

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **90108480.6**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **D01F 6/66, D01D 5/08**

22 Anmeldetag: **05.05.90**

30 Priorität: **17.05.89 DE 3916010**  
**01.03.90 DE 4006397**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.11.90 Patentblatt 90/47**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT NL SE**

71 Anmelder: **BAYER AG**

**D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

72 Erfinder: **Anderheggen, Wolfgang, Dipl.-Ing.**  
**Kneippstrasse 17**

**D-4047 Dormagen 1(DE)**

Erfinder: **Krämer, Michael, Dr.**

**Theo-Blum-Strasse 10**

**D-4047 Dormagen 5(DE)**

Erfinder: **Vogelsgesang, Roland, Dr.**

**Florastrasse 4**

**D-5090 Leverkusen 3(DE)**

Erfinder: **Wagner, Wolfram, Dr.**

**Zeisigstrasse 9**

**D-4047 Dormagen(DE)**

Erfinder: **Olges, Wolfgang, Dipl.-Ing.**

**Mettmanner Strasse 35**

**D-4010 Hilden(DE)**

Erfinder: **Dragovic, Thomas, Dipl.-Ing.**

**Carl-Diem-Strasse 8**

**D-5024 Pulheim 1(DE)**

54 **Verfahren zur Herstellung von Mono- und Multifilamenten sowie Stapelfasern auf Basis von Polyarylsulfiden sowie hochfeste Polyarylsulfid-Fasern.**

57 Es werden Verfahren zur Herstellung von Mono- und Multifilamenten sowie Stapelfasern aus Multifilamenten auf der Basis von Polyarylsulfiden, vorzugsweise im wesentlichen Polyarylsulfiden, insbesondere im wesentlichen linearem Poly-p-phenylsulfid, mittels Schmelzspinnen, Mehrfachverstrecken und gegebenenfalls Kräuselung und Fixierung angegeben.

Weiterhin werden Fasern, textiler Titer (bis ca. 20 dtex) bisher unbekannter Festigkeit von >6 cN/dtex, vorzugsweise >6,2 cN/dtex, insbesondere >6,4 cN/dtex, beansprucht.

**EP 0 398 094 A2**

## Verfahren zur Herstellung von Mono- und Multifilamenten sowie Stapelfasern auf Basis von Polyarylsulfiden, sowie hochfeste Polyarylsulfid-Fasern

Es werden Verfahren zur Herstellung von Mono- und Multifilamenten sowie Stapelfasern aus Multifilamenten auf der Basis von Polyarylsulfiden, vorzugsweise im wesentlichen Polyarylsulfiden, insbesondere im wesentlichen linearem Poly-p-phenylsulfid, mittels Schmelzspinnen, Mehrfachverstrecken und gegebenenfalls Kräuselung und Fixierung angegeben.

5 Durch die Behandlung von durch Anblasen der stabilisierten Spinnfäden in den ersten Streckstufen bei Temperaturen  $\leq 100^\circ\text{C}$  (vorzugsweise in Streckbädern, insbesondere in kochendem Wasser) werden die Kettenmoleküle orientiert; durch Nachver Streckung (in Heißluft) bei erhöhter Temperatur wird die für hohe Festigkeiten erforderliche Orientierung und Kristallinität erreicht. Die für die erfindungsgemäß effektive Ver Streckung notwendigen Verweilzeiten in der 1. Stufe können nur in relativ engen Bereichen variiert  
10 werden, um anschließend die berechneten Orientierungen und Effekte, insbesondere hohe Festigkeiten, Kristallinitäten und Dichten zu erreichen. Zu lange Verweilzeiten bei Temperaturen  $> 100^\circ\text{C}$  bewirken eine Längung des Materials ohne zusätzliche Orientierung und damit eine zu geringe Festigkeitserhöhung.

Zur Erhöhung von Kristallinität und Festigkeit kann sich im Falle der Mono- und Multifilamentherstellung an die Mehrfachver Streckung eine thermische Nachbehandlung anschließen, beim Stapelfaserverfahren wird  
15 zusätzlich gekräuselt, (spannungslos) fixiert und geschnitten. Beim bevorzugten Einsatz einer aerodynamischen Kräuseldüse muß erfindungsgemäß so ver Streckt werden, daß dem Faserband ein ausreichend hoher Schrumpf verbleibt, der für die Kräuselung und weitere Verarbeitung bedeutsam ist. Mit der spannungslosen Fixierung wird die Kräuselung verbessert. Man erhält reißfestere Fasern mit ausreichend hoher Restkräuselung für die Weiterverarbeitung.

20 Fasern, textiler Titer ( bis ca. 20 dtex) bisher unbekannter Festigkeit von  $>6\text{ cN/dtex}$ , vorzugsweise  $>6,2\text{ cN/dtex}$ , insbesondere  $>6,4\text{ cN/dtex}$ , werden beansprucht.

Verfahren zur Herstellung von Mono- und Multifilamenten aus Polyphenylsulfid durch Schmelzeextrusion mit nachfolgender Ein- und Mehrfachver Streckung sind z.B. in den Patentschriften US 38 95 091, US 38 98 204, US 39 12 695, EP 283 520, JP 115 123 und JP 5 818 409 beschrieben. Dabei muß teilweise  
25 das Polyphenylsulfid vor dem Extrusionsvorgang gehärtet (Curing) werden (s. EP-A 214 470 und 214 471). In der DE-OS 3 526 066 wird ausführlich Literatur zitiert, nach der PPS-Fasern hergestellt werden können (Spalte 1 und 2).

Es ist weiterhin aus US 40 98 776 und JP 138 209 bekannt, daß die durch die Ver Streckung erreichbaren Festigkeitswerte durch eine zusätzliche thermische Behandlung erhöht werden können.  
30 Geeignete Polyarylsulfide sind in der EP-A 171 021 beschrieben. Das Ver Streckverhalten von PPS beschreiben P.L. Carr und I.M. Ward, Polymer, (1987), 28, 2070-2076, jedoch können sie bei ihrem Verfahren nicht die beanspruchten hochorientierten Fasern mit Festigkeiten, wie von uns beansprucht erzielen.

Es wurde nun gefunden, daß die verschiedenen Verfahrensschritte in den Streckstufen bzw. Nachbehandlungen bestimmter Bedingungen bedürfen, um in diesem selektierten Bereich mit der Ver Streckung auch die gewünschte Materialverfestigung zu erreichen. Unter Beachtung der Verweilzeit- und Temperaturbedingungen führt die erfindungsgemäße Mehrstufenver Streckung zu hochorientierten, hochkristallinen und hochfesten Mono- und Multifilamenten und nicht zu plastisch verformten Fadengebilden minderer Eigenschaftsgüte. Bevorzugt sind dabei im wesentlichen lineare Polyarylsulfide, insbesondere Polyphenylsulfide, gang besonders bevorzugt solche im wesentlichen linearer Struktur.  
40

Verfahren zur Herstellung von gekräuselten Fasern aus Poly-p-phenylsulfid sind in der Literatur nicht bekannt.

Es war Aufgabe, die einzelnen verfahrenstechnischen Prozesse genau aufeinander abzustimmen, um neben einer für die Weiterverarbeitung ausreichend guten und stabilen Kräuselung auch gute textile Daten,  
45 insbesondere bislang unbekannt hohe Festigkeiten und Orientierungen, zu erhalten. Entsprechend dem Verfahren der Erfindung wurden insbesondere die Verweilzeiten in den Streckstufen, d.h. die Art der Streckung unter Aufteilung der Streckgrade und der Streckfeldtemperaturen zur Herstellung von Mono- und Multifilamenten und Fasern mit hoher Kristallinität, Orientierung und Festigkeit aufgefunden.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Mono- und Multifilamenten bzw.  
50 Stapelfasern auf Basis von Polyarylsulfiden mittels Schmelzspinnen, Ver Streckung und gegebenenfalls Fixierung, dadurch gekennzeichnet, daß

a) ein Polyarylsulfid, insbesondere ein im wesentlichen lineares Polyphenylsulfid ohne Granulatur-Curing-Stufe, mit einer Schmelzviskosität von 30 bis  $300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ , gemessen bei  $306^\circ\text{C}$  und einer Schergeschwindigkeit von  $\dot{\gamma} = 1/1000\text{ sec}$ , schmelzversponnen wird,

b) gegebenenfalls die beim Spinnen unterhalb der Düse mit Luft, bevorzugt von 50 bis 150 ° C, oder einem anderen Gas angeblasen, bzw. Monofilamente von höherem Titer, entsprechend Durchmessern von 0,2 bis 2 mm, in einem Kühlbad abgekühlt werden, (dies ist das bevorzugte und vorteilhaftere Verfahren bei hoher Spinnleistung - (z.B. Multifilament-Spinnen)

c) die Mono- und Multifilamente des Spinnungsgutes nach dem Spinnen mehrfach verstreckt werden und zwar

1) in einer 1. Streckstufe unter Vermeidung des plastischen Fließens, d.h. einer Längung ohne wesentliche Orientierung, im Streckverhältnis  $\gamma_1$  von 2,5 bis 5,0, bevorzugt 3,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 3,5 bis 4,0, insbesondere in Wasserbädern mit Temperaturen von oberhalb 80 ° C, bevorzugt 95 bis 100 ° C, besonders bevorzugt in kochendem Wasser, unter Verweilzeiten bei dieser Temperatur von 0,1 bis 1,0 sec, bevorzugt 0,2 bis 0,8 sec,

2) die Mono- und/oder Multifilamente in einer 2. Streckstufe, bevorzugt einem Streckbad bei 80 bis 100 ° C, insbesondere in kochendem Wasser, und unter Verweilzeiten bei dieser Temperatur von 0,1-5 sec, bevorzugt 0,1 bis 1,0 sec, bevorzugt 0,1-0,5 sec, so nachverstreckt, daß das Gesamtstreckverhältnis

$\gamma_{1,2} = \gamma_1 \cdot \gamma_2 = 3,5$  bis 7 beträgt und das Material so teilkristallisiert und orientiert ist, daß es

3) in einer 3. Streckstufe entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich bei Temperaturen von 150 ° C bis 260 ° C, insbesondere 180 bis 240 ° C im Heißluftkanal mit einem Streckverhältnis  $\gamma_3$  in dieser Stufe von mehr als 1,05, z.B. 1,2 bis 1,6, insbesondere 1,4 bis 1,6, bei Verweilzeiten bei diesen Temperaturen von mehr als 0,1 sec, bevorzugt von 0,3 bis 10 sec, auf ein Gesamtstreckverhältnis  $\gamma_{1,2,3}$  von 3,7 bis 11,2 nachgestreckt wird und

d) die Mono- und Multifilamente, gegebenenfalls im Anschluß an die Mehrstufenverstreckung, spannungslos oder unter Spannung (bevorzugt unter Spannung) thermisch fixiert werden.

Das Verfahren zur Herstellung von Stapelfasern ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß das Multifilament

a) nacherspinnung und Verstreckung entsprechend dem vorgehend zitierten Verfahren so verstreckt wird, daß ein Schrumpf von 2 bis 70%, bevorzugt von 4 bis 15 %, verbleibt und

b) mechanisch oder aerodynamisch bzw. hydrodynamisch gekräuselt, bevorzugt aerodynamisch bzw. hydrodynamisch gekräuselt und

c) spannungslos zwischen 30 und 600 sec Dauer bei einer Temperatur von 150 bis 250 ° C, bevorzugt 180 bis 220 ° C, fixiert wird.

Weiterer Erfindungsgegenstand sind hochorientierte Polyarylsulfidfasern, vorzugsweise Polyphenylensulfidfasern von im wesentlichen linearer Struktur, mit Festigkeiten  $>6,0$  cN/dtex, vorzugsweise  $\geq 6,4$  cN/dtex und insbesondere  $\geq 7,0$  cN/dtex. Sie besitzen im allgemeinen auch hohe Doppelbrechungswerte  $>0,46$ , Dichten  $\geq 1,37$  und Kristallinitäten  $\geq 40$  %.

#### Beschreibung der Durchführungsform:

Das vortrocknete Granulat von Polyarylsulfiden, bevorzugt Poly-p-phenylensulfid im wesentlichen linearer Struktur (d.h. ohne Verwendung trifunktioneller Ausgangsverbindung) und ohne einen Curing-Prozeß bei der Herstellung (Trocknung bei 140 ° C während 4 Stunden) wird in einem Extruder bei 330 ° C aufgeschmolzen, über eine Spinnpumpe dosiert und durch eine 1-Loch-oder Viellochdüse extrudiert. Um eine oxidative Schädigung der Polyphenylensulfide und den Einzug von Gasblasen zu verhindern, steht der Extruder über einem Vorratsbehälter unter Vakuum. Monofile werden in einem Wasserbad abgekühlt, Multifilamente mit warmer Luft oder einem anderen Gas unterhalb der Düse angeblasen, um die Spinnbarkeit und das nachträgliche Verstreckverhalten einzustellen.

Die Abzugsgeschwindigkeiten liegen je nach Verfahren (dünne Filamente bei Schmelzverspinnung in Luft oder dickere Filamente bei Abspinnung im Wasser) zwischen 10 und 5000 m/min, bevorzugt zwischen 20 und 300 m/min. Die langsamere Geschwindigkeit gilt für die Einspinnung in ein Wasserbad.

Es schließt sich eine mehrstufige Verstreckung an.

In Kriechversuchen wurden festgestellt, daß bei der Verstreckung von solchem Spinnungsgut, z.B. in kochendem Wasser bei Verweilzeiten  $>1$  sec, der Faden ohne zusätzliche Orientierung lediglich gelängt wird. Diese Aussage läßt sich anhand der Fig. 1 verdeutlichen, in der der Zusammenhang zwischen Streckgrad, Streckzeit und Fadenzugkraft (Vorlast) bei einem in heißem Wasser durchgeführten Kriechexperiment mit Spinnungsgut nach Beispiel 2 dargestellt ist. Zunächst überraschend ist die hohe Dehnbarkeit des Materials von mehr als 1:10, selbst unter Einwirkung kleinster Belastungen. Für eine solche Verdehnung wird allerdings sehr viel Zeit benötigt. Röntgenografische Messungen zeigen dabei keine wesentliche Erhöhung der Orientierung der Kettenmoleküle (d.h. nur plastisches Fließen). Die Verstreckbarkeit zeigt ein

Maximum bei ca. 0,1 sec Verweilzeit. Noch stärkere Fadenbelastungen erhöhen die Streckgeschwindigkeit, wobei latente Schwachstellen schneller wachsen und vorzeitig kritisch werden, was die Sicherheit entsprechender Verfahren einschränken kann.

Im erfindungsgemäßen Streckzeitbereich (0,1 - 10 sec, bevorzugt 0,1 - 1 sec) werden überraschenderweise jedoch röntgenografisch eine deutliche Orientierung festgestellt, welche mit abnehmender Streckzeit zunimmt. Deshalb sind die kürzeren Streckzeiten im erfindungsgemäßen Verfahren generell bevorzugt. Höhermolekulares Polyphenylensulfid zeigt bis in höhere Streckzeiten die röntgenografische Orientierung als niedermolekulares PPS. Die längeren Streckzeiten (in der ersten Streckstufe) sind daher bei den höhermolekularen PPS, weniger bei den weniger höhermolekularen PPS tragbar.

Im technischen Prozeß wird daher das Material in einer ersten Streckstufenkombination bei niedrigerer Temperatur zunächst nicht vollständig ausgereckt, es wird eine weitere Streckstufe angeschlossen. Dadurch kann mit insgesamt reduzierten Streckgeschwindigkeiten gearbeitet und das Material hinreichend schonend verreckt werden.

Durch die zweifache Verreckung (C1 und C2) bei relativ niedriger Temperatur (100 °C max.) ergeben sich orientierte Mono-bzw. Multifilamente mit relativ geringer, aber deutlicher Kristallinität. Das Material erhält mit der erfindungsgemäßen Verreckung bei relativ niedriger Temperatur (aufgrund des durch Spannung induzierten Kristallinitätsgrades) jedoch diejenige Thermostabilität, die seine Weiterbehandlung in einer nachgeschalteten Verreckungsprozeßstufe bei höherer Temperatur erst erlaubt.

Die Nachverreckung (c3) wird bei Temperaturen oberhalb von 150 °C, bevorzugt zwischen 180 °C und 240 °C, in heißen gasförmigen Medien (Heißluft) durchgeführt, wobei ein höherer Kristallinitätsgrad als nach der Verreckung bei den niedrigeren Temperaturen (Stufen c1) und c2) erreicht wird. Es wurde gefunden, daß die Fadentemperatur während der erfindungsgemäßen Verreckung nach Stufe 3) denjenigen Temperaturbereich durchläuft, in dem die Halbwertszeit der Kristallisation ein Minimum hat und somit besonders schnell und effektiv erfolgt. Eine Nachverreckung durch Kontakt-Heißverreckung (z.B. über Metallplatten) ist zumeist weniger effektiv, führt auch (insbesondere bei dickeren Filamenten) zur ungleichmäßigen Behandlung.

Die Mehrfachverreckung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich mit Unterbrechung nach der zweistufigen Verreckung bei niedriger Temperatur erfolgen, wird bevorzugt aber kontinuierlich vorgenommen.

Bei der kontinuierlichen Verreckung ergeben sich wegen der begrenzten Apparateabmessungen geringe Verweilzeiten (z.B. 0,4 bis 0,7 sec) im Hochtemperaturstreckfeld.

Es kann mit einer Fixierung mit oder ohne Schrumpfungszulassung, bevorzugt mit einer Fixierung unter Spannung, die Materialfestigkeit weiter verbessert werden.

Bei der diskontinuierlichen Verreckung kann wegen der höheren Verweilzeit in der Hochtemperaturstreckstufe die Fixierung mit dieser Streckstufe kombiniert werden.

Für Monofile und Multifilamente ist das Verfahren nach der Verreckung bzw. Fixierung abgeschlossen. Beim Stapelfaserverfahren schließen sich nach der Heißluftverreckung eine Kräuselung der Multifilamente (gegebenenfalls mehrerer Spinnstellen, als Kabel zusammengefaßt) eine spannungslose Fixierung und ein Schneidvorgang an. Eine Kräuselung des Materials ist mit einem mechanischen, bevorzugt aber mit einem hydro- bzw. aerodynamischen Verfahren möglich, letzteres ist das materialschonendere, bevorzugte Verfahren. Bei diesem Verfahren wird mit einer Vorrichtung gekräuselt, die aus einem Kanal zum Transport von Filamenten durch eine sie umgebende Gas- bzw. Dampfströmung besteht, an den sich konzentrisch ein Stangenkämig als Stauchkammer anschließt (z.B. DE 27 14 610 A1).

Ein zu hoher Kristallinitätsgrad und damit ein zu geringer Schrumpf des Materials setzt einer nachträglichen Fadenverformung bei diesem Kräuselverfahren einen zu hohen Widerstand entgegen. Da das Schrumpfverhalten durch die vorangeschalteten Streckstufen beeinflussbar ist und ein höherer Schrumpf zu einer zu geringen Faserfestigkeit führt, muß die Verreckung genau auf das Kräuselverfahren abgestimmt werden.

Dabei hat es sich als günstig erwiesen, Multifilamente so zu verrecken, daß ein Schrumpf von mindestens 2 % verbleibt. Diesem Material kann mit einer Kräuseldüse unter Beaufschlagung von Heißluft oder Sattdampf einer Temperatur von 100 °C bis 240 °C, bevorzugt von 140 °C bis 220 °C, eine ausreichend hohe Kräuselung eingeprägt werden. Da mit zunehmenden Schrumpfwerten der verreckten Fasern zwar die Kräuselung nach Schrumpfauslösung zunimmt, die Zugfestigkeit jedoch deutlich abnimmt, sollte der Schrumpf nicht > 70 %, bevorzugt nicht über 15 % eingestellt werden. Durch eine anschließende spannungslose Fixierung bei einer Temperatur von 150 °C bis 250 °C und einer Verweilzeit von 30 bis 600 sec läßt sich die Kräuselung noch verbessern.

Die Figur 2 zeigt die Abhängigkeit der Faserfestigkeit und der Restkräuselwerte von der Fixiertemperatur. Die Restkräuselwerte wurden nach DIN 53 840 bestimmt; sie ergeben sich aus

$$RK = \frac{l_2 - l_3}{l_2}$$

5 wobei  $l_2$  die entkräuselte Länge bei einer Spannung von 10 mN/dtex und  $l_3$  die gekräuselte Länge bei einer Spannung von 0,1 mN/dtex in Anschluß an die Belastung mit 10 mN/dtex bedeuten.

Die Restkräuselwerte steigen kontinuierlich mit der Fixiertemperatur an und können in dem gezeigten Beispiel bei einer Fixierdauer von 300 sec von 4 % auf über 12 % erhöht werden. Bei sehr hohen Fixiertemperaturen oberhalb 220 °C steigen zwar die Restkräuselwerte noch weiter an, die Faserfestigkeiten  
10 fallen allerdings zu stark ab.

Das auf diese Weise hergestellte Kräuselband kann problemlos auf einer Schneide zu Stapelfasern variabler Länge geschnitten und weiterverarbeitet werden.

Im Sinne der Erfindung einzusetzende, im wesentlichen lineare PPS-Verbindungen können z.B. nach den DE-A-3 428 984/5/6 hergestellt werden, welche Verfahren durch Polykondensation unter Mitverwendung  
15 hochpolarer Lösungsmittel gekennzeichnet sind.

Die Fasern nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können vorzugsweise im technischen Sektor Anwendung finden, z.B. bei der Heißgasentstaubung, Trocken- und Naßfiltration bis zu Trockenfilzen für Papiermaschinen, insbesondere in der Heißpassage, Reibbeläge, Dichtungen und Packungen, Nähfäden  
20 und elektrische Anwendungen in entsprechenden weiteren technischen Einsatzgebieten. Hitzeschutzkleidung kann im textilen Sektor auf Basis von Polyarylsulfid-, insbesondere Polyphenylensulfid-Fasern aufgebaut werden.

## 25 Beispiele

### Beispiel 1 (Monofilament)

30 Das bei 140 °C 4 Stunden getrocknete Granulat eines im wesentlichen linearen, nicht einem thermischen Curing-Verfahren ausgesetzten Poly-p-phenylensulfids (Herstellung nach einem Verfahren in hochpolaren Lösungsmitteln) mit einer Schmelzviskosität von 90 Pa.s (gemessen bei 306 °C und einer Schergeschwindigkeit von  $\gamma = 1/1000$  s) wird in einem Extruder bei ca. 310 °C aufgeschmolzen, über eine Einlochdüse mit einem Bohrungsdurchmesser von 0,3 bis 1,6 mm extrudiert und in einem Wasserbad abge-  
35 schreckt. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 100 m/min. Anschließend wird der Faden kontinuierlich in siedendem Wasser in Wannen von je 1,5 m Länge zweistufig verstreckt, wobei die Streckgrade in den einzelnen Stufen  $\gamma_1 = 3,5$  und  $\gamma_2 = 1,3$  betragen und in einem 4 m langen, auf 200 °C erwärmten Heißluftkanal um 30 % nachgereckt. Es ergeben sich folgende textile Daten:

40 Titer:	980 dtex
Festigkeit (nach Verspinnen und erfindungsgemäßen Verstrecken plus Fixieren)	5,0 cN/dtex
Reißdehnung:	20 %
Knotenfestigkeit:	75 %
Modul:	60 cN/dtex
45 Fadengleichmäßigkeit (Uster):	3 %

### 50 Beispiel 2 (Multifilament/textiler Titer)

Das getrocknete Granulat von Beispiel 1 wird in einem Extruder bei ca. 310 °C aufgeschmolzen und über eine 100-Lochdüse extrudiert. Die Multifilamente werden mit 80 °C warmer Luft angeblasen und mit  
55 100 m/min abgezogen. Sie werden kontinuierlich in siedendem Wasser in Wannen von je 1,5 m Länge zweistufig verstreckt, wobei die Streckgrade in den einzelnen Stufen  $\gamma_1 = 3,5$  und  $\gamma_2 = 1,3$  betragen und in einem 4 m langen, auf 225 °C erwärmten Heißluftkanal um 25 % nachgereckt. Vor dem Aufspulen werden die Multifilamente bei 200 °C unter Spannung 30 Sekunden lang fixiert. Es ergeben sich folgende

Daten:

5

Titer:	3,3 dtex
Festigkeit:	6,2 cN/dtex
Reißdehnung:	13 %
Kochschrumpf:	4 %
Thermoschrumpf bei 200 ° C:	7 %

10

Es hat sich in weiteren Experimenten gezeigt, daß sich mit hoch höhermolekularen PPS > 100 Pa.s/angegebenen Meßbedingungen noch höhere Fadenfestigkeiten erzielen lassen.

15 Beispiel 3 (Multifilament)

Ein getrocknetes Granulat von im wesentlichen linearem Poly-p-phenylensulfid mit einer Schmelzviskosität von 120 Pa.s wird in einem Extruder bei ca. 315 ° C aufgeschmolzen und über eine 400-Lochdüse extrudiert. Die Multifilamente werden mit 80 ° C warmer Luft angeblasen und mit 100 m/min abgezogen. Sie werden kontinuierlich in siedendem Wasser in Wannen von je 1,5 m Länge zweistufig verstreckt, wobei die Streckgrade in den einzelnen Stufen  $\gamma_1 = 3,5$  und  $\gamma_2 = 1,3$  betragen und in einem 4 m langen, auf 225 ° C erwärmten Heißluftkanal um 15 % nachgereckt. Das Multifilamentband wird einer Kräuseldüse zugeführt, bei 150 ° C gekräuselt und anschließend bei 190 ° C vor dem Schneidvorgang spannungslos mit einer Verweilzeit von 240 sec fixiert. Es ergeben sich folgende Einzelfaserwerte:

25

Titer:	3,4 dtex
Festigkeit:	5,5 cN/dtex
Reißdehnung:	20 %
Kochschrumpf:	0 %
Thermoschrumpf bei 200 ° C:	4 %
Restkräuselung:	10 %

30

35 Durch die Fixierung wird eine Stabilisierung der gekräuselten Fäden gegen Längenänderung bei Temperatureinwirkung, erreicht.

Die Weitwinkeldiagramme aus verschiedenen Stufen der PPS-Faserherstellung zeigen ganz allgemein, daß das Spinngut nach dem Spinnen amorph und nicht orientiert ist. Die Beugungsversuche an verstrecktem und fixiertem PPS entsprechender Erfindung zeigen, daß dieses Material hochorientiert und hochkristallin vorliegt.

Die Röntgenkleinwinkelstreuung zeigt einen diskreten Reflex, der einer Langperiode von 100 bis 150 Å zuzuordnen ist. Aus diesen und anderen Messungen wird geschlossen, daß kristallines PPS in einer Zweiphasenstruktur mit disproportionierten amorphen und kristallinen Bereichen vorliegt. Für die Kristallinität von getemperten, ausfixierten PPS-Fasern nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurden Werte von über 40 % Kristallinität bei Dichten um 1,37 g/cm<sup>3</sup> gefunden (die Dichte des amorphen Materials ist etwa 1,32 g/cm<sup>3</sup>, der theoretisch errechnete Wert für 100 % kristallines Material ist etwa 1,43). - Messung der Dichte durch Auftrieb in Wasser -

Die Resistenz gegen fast alle organischen Substanzen der Fasern ist ausgezeichnet und so ist bis heute kein Lösungsmittel bekannt, das PPS unter 200 ° C auflöst.

50

Beispiel 4 (Multifilament)

55 Getrocknetes Granulat mit einer Schmelzeviskosität von 140 Pa.s (gemessen bei 306 ° C und einer Schergewindigkeit von  $\gamma = 1000 \text{ s}^{-1}$ ) wird in einem Extruder bei 315 ° C aufgeschmolzen und über eine 24 Lochdüse extrudiert. Die Filamente werden mit 60 m/min abgezogen und kontinuierlich in siedendem Wasser in Wannen von je 1,5 m Länge zweistufig verstreckt, wobei die Streckgrade in den einzelnen Stufen  $\gamma_1 = 3,0$  und  $\gamma_2 = 1,5$  betragen und anschließend aufgespult.

In einem 4 m langen, auf 230 °C erwärmten Heißluftkanal werden die Filamente bei einer Einlaufgeschwindigkeit von 30 m/min um 19% nachgereckt.

Es ergeben sich folgende textile Daten:

5

Titer:	11,4 dtex
Festigkeit:	7,6 cN/dtex
Reißdehnung:	16 %
Dichte:	>1,375 g/cm <sup>3</sup>

10

Die optische Doppelbrechung an der hochorientierten Faser beträgt 0,468. Dies ist ein besonders hoher Wert, wie er für die nach erfindungsgemäß hergestellten Fasern mit hoher Festigkeit allgemein (>0,460) gültig erscheint. - Messung der Doppelbrechung mittels einem Drehkompensator nach Elvinghaus mit  
15 Kompensationsplatten aus Kalkspat.

### Ansprüche

20 1. Verfahren zur Herstellung von Mono- und Multifilamenten bzw. Stapelfasern auf Basis von linearem Polyarylsulfid mittels Schmelzspinnen, Verstreckung und gegebenenfalls Fixierung, dadurch gekennzeichnet, daß

a) ein Polyarylsulfid ohne Granulat-Curing-Stufe mit einer Schmelzviskosität von 30 bis 300 Pa.s, gemessen bei 306 °C und einer Schergeschwindigkeit von  $\gamma = 1/1000$  sec, schmelzversponnen wird,

25 b) gegebenenfalls Filamente beim Spinnen unterhalb der Düse mit Luft, bevorzugt von 50 bis 150 °C, oder einem anderen inerten Gas angeblasen, bzw. Monofilamente von höherem Titer, entsprechend Durchmesser von 0,2 bis 2 mm, in einem Kühlbad abgekühlt werden,

30 c) die Mono- und Multifilamente des Spinnutes nach dem Spinnen mehrfach verstreckt werden und zwar

1) in einer 1. Streckstufe unter Vermeidung des plastischen Fließens, d.h. einer Längung ohne wesentliche Orientierung, im Streckverhältnis  $\gamma_1$  2,5 bis 5,0, bevorzugt von 3,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 3,5 bis 4,0, insbesondere in Wasserbädern mit Temperaturen von oberhalb 80 °C, bevorzugt 95 bis 100 °C, besonders bevorzugt in kochendem Wasser, unter Verweilzeiten bei dieser Temperatur von 0,1 bis 5 sec, bevorzugt 0,1 bis 1,0 sec, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,8 sec,

35 2) die Mono- und/oder Multifilamente in einer 2. Streckstufe, bevorzugt einem Streckbad bei 80 bis 100 °C, insbesondere in kochendem Wasser, und unter Verweilzeiten bei dieser Temperatur von 0,1 -10 sec, bevorzugt 0,1 bis 0,8 sec, so nachverstreckt, daß das Gesamtstreckverhältnis  $\gamma_{1,2} = \gamma_1 \cdot \gamma_2 = 3,5$  bis 7 beträgt und das Material hierdurch so teilkristallisiert und orientiert ist, daß es

40 3) in einer 3. Streckstufe entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich, bei Temperaturen von 150 °C bis 260 °C, insbesondere 180 bis 240 °C in heißen Gasen (bevorzugt in einem Heißluftkanal mit einem Streckverhältnis  $\gamma_3$  in dieser Stufe von mehr als 1,05, z.B. 1,2 bis 1,6, insbesondere 1,4 bis 1,6, bei Verweilzeiten bei diesen Temperaturen von mehr als 0,1 sec, bevorzugt von 0,3 bis 10 sec, auf ein Gesamtstreckverhältnis  $\gamma_{1,2,3}$  von 3,7 bis 11,2 nachgestreckt wird und

45 d) die Mono- und Multifilamente, gegebenenfalls direkt im Anschluß an die Mehrstufenverstreckung und gegebenenfalls nach einer Kräuslung, spannungslos oder unter Spannung (bevorzugt unter Spannung) thermisch fixiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im wesentlichen lineares Polyphenylsulfid, vorzugsweise durch Kondensation in hochpolaren Lösungsmitteln und ohne Nachcuring hergestellt, eingesetzt wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Polyphenylsulfid-Stapelfasern aus Multifilamenten nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß

a) das Multifilament nach Erspinnung und Verstreckung entsprechend Anspruch 1 (Stufen a) bis c)) so verstreckt wird, daß ein Schrumpf von 2 bis 70 %, bevorzugt von 4 bis 15 %, verbleibt und

55 b) mechanisch oder aerodynamisch bzw. hydrodynamisch gekräuselt, bevorzugt aerodynamisch bzw. hydrodynamisch gekräuselt und

c) spannungslos zwischen 30 und 600 sec bei einer Temperatur von 150 bis 250 °C, bevorzugt 180 bis 220 °C, fixiert wird

## EP 0 398 094 A2

4. Gegebenenfalls gekräuselte Fasern aus Polyarylsulfiden, bevorzugt im wesentlichen linearen Polyphenylsulfiden, mit einer Reißfestigkeit  $\geq 6,0$  cN/dtex.

5. Fasern nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern eine Dichte  $\geq 1,37$  und eine Kristallinität  $> 40$  % besitzen.

5 6. Gekräuselte Fasern nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kräuseldehnung von  $< 15$  % und eine stabile Kräuselung besitzen.

7. Fasern nach Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Reißfestigkeit  $> 6,4$  cN/dtex besitzen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

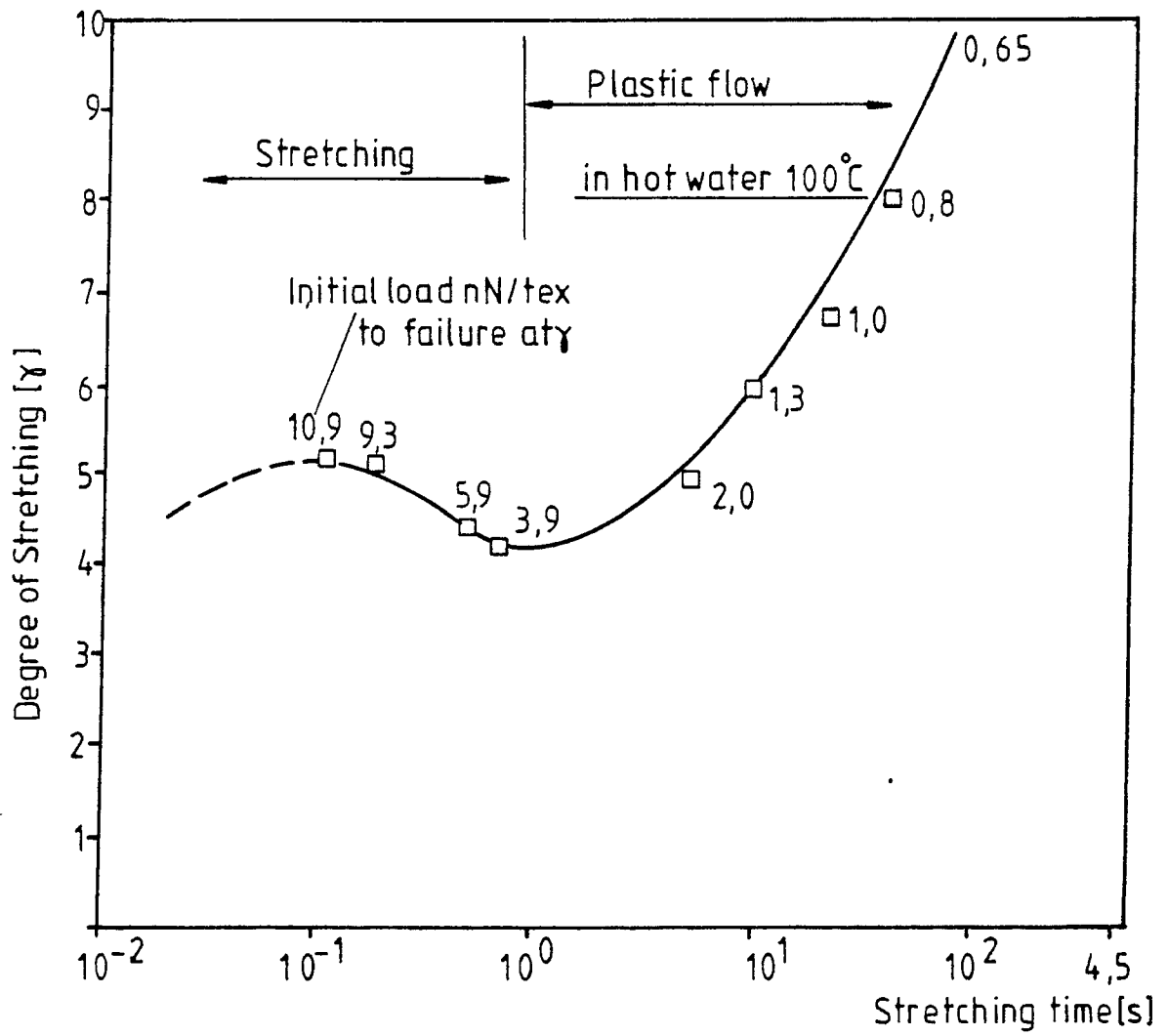


FIG.1

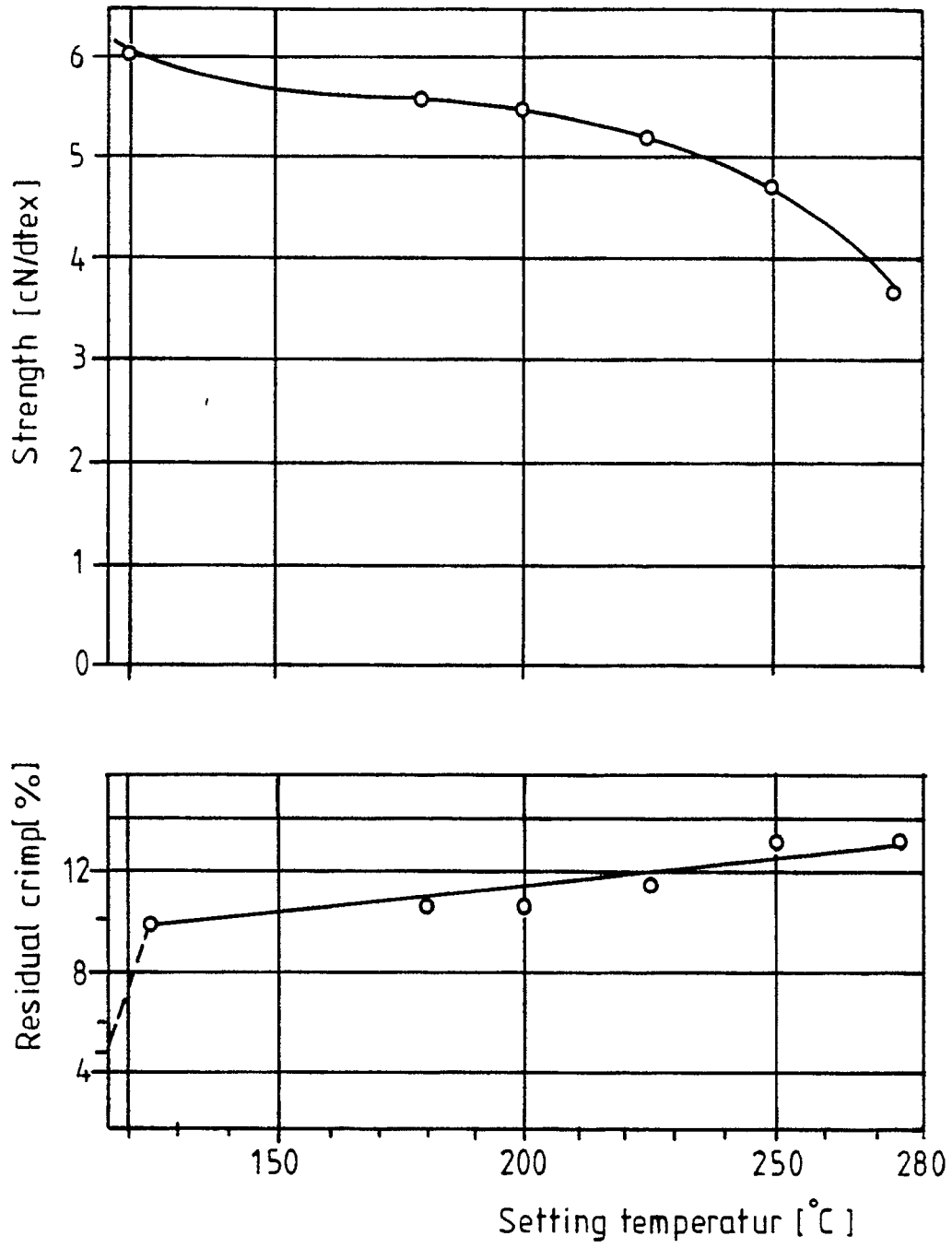


FIG. 2