



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **279 509 A1**

4(51) D 01 F 1/02 C 02 G 73/08
 D 01 F 6/74 D 06 M 13/34
 C 08 K 5/34 D 06 M 13/16
 C 08 K 5/13 D 06 M 15/37
 C 08 L 79/06

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP D 01 F / 325 043 6 (22) 16.01.89 (44) 06.06.90

(71) VEB Chemiefaserkombinat Schwarza „Wilhelm Pieck“, Breitscheidstraße 103, Rudolstadt-Schwarza, 6822, DD
 (72) Seyfarth, Hans-Eberhard, Dr. habil. Dipl.-Chem.; Grahlert, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Haubold, Wolfgang,
 Dr. Dipl.-Chem.; Krause, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Mieck, Klaus-Peter, Dr. Dipl.-Ing.; Taeger, Eberhard, Dr. ha-
 bil. Dipl.-Chem.; Taplick, Thomas, Dr. Dipl.-Phys.; Wiesener, Ernst, Dr. Dipl.-Chem., DD

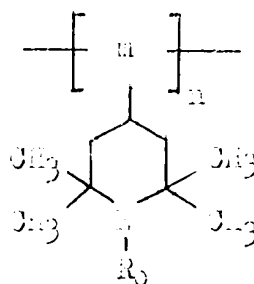
(54) Verfahren zur Stabilisierung von Stickstoff enthaltenden Polymeren

(55) Polymerfäden, -fasern, -folien; Stabilisatoren; Stabilisatoremisch; stickstoffhaltige Polymere; Polyoxadiazole;
 sterisch gehinderte Amine; phenolische Stabilisatoren; Naßspinnverfahren

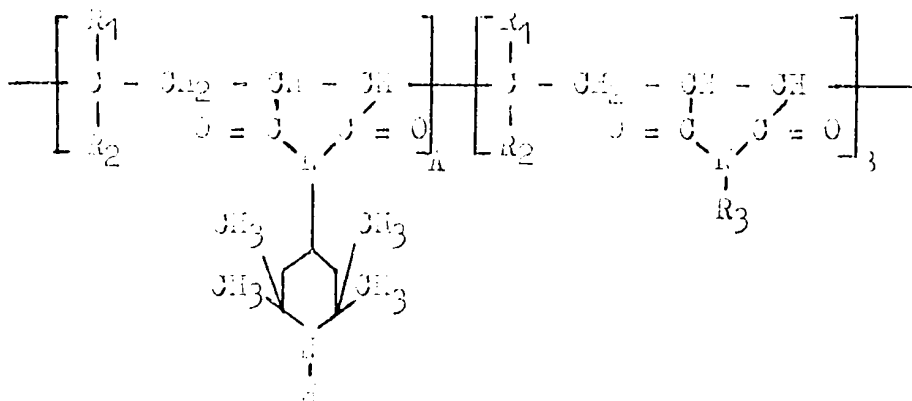
(57) Die Erfindung betrifft die Verbesserung von Lichtstabilität und oxidativer Beständigkeit Stickstoff enthaltender Polymere, vorzugsweise Polyoxadiazole, die zu Fäden, Fasern und Folien verarbeitet werden, beispielsweise für technische Textilien zum Einsatz in der Heißgasfiltration, als Elektroisoliermaterial, zur Asbestsubstitution bei Arbeitsschutzbekleidung und als Verstärkermaterial für Kunststoffe. Erfindungsgemäß werden während des nach dem Naßspinnverfahren ablaufenden Herstellungs- und Verformungsprozesses, vor dem Spinnprozeß oder unmittelbar danach, Stabilisatoren oder Stabilisatoremische in das Polymere eingebracht. Als Stabilisator wird sterisch gehindertes Amin und/oder phenolisches Antioxidans verwendet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Stabilisierung von Stickstoff enthaltenden Polymeren, vorzugsweise von Polyoxadiazolen, die nach einem Naßspinnverfahren zu Fäden, Fasern oder Folien verarbeitet werden, gegen photochemische oder oxydative Schädigung, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Polymerlösung vor dem Spinnprozeß ein gegenüber dem Lösungsmittel beständiger und im Fällbad sowie den Waschbädern unlöslicher Stabilisator oder ein Gemisch mehrerer Stabilisatoren, welche(r) ein sterisch gehindertes Amin und/oder ein phenolisches Antioxidans ist, bei Temperaturen bis zu 393K in einer Menge von 0,1 bis 5,0, vorzugsweise 0,3 bis 2,0 Masseanteile in %, bezogen auf das Polymere, zugesetzt und das Gemisch zu Fäden, Fasern oder Folien versponnen oder nach dem Spinnprozeß frisch ersponnenes, noch gequollenes Material, unmittelbar nach dem Fällbad beziehungsweise während oder nach der Reckung und/oder während beziehungsweise nach der Waschbehandlung mit der Lösung eines solchen Stabilisators oder Stabilisatoremisches in Wasser oder einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, mit einem Masseanteil in % von 0,3 bis 5,0 vorzugsweise 0,5 bis 2,5, behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Stabilisator ein polymeres sterisch gehindertes Amin der allgemeinen Struktur



verwendet wird, wobei R_0 für H oder Alkyl steht und n die Anzahl der Polymerbausteine m ist, bevorzugt nach der Formel



mit $R_1 = \text{H oder } \text{CH}_3$

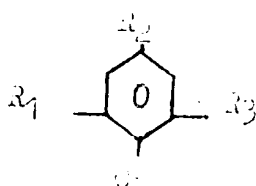
$R_2 = \text{H, } -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_4\text{H}_9, -\text{C}_6\text{H}_{11}, -\text{C}_6\text{H}_{13}, -\text{C}_{10}\text{H}_{21} \text{ oder Phenyl}$

und $A = 1,0 \text{ bis } 0,7$

und $B = 0 \text{ bis } 0,3$

und $R_3 = \text{C}_1 \text{ bis } \text{C}_{18}\text{-Alkyl}$

3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Stabilisator ein sterisch gehindertes Phenol der allgemeinen Struktur



mit $-R_1, -R_2, -R_3 = \text{Alkylgruppe oder H}$
oder eine aromatische Dihydroxy-Verbindung verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Stabilisator in der Polymerlösung gelöst oder fein verteilt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von Stickstoff enthaltenden Polymeren, insbesondere von POD (POD = Polyoxadiazol) gegen photochemische und oxydative Schädigung. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fäden, Fasern oder Folien zeichnen sich insbesondere durch hohe Thermostabilität und gute textilphysikalische Eigenschaften aus und sind bevorzugt für den Einsatz im technischen Sektor, wie bei der Heißgasfiltration, als Elektroisoliermaterial, zur Asbestsubstitution bei Arbeitsschutzbekleidung und als Verstärkungsmaterial für Kunststoffe geeignet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Lösungen von Stickstoff enthaltenden Polymeren nach dem Naßspinnverfahren zu Fäden, Fasern und Folien zu verarbeiten, die hohe Thermostabilität und gute textilphysikalische Eigenschaften besitzen. So werden Polyoxadiazole aus den hochviskosen Lösungen der Polymeren in konzentrierter Schwefelsäure bei 50°C verformt (N. P. Krucinin u. a.; Him Volokna, Moskau 25 [1983] 15).

Die Verspinnung aromatischer Polyamide erfolgt entweder aus konzentrierter Schwefelsäure oder aus Lösungen der Polymeren, beispielsweise in Dimethylformamid oder Dimethylacetamid (H. Herlinger u. a.; Angew. Makromol. Chem. 29/30 [1973] 229).

Die ersponnenen Materialien zeigen den Nachteil geringer Lichtstabilität. Durch Lichteinwirkung, insbesondere durch UV-Strahlen werden sie rasch abgebaut und verlieren ihre Festigkeit. Bei Polyoxadiazolen wurde in eigenen Untersuchungen nachgewiesen, daß ein Abbau nur in Anwesenheit von Sauerstoff erfolgt.

Eine graduelle Verbesserung der Lichtstabilität von Polyoxadiazolen wurde durch Zusatz von Manganchlorid erreicht (E. V. Dovbij u. a.; Him Volokna, Moskau 27 [1985] 36). Die Permanenz des Effektes ist gering.

Eine Nachbehandlung fertiger Fäden, Fasern oder Folien mit Stabilisatorlösungen setzt Löslichkeit der Stabilisatoren im Medium voraus und erschwert das Eindringen in das Polymermaterial. Beide Faktoren mindern die Wirksamkeit, insbesondere eine Langzeitstabilisierung.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Erhöhung der Stabilität von Stickstoff enthaltenden Polymeren, insbesondere Polyoxadiazolen, gegen photochemische und oxydative Schädigung bereits während des kontinuierlichen Herstellungs- und Verformungsprozesses. Diese Verfahrensweise bietet wesentliche Vorteile gegenüber einer möglichen aber weniger wirksamen und kostenaufwendigen nachträglichen Stabilisierung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Stickstoff enthaltende Polymere, insbesondere Polyoxadiazole, die nach dem Naßspinnverfahren zu Fäden, Fasern oder Folien verarbeitet werden, schon während des Herstellungs- und Verformungsprozesses gegen photochemische und oxydative Schädigung wirksam zu stabilisieren.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß eine wirksame Stabilisierung durch Einbringen von Stabilisatoren in das Polymere gelingt, indem der Polymerlösung vor dem Spinnprozeß ein gegenüber dem Lösungsmittel beständiger und im Fällbad sowie in den Waschbädern unlöslicher Stabilisator als einheitliche chemische Verbindung oder als Gemisch mehrerer Verbindungen zugesetzt wird.

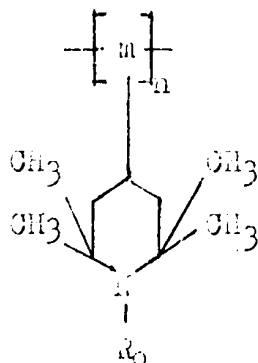
Erfindungsgemäß wird der Polymerlösung vor dem Spinnprozeß ein gegenüber dem Lösungsmittel beständiger und im Fällbad sowie in den Waschbädern unlöslicher Stabilisator oder ein Gemisch mehrerer Stabilisatoren, welche(r) ein sterisch gehindertes Amin und/oder ein phenolisches Antioxidans ist, bei Temperaturen bis zu 393 K in einer Menge von 0,1 bis 5,0, vorzugsweise 0,3 bis 2,0 Masseanteile in %, bezogen auf das Polymere, zugesetzt und das Gemisch zu Fäden, Fasern oder Folien versponnen.

Eine Stabilisierung gelingt ebenfalls, wenn nach dem Spinnprozeß das frisch ersponnene, noch gequollene Material, unmittelbar nach dem Fällbad beziehungsweise während oder nach der Reckung und/oder während beziehungsweise nach der Waschbehandlung mit der Lösung eines solchen Stabilisators oder Stabilisatormischgemisches in Wasser oder einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel mit einem Masseanteil in % von 0,3 bis 5,0, vorzugsweise 0,5 bis 2,5, behandelt wird.

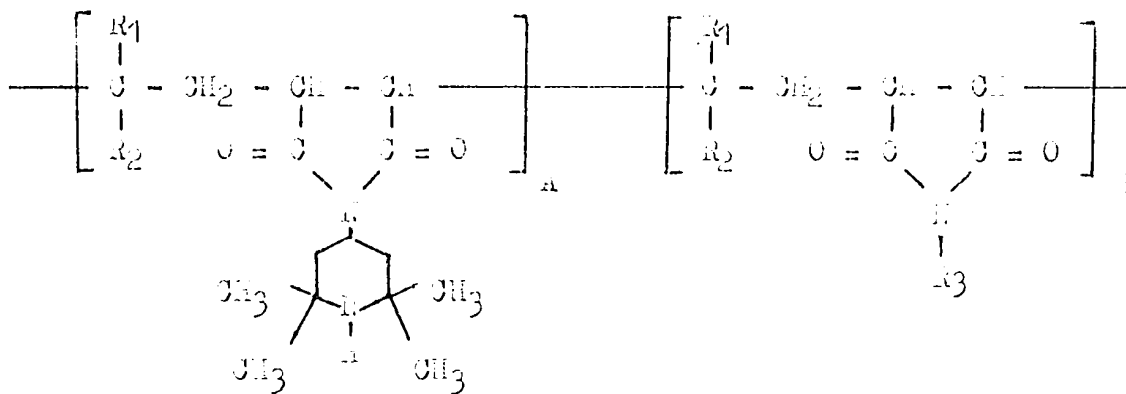
Während des Herstellungs- und Verformungsprozesses sind erfindungsgemäß als Stabilisatoren sterisch gehinderte Amine vom 2.2.6.6-Tetramethylpiperidintyp sowie einfache phenolische Antioxidantien, wie beispielsweise Hydrochinon und dessen Derivate zusetzbar.

Bevorzugte Anwendung finden oligomere und polymere Verbindungen, die 2.2.6.6-Tetramethylpiperidynylstrukturen chemisch gebunden enthalten.

Entsprechend der vorliegenden Erfindung eignen sich zur Stabilisierung von Stickstoff enthaltenden Polymeren besonders polymere Stabilisatoren der allgemeinen Struktur



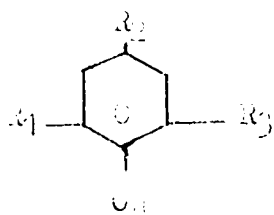
wobei für R_0 H oder Alkyl steht und n die Anzahl der Polymerbausteine m ist. Bevorzugt werden Stabilisatoren bzw. Stabilisatorgemische der Struktur (I)



mit R_1 = H oder CH_3 ; R_2 = H, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_4H_9$, $-C_6H_{11}$, C_6H_{13} ; $C_{10}H_{21}$ oder Phenyl; R_3 = C_1 - bis C_{18} -Alkyl; A = 1,0 bis 0,7 und B = 0 bis 0,3 verwendet.

Die Molmassen der Stabilisatoren nach Struktur (I) liegen zwischen 2000 und 20000.

Sie zeichnen sich durch gute Löslichkeit in der Polymerlösung aus und sind gegenüber den zur Herstellung der Polymerlösung verwendeten Lösungsmitteln, wie beispielsweise konzentrierte Schwefelsäure oder Dimethylformamid, beständig. Ein Verlust der bis annähernd 623K temperaturbeständigen polymeren Stabilisatoren sowohl im Spinn- und Waschprozeß wie auch beim Finalerzeugnis erfolgt nicht. Eine Stabilisierung gelingt auch mit sterisch gehinderten Phenolen der allgemeinen Struktur



wobei $-R_1$, $-R_2$, $-R_3$ Alkylgruppe oder H-Atom sind oder aromatischen Dihydroxy-Verbindungen. Zur erfindungsgemäßen Behandlung des frisch ersponnenen, noch gequollenen Spinnsgutes werden bevorzugt Lösungen der niedermolekularen Stabilisatoren in beispielsweise Wasser, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid oder deren Gemische eingesetzt. Eine andere Möglichkeit besteht darin, Stabilisatoren, die in der Polymerlösung unlöslich sind, in feiner Verteilung anzuwenden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einer schwach gelbbraun gefärbten hochviskosen Lösung von 100g Poly(p-phenylen-1.3.4-oxadiazol) in 1,300g 96%iger Schwefelsäure werden 1,8g eines Stabilisators der allgemeinen Strukturformel (I) mit R_1 = $-CH_3$, R_2 = Phenyl, R_3 = $C_{12}H_{25}$ und A = 0,7 und B = 0,3 und einer Molmasse von 4,000 bei 323K unter Rühren gelöst. Es entsteht eine hellbraune klare Lösung. Die Polymerlösung wird unter Vakuum entgast und nach Feinfiltration durch eine 100-Loch-Düse in eine Spinnbad aus 50%iger wäßriger Schwefelsäure bei 323K versponnen.

Der Faden wird im Verhältnis 1:5,7 gereckt, mit Wasser, 0,5%iger Natronlauge und erneut mit Wasser gewaschen, bei 368-373K getrocknet und aufgewickelt. Die Seide ist wie eine unstabilisierte Vergleichsprobe hellgelb gefärbt.

Das stabilisierte Material und die Vergleichsprobe werden im Xenotestgerät 50 Stunden belichtet. Bei der Vergleichsprobe sinkt die feinheitsbezogene Reißfestigkeit auf 45 % und die inhärente Viskosität (η_{inh}) auf 66 % des Ausgangswertes ($\eta_{inh} = \frac{\eta_{rel}}{c}$; 0,5g Polymeres in 100 ml 95%iger Schwefelsäure). Beim stabilisierten Material betrug die Restreißfestigkeit 87 % und η_{inh} sank nur geringfügig auf 96 %.

Beispiel 2

Eine nach der im Beispiel 1 beschriebenen Technologie ersponnene stabilisatorfreie Seide wird im noch gequollenen Zustand durch ein Bad von 1 % p-Tertiärbutylphenol in Wasser geführt, erneut mit Wasser gewaschen und aufgespult. Nach 50 Stunden Xenotestbelichtung beträgt die Restreißfestigkeit 83 %, die inhärente Viskosität noch 92 % des Ausgangswertes.