fluid.
[0007] Der fragmentierte Strom von Subdenier-Fasern kann in Form von pulpeartigen Kurzfasern, Vorgarnen oder Matten gesammelt werden, und diese Produkte werden als Teil der vorliegenden Erfindung betrachtet.

Detaillierte Beschreibuna der Erfinduna

[0008] Optisch anisotrope Lösungen, die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind im Stand der Technik gut bekannt. Solche Lösungen umfassen Poly(p-phenylenterephthalamid) (PPD-T) in konzentrierter Schwefelsäure, wie dies in den U.S. Patenten 3,767,756 und 3,869,429 offenbart ist, und Cellulosetriacetat in Trifluoressigsäure, wie dies in dem U.S. Patent 4,464,326 offenbart ist. Falls gewünscht, können Polymere, die selbst keine anisotropen Lösungen bilden, in die erwähnten anisotropen Lösungen vor der Extrusion eingearbeitet werden unter Bildung von Polymermischungen oder molekularen Verbundstoffen der Polymeren. Solche Zusatzpolymeren umfassen Nylon 6/6, die aus einer Mischung von Terephthalsäure, Isophthalsäure, Bis(p-aminocyclohexyl)methan und Hexamethylendiamin gebildeten amorphen Polyamide und Copolymere, die aus 3,4'-Diaminodiphenylether und Isophthaloylbis(caprolactam) hergestellt worden sind. Die Lösungen können durch Verfahren hergestellt werden, die den Fachleuten bekannt sind.

[0009] Die Lösung wird durch eine Spinndüsenöffnung in eine Kammer in die Nähe eines Spaltes mit insgesamt konvergierenden Wänden extrudiert, durch welchen sie die Kammer verläßt. Ein unter Druck stehendes Gas, das gegenüber der anisotropen Lösung inert ist, wird ebenfalls in der Nähe des Spaltes in die Kammer und in umgebenden Kontakt mit dem Lösungsstrom eingeführt. Das Gas, vorzugsweise Luft, steht beim Einführen in die Kammer geeigneterweise unter einem Druck zwischen 2,94 bar und 4,91 bar (3,0 kg/cm^2 und 5,0 kg/cm^2) und weist eine Temperatur von 20° bis 120°C auf. Die Geschwindigkeit des Gases ist derart, daß es den Strom beim Verlassen der Kammer durch den Spalt verdünnt und fragmentiert.

[0010] Das Gas und der Strom treten beim Verlassen der Kammer in einen Bereich niedrigeren Druckes ein, vorzugsweise in Luft bei atmosphärischem Druck. In diesem Bereich wird der fragmentierte Strom entweder vor oder nach dem Sammeln mit einem Strahl koagulierendem Fluid in Berührung gebracht.

[0011] Um eine Matte herzustellen, wird der fragmentierte Strom in einigem Abstand, beispielsweise 15 bis 30 cm, von dem Spalt mit einem Strahl koagulierendem Fluid, beispielsweise Wasser, in Berührung gebracht. Der Wasserstrahl koaguliert und dispergiert den Strom, welcher dann in Form einer Matte auf einem Siebförderband gesammelt werden kann, welches sich in Querrichtung zu dem dispergierten Strom bewegt. Wenn der Strom eine Schwefelsäurelösung von PPD-T umfaßt, führt die Berührung mit Wasser zu einer Verdünnung der Säure und bewirkt, daß das Polymere aus der Lösung ausfällt. Das gesammelte Material kann, während es sich auf dem Siebförderband befindet, weiter gewaschen oder mit verdünnter Base neutralisiert werden, wie dies im Stand der Technik bekannt ist. Die erhaltene Matte wird durch das statistische Ablegen der durch Strahlverdünnung ersponnenen, orientierten, diskontinuierlichen Subdenier-Fasern gebildet, die eine stark variierende Morphologie aufweist. Sie kann an Faserkreuzungspunkten unter Bildung einer dimensionsstabilen Flächenstruktur verbunden werden.

[0012] Zur Herstellung von pulpeartigen Produkt bringt man das koagulierende Fluid am Spalt mit dem austretenden Lösungsstrom in Berührung. Das pulpeartige Produkt besteht aus kurzen, orientierten Subdenier-Fasern mit variierender Querschnittsmorphologie und Längen bis zu 15,0 mm.

[0013] Zur Herstellung von Vorgarn oder Sliver schließlich wird ein Strahl koagulierendem Fluid in einem Abstand von zwischen etwa 1,0 bis 10,0 cm vom Spalt auf den fragmentierten Strom gerichtet, und das koagulierte Produkt wird auf einem Sieb gesammelt, in diesem Fall jedoch hat der Strahl nicht genügend Kraft, um das koagulierte Produkt zu dispergieren, bevor es gesammelt wird. Diese Struktur besteht im wesentlichen aus einer unidirektionalen Ablage von orientierten, diskontinuierlichen Subdenier-Fasern mit stark variierender Morphologie, wobei im wesentlichen keine Haftung oder Verbindung zwischen den Fasern vorliegt.

[0014] Eine etwas detailliertere Beschreibung von geeigneten Vorrichtungen und Verfahren zur Durchführung folgt nachstehend.

[0015] Die **Fig.** 1 zeigt in einem schematischen Querschnitt eine Spinnzelle mit einer röhrenförmigen Einloch-Spinndüse (**4**) mit einem Auslaß (**3**), der in eine Kammer (**9**) eines zylindrischen Sammelrohres (**6**) reicht. Das Sammelrohr hat einen Einlaß (**8**) und eine Düse (**10**) mit einem Spalt (**11**) mit konvergierenden Wänden, der als Ausgang aus der Zelle dient. Beim Betrieb wird eine anisotrope Lösung des Polymeren durch die Spinndüse (**4**) in die Kammer (**9**) dosiert, wo sie mit einem unter Druck stehenden Gas, das durch den Einlaß (**8**) eingeführt worden ist, in Berührung gebracht wird. Das Gas verdünnt und bricht die Polymerlösung in längliche Fragmente, wenn sie aus der Kammer durch den Spalt (**11**) austritt, dessen Wände zu einer engeren Öffnung konvergieren. Wenn der Strom der länglichen Fragmente den Spalt (**11**) verläßt, werden diese mit koagulierendem Fluid in Berührung gebracht. In Abhängigkeit von der Art der Inberührungbringung kann eine Vielfalt von Produkten erhalten werden.

[0016] Die **Fig.** 2 zeigt ein Verfahren, bei dem die länglichen Fragmente oder Fasern, die die Spinnzelle (**6**) verlassen, in einem Abstand unterhalb des Spaltes (**11**) mit einem Fluid (**26**) aus Sprühstrahldüsen (**20**) in Berührung gebracht werden, welches bewirkt, daß die Fragmente des Stroms koaguliert und verteilt werden, welche dann in Form einer Vliesmatte auf einem Fördersieb (**32**) abgelegt werden. Falls gewünscht, kann eine Sequenz solcher Düsen eingesetzt werden. Diese Fragmente sind Subdenier-Fasern mit stark unterschiedlichen Querschnitten. Sie weisen Längen von bis zu 10 cm, Durchmesser von bis zu 10 µm und Längen/Durch-

messer-Verhältnisse von wenigstens 1000 auf. Die auf dem Sieb befindlichen Fasern können gewaschen, getrocknet und auf eine Spule (nicht dargestellt) gewickelt werden, was alles im Rahmen eines kontinuierlichen Verfahrens erfolgen kann.

[0017] Die **Fig.** 3 zeigt ein alternatives Verfahren zur Inberührungbringung des den Spalt (**11**) verlassenden Stromes mit koagulierendem Fluid, um Vorgarn oder Sliver zu erzeugen. In diesem Fall prallt ein atomisierter Strahl des koagulierenden Fluids (**28**) aus der (aus den) Sprühstrahldüse(n) (**24**) in einem Abstand von bis zu 10 cm unterhalb des Spaltes auf den den Spalt (**11**) verlassenden Strom. Die in dem Strom befindlichen Fasern besitzen einen größeren Impuls als der atomisierte Strahl des koagulierenden Fluids, und deshalb ist die Ablenkung des Stroms und die Zerstreuung der Fasern gering. Unter diesen Bedingungen erfolgt die anschließende Faserablage auf dem Fördersieb (**32**) im wesentlichen unidirektional, und das Produkt eignet sich für Sliver oder Vorgarn. Bei einem analogen Verfahren kann der den Spalt (**11**) verlassende Strom von einer Zerstreuung abgehalten werden, in dem man den Strom mit einem Vorhang aus koagulierendem Fluid umgibt, der in die gleiche Richtung fließt. Der Vorhang aus koagulierendem Fluid initiiert die Faserkoagulation und verhindert die Zerstreuung.

[0018] In jedem Falle wird der die koagulierten Fasern enthaltende Strom durch ein sich bewegendes Siebförderband unterbrochen, was dazu führt, daß die Faser im wesentlichen unidirektional über dem Sieb abgelegt werden. Das sich bildende Sliver oder Vorgarn kann auf eine Spule (nicht dargestellt) aufgewickelt werden. Die Fasern sind ähnlich denjenigen der zuvor beschriebenen Vliesmatte.

[0019] Die **Fig.** 4 zeigt ein Verfahren zur Herstellung von pulpeartigen Kurzfasern. Die **Fig.** 4 zeigt eine Spinnzelle (**40**), die derjenigen von **Fig.** 1 ähnlich ist, mit der Ausnahme, daß sie eine konische Düse (**30**) aufweist sowie eine Strahldüse (**35**), die in das Gehäuse der Spinnzelle eingebaut ist. Das koagulierende Fluid aus der Strahldüse (**35**) trifft auf die äußere Oberfläche der Düse (**30**) und rieselt entlang der Neigung der Düse (**30**) zum Spalt (**12**) hinunter und berührt den austretenden Strom. Dies führt zur Bildung von pulpeartigen koagulierten Fragmenten kurzer Länge, die über ein Siebförderband ausgebreitet oder in einem (nicht dargestellten) Aufnahmebehälter, der unterhalb der Spinnzelle angeordnet ist, gesammelt werden.

[0020] Für den Fachmann ist es offensichtlich, daß eine Vielzahl von Modifizierungen an der oben beschriebenen Vorrichtung gemacht werden können. So kann, falls gewünscht, eine Mehrzahl von Spinnzellen eingesetzt werden, die nebeneinander in linearer Weise angeordnet sind, um eine Ablage von gleichförmigen Flächengebilden beträchtlicher Breite zu erhalten. In ähnlicher Weise wird ein divergierender Kanal, der durch Wände gebildet wird, die parallel ausgerichtet sind, und der sich am Ausgang des Spaltes (**11**) befindet, dazu führen, daß der austretende Strom in einem breiteren Strom ausgebreitet wird, wenn er die Spinnzellen verläßt.

Testverfahren

[0021] Die Fasern haben eine sehr feine Struktur und unregelmäßige und variierende Querschnitte. Verfahren zum Messen der Feinheit von nicht-runden Fasern und Fasern variierenden Durchmessers sind bekannt und umfassen Messungen der spezifischen Oberfläche, Messungen mit dem Abtastelektronenmikroskop und das direkte Messen einer Probengruppe von Fasern unter dem optischen Mikroskop.

[0022] Die Zugmessungen machen die Kenntnis der Feinheit erforderlich. Zur Bestimmung der Zugfestigkeit und des Moduls gemäß ASTM D2101 Abschitt 10,6 (Zugspannung <10%) wurde ein Instrongerät **1122** verwendet. Bei Probenlängen von 1,0 Inch wurden die Klemmbacken (Greifbacken mit 0,97 cm × 0,97 cm (6/16 Inch × 6/16 Inch) Neoprenoberflächen) auf einen Abstand zwischen 3,1.8 cm und 3,81 cm (1-1/4 und 1-1/2 Inches) eingestellt und mit einer Querkopfgeschwindigkeit von 0,254 cm/min (0,1 Inch/min) bewegt, während die Klemmbacken bei Probenlängen von 0,64 cm (0,25 Inch) auf 1,91 cm (0,75 Inch) zwischen den Frontseiten eingestellt und mit einer Querkopfgeschwindigkeit von 0,0635 cm/min (0,025 Inch/min) bewegt wurden.

[0023] Jedes Ende einer Filamentprobe wurde mit einem Klebstreifen an den gegenüberliegenden Enden eines rechteckigen Aufhängers mit einem rechteckigen Ausschnitt (Öffnung) der spezifizierten Länge (2,54 cm oder 0,64 cm (1 Inch oder 0,25 Inch)) befestigt. Das Befestigen mit dem Klebstreifen erfolgte in einem gewissen Abstand von der Öffnung, und man ließ die Faser etwas durchhängen. Ein Klebstofftropfen wurde nahe an den Kanten der Aufhängeröffnung aufgebracht, um die designierte Länge des Filaments so zu binden, daß sie der Länge der Aufhängeröffnung entspricht. Der Aufhänger wurde in die obere Klemmbacke des Instrongerätes montiert, nachdem eine Seite des Aufhängers abgeschnitten worden war. Anschließend wurde das gegenüberliegende Ende des Aufhängers in den unteren Klemmbacken montiert und die andere Seite des Aufhängers abgeschnitten, wodurch das über den Spalt zwischen den Klemmbalken sich hinweg erstreckende Filament zurückblieb. Das Instron Gerät wurde angeschaltet, und die Spannungs-Dehnungs-Abhängigkeitsdaten des Filaments wurden direkt in den Rechner gespeist, der die Zugeigenschaften berechnet.

[0024] Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung und sollen diese nicht einschränken.

Beispiel 1

[0025] Eine 19,5 gewichtsprozentige Lösung von Poly(p-phenylenterephthalamid) (PPD-T) mit einer inhärenten Viskosität von 6,15 dl/g in Schwefelsäure wurde hergestellt, indem 19,5 Gewichtsteile des Poylmeren in Pulverform in 80,5 Gewichtsteile rauchende Schwefelsäure (Konzentration 100,3%) gegeben wurden, welche auf –20°C vorgekühlt worden war. Während der Zugabe des Polymeren zur Säure ließ man die Temperatur auf 70°C ansteigen und hielt das Ganze bei der gleichen Temperatur während einer Stunde.
[0026] Anschließend wurde unter Vakuum eine Stunde auf 80°C erhitzt, um die Lösung zu entgasen. Die Lösung (80°C) wurde dann durch eine Einlochspinndüse (Durchmesser = 0,003.in., 0,076 mm; L/D = 2,0) hydraulisch unter den in Tabelle I angegebenen Bedingungen hydraulisch in eine Spinnzelle befördert, die derjenigen ähnlich war, die in **Fig.** 1 dargestellt ist. Die Spinnzelle besaß, bezugnehmend auf **Fig.** 1, einen Luftspalt von 0,125 in. (3,175 mm), gemessen von dem Auslaß (**3**) der Spinndüse bis zum engsten Durchmesser des Spaltes (**11**) der Düse (**10**) der Spinnzelle. Die konvergierende Wandung des Spaltes (**11**) bildete einen Winkel von 45°. Erhitzte (80°C) und unter Druck (3,91 bar (3,25 kg/cm^2)) stehende Luft wurde in die Spinnzelle geführt, um das frisch extrudierte Polymere zu verdünnen und fragmentieren. Die die Spinnzelle verlassenden kurzen Fasern wurden dann mit einem Wasserstrom (25°C, 3,785 1 (1 Gallon) pro Minute)) mit einem Ausbreitungswinkel von 110°C in Berührung gebracht, der aus einer Sprühdüse (Spraying Systems Co., Wheaton, Ill. Modell H1/4VV 11010) geliefert wurde, um die Fasern abzuschrecken, zu koagulieren und auszubreiten. Die Fasern wurden dann in Form eines Flächengebildes auf einem sich bewegenden 60-Mesh-Sieb aus rostfreiem Stahl gesammelt, mit einem Sprühnebel wässriger NaOH (0,6%ige Lösung) neutralisiert und mit Wasser gewaschen, während es sich auf dem sich bewegenden Sieb befand. Die Matte oder das Flächengebilde (durchschnittliches Basisgewicht: 6,5 g/m^2) wurde anschließend auf eine Spule gewickelt. Die Eigenschaften der Fasern sind in Tabelle II angegeben.
[0027] Obgleich bei diesem Beispiel Luft mit einer Temperatur zugeführt wurde, die etwa gleich der Polymerstromtemperatur war, kann es bevorzugt sein, die Lufttemperatur am Ausgang der Spinnzellen zu erniedrigen, um das Abschrecken der Faser zu beschleunigen und die Faserfestigkeit zu erhöhen.

Beispiel 2

[0028] Es wurde eine 38 gew.-%ige Lösung von Cellulosetriacetat in wässriger Trifluoressigsäure (TFA) (100 Gewichtsteile TFA/8 Gewichtsteile H_2O) hergestellt, indem 38 Gewichtsteile Cellulosetriacetat (Kodak Chemicals, Rochester, NY) in 62 Gewichtsteile des auf –20°C vorgekühlten Lösungsmittels gegeben wurden.
[0029] Nach dem 23stündigen Mischen der Lösung bei –20°C wurde die Polymerspinnmasse auf 25°C gebracht und mit einem Kolben unter den in Tabelle III angegebenen Bedingungen durch eine Einlochspinndüse (Durchmesser = 0,004 in., 0,102 mm; L/D = 2.0) in eine Spinnzelle gepreßt, die ähnlich derjenigen war, die Fig. 1 dargestellt ist. Die Spinnzelle wies, bezugnehmend auf **Fig.** 1, einen Luftspalt von 0,125 in. (3,175 mm) auf, gemessen vom Auslaß (**3**) der Spinndüse (**4**) bis zum engsten Durchmesser des Spaltes (**11**) der Düse (**10**) der Spinnzelle, und einen Konvergierungswinkel von 45°C für den Spalt. Um das frisch extrudierte Polymere zu verdünnen und fragmentieren wurde Luft (25°C, 5,15 bar (5,25 kg/cm^2)) in die Spinnzelle geführt. Die die Spinnzelle verlassenden Fasern wurden dann mit einer Wasserstrom (15°C, 1,0 gpm) in Berührung gebracht, der mittels einer Sprühdüse (Spraying System Co., Modell Nr. 1/4 P5010) zugeführt wurde, um die Fasern abzuschrecken und auszubreiten. Die Fasern wurden dann in Form einer Matte oder eines Flächengebildes auf einem sich bewegenden 60-Mesh-Sieb aus rostfreiem Stahl gesammelt. Die faserförmige Matte wurde mit wässriger NaOH (0,6%ige Lösung) neutralisiert, mit Wasser gewaschen und anschließend aufgewickelt. Das durchschnittliche Basisgewicht des Flächengebildes betrug 21,7 g/m^2.

Tabelle I Spinnbedingungen

Versuch	Polymerlösung Strahlgeschwindigkeit m/min (fpm)	Luftdruck bar(psig//kg/cm^2)	Luft-temperatur (°C)	Luftstrahl Düsen-durchmesser mm/(in)
1	14,72(48,3)	3,08(30//3,14)	84	0,762(0,03)
2	27,8(91,2)	6,53(80//6,66)	85	0,762(0,03)
3	15,18(49,8)	6,53(80//6,66)	84	0,762(0,03)
4	137,71(451,8)	6,53(80//6,66)	86	0,762(0,03)
5	119,93(393,5)	3,08(30//3,14)	81	0,762(0,03)
6	26,1(85,6)	6,53(80//6,66)	86	1,524(0,06)
7	16,52(54,2)	6,53(80//6,66)	83	1,524(0,06)

Tabelle II Fasereigenschaften

Versuch*	Denier (dpf)	Zugfestigkeit g/d	Modul g/d	durchschnittliche Zahl der Filamente	spezifische Oberfläche m^2/g
1	0,0385	25,100	649,8	6	1,090
2	0,0728	28,670	877,5	6	0,934
3	0,0700	34,520	531,2	6	---
4	0,0930	20,180	336,8	6	---
5	0,7040	4,430	112,1	10	---
6	0,0560	6,877	136,6	6	---
7	0,0386	25,690	500,5	5	---

* entspricht der Tabelle I

Tabelle III Spinnbedingungen für Cellulosetriacetat

Versuch	Polymermischung Strahlgeschindigkeit m/min(fpm)	Luftdruck bar(psig/kg/cm^2)	Luftstrahl mm(in.)
1	95,1(312)	5,15(60/5,25)	1,57(0,06)
2	69,7(228,7)	5,15(60/5,25)	1,57(0,06)
3	80,4(263,9)	5,15(60/5,25)	1,57(0,06)
4	55,8(183,0)	5,15(60/5,25)	1,57(0,06)
5	77,5(254,2)	5,15(60/5,25)	1,57(0,06)
6	321,8–77,5 (1055,7–254,2)	5,15(60/5,25)	1,57(0,06)
7	321,8(1055,7)	5,15(60/5,25)	1,57(0,06)

Beispiel 3

[0030] Hochverdünnte, pulpeartige kurze Fasern mit Längen, die zwischen 1 und 15 mm variierten, wurden auf kontinuierlichem Wege unter Verwendung einer Lösung von PPD-T in Schwefelsäure hergestellt. Als Verdünnungsfluid wurden Luft und als Koagulationsfluid Wasser verwendet. Der Ausgangsspalt war gegenüber der Atmosphäre geöffnet, und auf die äußere Oberfläche der Luftstrahldüse wurde Wasser aufgespritzt.
[0031] Eine Lösung von Poly(p-phenylenterephthalamid) mit 19,0% Feststoffgehalt in konzentrierter Schwefelsäure (100,3%) wurde mit einer Geschwindigkeit von 5,3 g/min. durch eine lange Kapillare zugeführt, die zu einer 0,004 Inch (0,1015 mm) Spinndüse führte, die entlang der Zentralachse einer Spinnzelle angeordnet war, die der von **Fig.** 4 ähnlich war. Heiße Luft (80°C) die mit einer Geschwindigkeit von 44,0 Standardlitern pro Minute strömte, trat am Ort (**8**) in **Fig.** 4 in die Spinnzelle ein und verließ diese durch eine schallblockierte 0,062 Inch (1,574 mm) Luftstrahldüse (**12**) mit trichterförmigem Durchmesser am Boden der Spinnzelle, nachdem sie um die Spinndüse herumgeströmt ist. Wasser von Raumtemperatur (15°C), welches mit niedriger Geschwindigkeit aus der Düse (**35**) strömte, prallte auf die äußere Oberfläche der Luftstrahldüse, rieselte entlang der Neigung hinab zur Spitze der Luftstrahldüse und wurde durch die Luft hoher Geschwindigkeit, die den Strom aus der Spinnzelle trug, atomisiert. Das Extrudat wurde zu kurzen Stücken gebrochen und koaguliert. Das pulpeartige Produkt wurde mit einer Geschwindigkeit von 1,0 g/min erzeugt. Die durchschnittliche Faserlänge betrug 5,8 mm ± 3,6 mm. Die spezifische Obefläche betrug 0,329 m^2/g.

Beispiel 4

[0032] Eine konzentrierte Schwefelsäurelösung mit einem Feststoffgehalt von 19,0% einer 70/30 gew.-%igen Mischung von Poly(p-phenylenterephthalamid und einem amorphen Nylon, welches ein Polyamid umfaßte, das aus einer 30/70 Molprozent Mischung von Terephthalsäure und Isophthalsäure und einer 4/96 Molprozentmischung Bis(p-aminocyclohexyl)methan und Hexamethylendiamin hergestellt worden war, wurde bei einer Lösungsströmungsgeschwindigkeit von 1,0 g/min. unter Verwendung einer Spinnzelle gesponnen, die derjenigen ähnlich war, die in **Fig.** 1 dargestellt ist. Sie wies eine kugelförmig ausgebildete Spinndüse mit drei Öffnungen mit einem Durchmesser von 0,003 Inch (0,0762 mm) auf, und sie verfügte über eine schallblockierte Luftstrahldüse mit einem trichterförmigen Durchmesser von 0,060 Inch (1,524 mm). Als Verdünnungsfluid wurde unter Druck stehende Luft von 80 bis 85°C verwendet, und als Koagulierungsfluid wurde Wasser von Zimmertemperatur eingesetzt. Der Abstand zwischen dem Koagulationspunkt und der Spitze der Luftstrahldüse betrug etwa 0,75 Inch (1,905 cm).
[0033] Die Fasern besaßen vielfältige Querschnitte, die von im wesentlichen zylindrischer Gestalt bis hin zu multilateralen Bändern reichten. Die Faserlängen variierten zwischen 1,0 und 15,0 mm bei einer durchschnittlichen Länge von 6,3 mm. Die spezifische Oberfläche der Fasern lag bei 14,856 m^2/g.

Beispiel 5

[0034] Eine 19,0%ige Lösung einer 70/30 gewichtsprozentigen Mischung aus PPD-T und Nylon 6/6 in konzentrierter Schwefelsäure wurde unter Verwendung einer Spinnzelle versponnen, die ähnlich derjenigen war, die in **Fig.** 4 dargestellt ist, und die eine kugelförmig ausgebildete Spinndüse mit einer einzelnen Öffnung eines

Durchmessers von 0,004 Inch (0,1016 cm) sowie eine schallblockierte Luftstrahldüse mit einem Durchmesser von 0,06 Inch (1,57 mm) an der Trichterspitze aufwies. Unter einem Druck von 3,77 bar (54,7 psia/3,85 kg/cm^2) stehende Luft einer Temperatur von zwischen 80 und 85°C wurde als Verdünnungsfluid eingesetzt, und als Koagulierungsfluid wurde Wasser von Raumtemperatur (15°C) verwendet. Die Koagulation wurde an der Spitze der Luftstrahldüse initiiert. Der gleiche Versuch wurde auch mit einer Spinndüse eines Durchmessers von 0,010 Inch (0,254 mm) unter ähnlichen Luftströmungsbedingungen durchgeführt.

Beispiel 6

[0035] Eine 19,0%ige Lösung einer 70/30 gewichtsprozentigen Mischung von PPD-T und einem Copolymeren, das aus 3,4'-Diaminodiphenylether und Isophthaloylbis(caprolactam) in gleichen Molprozentmengen, wie in der U.S. Anmeldungsnummer 07/257,548 von Singh beschrieben, hergestellt worden war, in konzentrierter Schwefelsäure wurde unter Verwendung einer Spinnzelle versponnen, die ähnlich derjenigen war, die in Beispiel 6 eingesetzt worden ist. Unter einem Druck von 3,77 bar (54,7 psia) stehende Luft einer Temperatur von zwischen 80 und 85°C wurde als Verdünnungsfluid verwendet, und als Koagulationsfluid wurde Wasser von Raumtemperatur (15°C) verwendet. Die Koagulation wurde an der Spitze der Luftstrahldüse initiiert.
[0036] Die erzeugten faserförmigen Teilchen besaßen stark unterschiedliche Querschnitte, die von nahezu zylindrischer Gestalt bis hin zu multilateraler bandartiger Gestalt reichten. Der durchschnittliche Durchmesser der Fasern-, welcher aus Messungen der spezifischen Oberfläche errechnet wurde, betrug 4,5 µm, und die Faserlänge variierte zwischen 1,0 und 5,0 mm bei einem Durchschnitt von 3,0 mm. Die spezifische Oberfläche der Fasern betrug 0,614 m^2/g.

Beispiel 7

[0037] Eine 15,2%ige Lösung von Chitosanacetat in einer Mischung aus Methylenchlorid und Trichloressigsäure (60/40, bezogen auf das Gewicht) wurde unter Verwendung einer Spinndüse mit einem Durchmesser von 0,004 Inch (0,101 mm) und einer Luftstrahldüse mit trichterförmigen Durchmesser von 0,062 Inch (1,57 mm) versponnen. Luft (25°C) wurde unter Drücken zwischen 1,704 und 3,08 bar (24,7 und 44,7 psia/1,737 und 3,14 kg/cm^2 abs.) zugeführt. Die besten Fasern wurden bei einem Druck von 2,39 bar (34,7 psia/2,44 kg/cm^2) bei einem Polymerlösungsdruck von 42,64 bar (614,7 psia/43,22 kg/cm^2) erhalten. Die Fasern wurden anfänglich an der Außenseite des Luftstrahldüsentrichters koaguliert, und man ließ sie in einen Trog mit kaltem Wasser fallen. Sie wurden aus dem kalten Wasser herausgenommen und über Nacht in Methanol getränkt.
[0038] Die diskontinuierlichen Fasern reichten von zwischen 1,0 cm bis hin zu etwa 30 cm. Die Faserdurchmesser wurden unter einem Mikroskop bestimmt. Sie variierten zwischen 0,9 und 1,8 µm. Die spezifische Oberfläche der Faser betrug 0,394 m2/g.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer verdünnten und fragmentierten Subdenier-Faser aus Polymeren durch Extrudieren einer Polymerspinnmasse in eine Kammer, Einführen von unter Druck stehendem Gas in die Kammer und Führen des Polymerstroms durch einen Spalt in eine Zone niedrigeren Druckes, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymeren lyotrope flüssige kristalline Polymere sind und das Verfahren die Stufen umfaßt:
1) Extrudieren des Stromes der optisch anisotropen Lösung des Polymeren durch eine Spinndüsenauslaßöffnung (**3**) in eine Kammer (**9**), die in der Nähe der Auslaßöffnung (**3**) einen Spalt (**11**) mit insgesamt konvergierenden Wänden aufweist,
2) Einführen des unter Druck stehenden Gases in die genannte Kammer (**9**), 3) Lenken des Gases, bevor es den Strom berührt, in die Fließrichtung des Stromes und dann in umgebende Berührung mit dem Strom innerhalb der Kammer (**9**) mit einer ausreichenden Geschwindigkeit, um den Strom zu Fasern zu verdünnen und fragmentieren, wenn sowohl das Gas als auch der Strom durch den Spalt (**11**) in die Zone niedrigeren Druckes treten, und 4) Inberührungbringen der Fasern in der genannten Zone mit einem koagulierenden Fluid.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die optisch anisotrope Polymerlösung eine Lösung von Poly(p-phenylenterephthalamid) in konzentrierter Schwefelsäure ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Polymere in Lösung Cellulosetriacetat ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Polymere in Lösung Chitosanacetat ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Polymere in Lösung einer Mischung aus Poly(p-phenylen-

terephthalamid) und Nylon 6/6 ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Polymere in Lösung eine Mischung von Poly(p-phenylenterephthalamid) und einem amorphen Polyamid von einer Mischung aus Terephthalsäure und Isophthalsäure, Bis(p-aminocyclohexyl)methan und Hexamethylendiamin ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Polymere in Lösung eine Mischung aus Poly(p-phenylenterephthalamid) und einem Copolymeren ist, das aus 3,4'-Diaminodiphenylether und Isophthaloyl-bis(caprolactam) hergestellt worden ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Zone niedrigeren Druckes durch Luft bei atmosphärischem Druck gebildet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das in der Kammer mit dem Extrudat in Berührung stehende Gas Luft ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Subdenier-Faser in Form von Fasern, Vorgarnen oder Vliesmatten gesammelt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem das koagulierende Fluid Wasser ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

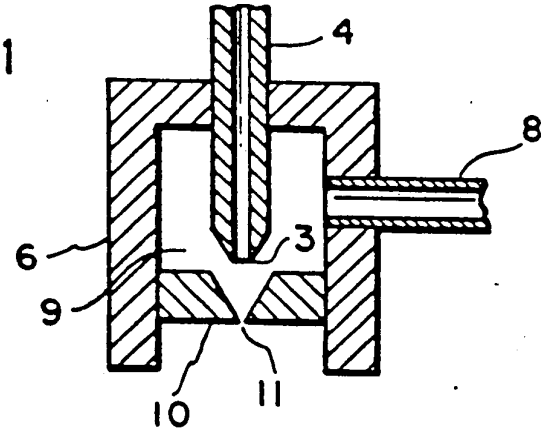

FIG. 2

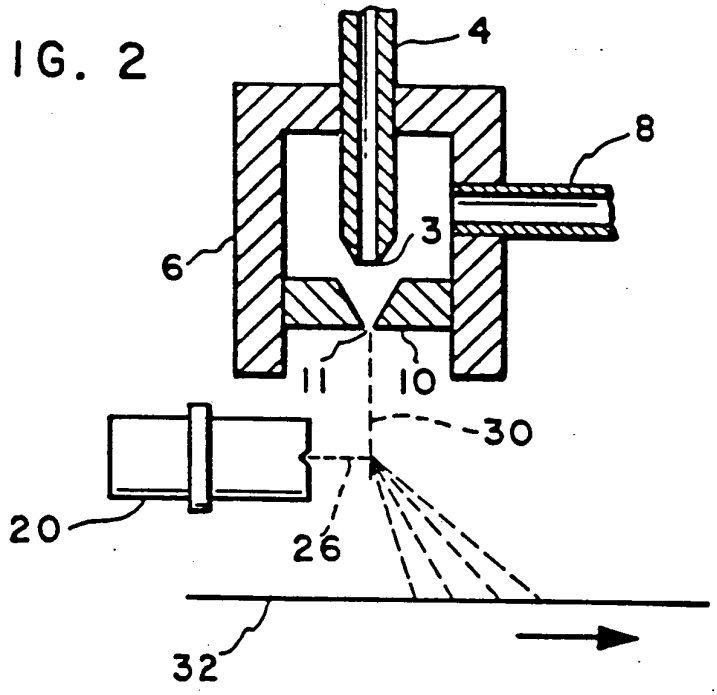

FIG. 3

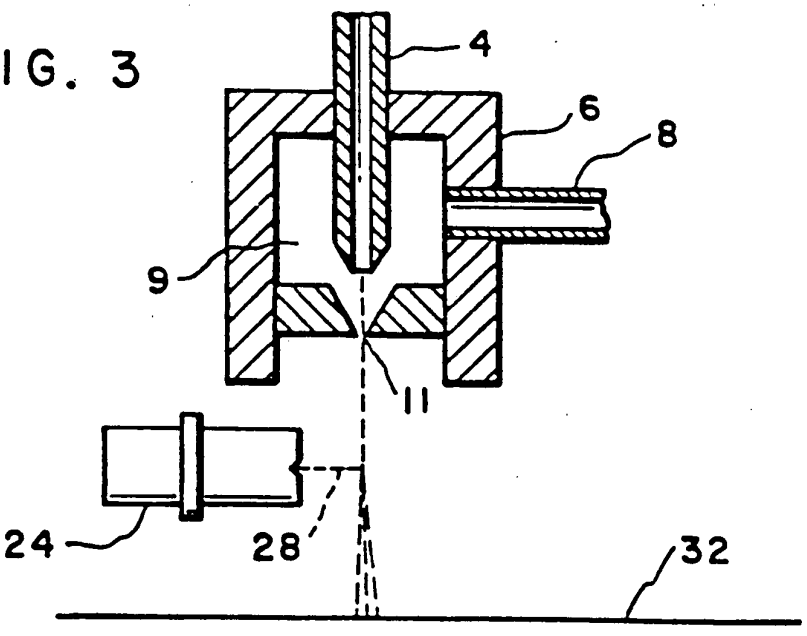

FIG. 4

