

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: **81108023.3**

⑤① Int. Cl.³: **D 01 F 6/12, D 01 D 5/40,**
D 21 H 5/20

②② Anmeldetag: **07.10.81**

③① Priorität: **02.12.80 DE 3045333**

⑦① Anmelder: **DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT,**
Patentabteilung Postfach 1209, D-5210 Troisdorf, Bez.
Köln (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **09.06.82**
Patentblatt 82/23

⑦② Erfinder: **Büning, Robert, Dr., Lessingstrasse 11,**
D-5210 Troisdorf (DE)
Erfinder: **Rosbach, Volker, Dr., Steeler Strasse 482,**
D-4300 Essen 14 (DE)

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

⑤④ **Fibride und Fibrillen aus Polymeren des Vinylidenfluorids.**

⑤⑦ Fibride und Fibrillen aus Polymeren des Vinylidenfluorids sowie Verfahren zur Herstellung derselben durch Einbringen von Lösungen der Polymeren des Vinylidenfluorids in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln unter schwerinduzierenden Bedingungen in wäßrigen Medien.

EP 0 053 242 A1

-1-

1 Troisdorf, den 25. Nov. 1980
OZ: 80089 (4006) Dr.Sk/Ce

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESSELLSCHAFT

5 Troisdorf, Bez. Köln

Fibride und Fibrillen aus Polymeren des Vinyliden-
fluorids

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Fibride und Fibrillen auf Basis von Polymeren des Vinylidenfluorids. Diese Fibride und Fibrillen sind eine spezielle Form von Fasern, die besondere physikalische Eigenschaften besitzen.

15 Fibride und Fibrillen aus Polyolefinen oder Polyamiden sind bekannt. Ihre Herstellung wird z.B. beschrieben in der Zeitschrift "Angewandte Chemie", 90 (1978), S. 833-926 oder in den GB-PSs 14 91 050, 15 30 522 und 15 52 313. Diese bekannten Fibride werden hauptsächlich als Substitutions-
20 produkte von Zellstoff eingesetzt, wie z.B. bei der Papierherstellung.

Es wurde nun gefunden, daß auch Polymere auf Basis von Vinylidenfluorid in Fibride überführbar sind. Dabei stellte
25 sich überraschenderweise heraus, daß diese Fibride des

- 2 -

1 Polyvinylidenfluorids ausgezeichnete dielektrische Eigenschaften be-
sitzen, während das Polymere aus dem die Fibride gewonnen
werden, verminderte dielektrischen Eigenschaften besitzt. Die
neuen Fibride können demzufolge auf Spezialgebieten in der
5 Elektronik-Industrie eingesetzt werden; so lassen sie sich
beispielsweise in Medien mit höherem E-Modul einbetten,
so daß eine Verstärkung des piezoelektrischen Effekts er-
reicht wird.

10 Weiterhin lassen sich die neuen Fibride aus Polyvinyliden-
fluorid (PVDF) auch vorzüglich in Filter für aggressive
Substanzen, selbst bei höheren Temperaturen von z.B. 120 °C
einsetzen, wie z.B. bei der Filtration von Salpetersäure,
wo die bekannten Fibride aus Polyolefinen nicht verwend-
15 bar sind.

Die neuen Fibride besitzen eine sehr große Oberfläche, die
bis zu 130 m²/g betragen kann. Überraschend ist das hohe
Absorptionsvermögen für Wasser. Obwohl PVDF - sowohl in
20 Pulverform als auch als Formkörper - praktisch keine
Adhäsionseigenschaften für Wasser besitzt, enthalten die
neuen Fibride nach ihrer Herstellung über 90 Gew.-% Wasser.
Auch andere Flüssigkeiten haften gleich gut an den neuen
Fibriden. Diese Eigenschaft bleibt auch erhalten, wenn man
25 die neuen Fibride trocknet und anschließend mit Wasser
unter Zusatz von geringen Mengen an oberflächenaktiven
Substanzen behandelt.

Die Herstellung der neuen Fibride des PVDF kann einerseits
30 analog der Herstellung von Fibriden aus Polyamiden er-
folgen: Man löst das Polymere in einem geeigneten, mit
Wasser mischbaren, Lösungsmittel und fällt das Polymere
unter scherinduzierenden Bedingungen in Wasser aus. Ge-
eignete scherinduzierende Bedingungen sind in den oben
35 genannten Literaturstellen genannt.

- 1 Bei der Herstellung von Fibriden aus PVDF trat jedoch die Schwierigkeit auf, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, das die gewünschten Eigenschaften besitzt. In den meisten gängigen Lösungsmitteln gilt PVDF als unlöslich, oder diese
5 Lösungsmittel sind mit Wasser nicht mischbar. (Vgl. Gnamm/Fuchs "Lösungsmittel, Weichmachungsmittel", Bd. 1, 8. Auflage (1980), S. 358-361).

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich PVDF-
10 Pulver dennoch in Aceton lösen läßt, wenn man den Lösungsvorgang kurz unterhalb des Siedepunkts von Aceton durchführt oder wenn man das PVDF-Pulver unter Druck bei Temperaturen über 52 °C mit Aceton behandelt. Es lassen sich auf diese Weise bis zu 10 %ige Lösungen von PVDF in
15 Aceton herstellen, die bei 20 °C stabil sind und, je nach Konzentration, bei dieser Temperatur Standzeiten zwischen 10 und 24 Stunden besitzen. Aus diesen Lösungen lassen sich Fibride aus PVDF in an sich bekannter Weise herstellen.

20

Andere geeignete Lösungsmittel sind die höheren Homologen des Acetons, sofern sie bei Raumtemperatur flüssig* sind. Gegebenenfalls muß in diesen Lösungsmitteln das PVDF-Pulver in gleicher Weise wie beim Einsatz von Aceton ge-
25 löst werden. Als Lösungsmittel eignen sich weiterhin noch Äthylen- und Propylencarbonat, γ -Butyrolacton, Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff und Dimethylsulfoxid. Je nach Wahl des Lösungsmittels erhält man bei gleichen Fällbedingungen Fibride mit unterschiedlichem Gehalt an der
30 Kristallform I.

Zur Herstellung der Fibride und Fibrillen eignet sich sowohl hochkristallines als auch weniger kristallines Polyvinylidenfluorid. Das Polymere kann auch geringe
35 Mengen (bis zu 10 Gew.-%) weitere Monomere einpolymerisieren* und mit Wasser mischbar

- 1 siert oder aufgefropft enthalten. Der Schmelzflußindex (MFJ gemäß DIN 53 735) sollte zwischen 0,1 und 200 liegen.

Der Einsatz von PVDF mit geringen Mengen an einpolymeri-
5 sierten ~~Comonomeren und/~~ oder eincompoundierten zusätzlichen Polymeren hat noch weitere Vorteile: PVDF mit einpolymerisiertem Tetrafluoräthylen oder anderen Monomeren aus fluorierten Olefinen ergeben bei gleichen Scherkräften und gleichen Lösungsmitteln Fibride mit größerer Oberfläche und höherem
10 Gehalt an PVDF der Kristallform I. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei Verwendung gleicher Lösungsmittel der Gehalt an Fibriden der Kristallform I direkt abhängig von der Oberfläche der Fibride ist: Je größer die Oberfläche, um so größer ist der Gehalt an der Kristallform I.

15

Weiterhin hat sich herausgestellt, daß der Gehalt an PVDF der Kristallform I um so größer ist, je größer die einwirkenden Scherkräfte bei der Ausfällung sind. Unter der Kristallform I ist dabei jene Kristallform zu ver-
20 stehen, die die ~~dielektrischen~~ ausgezeichneten Eigenschaften besitzt (vgl. J. Polym. Sc.: Part A, Vol. 3, S. 4263-4278 (1965)). Man hat es demzufolge in der Hand, durch Variation der einwirkenden Scherkräfte und des einpolymerisierten zweiten Monomeren Fibride mit definierten dielektrischen Eigenschaf-
25 ten herzustellen.

Der Gehalt an Fibriden der Kristallisationsform I kann auch noch durch Variation des Gehalts an PVDF in den auszufällenden Lösungen bestimmt werden; je höher dieser
30 liegt, desto höher wird der Gehalt an der Kristallisationsform I.

Wenn das PVDF mit weiteren olefinischen Polymeren in Mengen bis zu etwa 15 Gew.-% compoundiert vorliegt, hat man
35 weiterhin die Möglichkeit, die neuen Fibride auf eine

- 1 zweite Art herzustellen: Die Compounds werden zu orientierten Folien verarbeitet und diese orientierten Folien werden mechanisch zerkleinert. Dabei werden überraschenderweise ebenfalls Fibrade der Kristallisationsform I
- 5 erhalten. Vorzugsweise wird für die Herstellungsart ein hochkristallines PVDF eingesetzt (das ebenfalls überwiegend aus der Kristallisationsform II besteht) das mit 0,5 bis 10 Gew.-% eines isotaktischen Polypropylens compoundiert ist.

10

Die Herstellung und Orientierung der Folien aus einem solchen Compound erfolgt auf an sich bekannte Weise, z.B. durch Extrudieren, anschließendem Abschrecken und Verstrecken in zwei senkrecht zueinander stehenden Richtungen. Das mechanische Zerkleinern der so gestreckten Folie

15 erfolgt bei Temperaturen zwischen -20 und -60 °C.

Beispiel 1

Herstellung einer acetonischen PVDF-Lösung.

- 20 In einem Rührkolben werden in 925 cm³ reinem Aceton 75 g Polyvinylidenfluorid (MFJ=20) kurz unterhalb des Siedepunkts unter Rühren gelöst. Die Lösung wird auf 20 °C abgekühlt. Die Lösung muß innerhalb von 8 Stunden bearbeitet werden, weil sie sonst zu gelieren beginnt.

25

Beispiel 2 bis 5

- Die scherinduzierte Fällung von PVDF-Fibraden aus acetonischer Lösung wird wie folgt vorgenommen: Durch eine Düse mit einem Innendurchmesser von 2 mm und einem Außendurchmesser von 3 mm werden wechselnde Mengen Wasser pro
- 30 Minute gepumpt. Der freifallende Wasserstrahl hat eine konstante Länge von 50 cm. Nach 50 cm prallt der Wasserstrahl auf eine Wasseroberfläche mit gleichbleibender Höhe; die Höhenkonstanz wird mittels eines entsprechenden
- 35 Überlaufs aufrechterhalten. Über eine Ringdüse wird die

- 1 acetoneische Lösung gemäß Beispiel 1 mit konstantem Druck auf den Wasserstrahl aufgebracht. Die Ringdüse endet etwa 1 mm oberhalb des Wasseraustritts.
- 5 In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse für eine Ringdüse mit einer Spaltbreite von 0,8 mm wiedergegeben, wobei der Wasserdruck durch Änderung der Durchlaufgeschwindigkeit variiert wurde. Je höher der Wasserdruck, um so größer wurden die scherinduzierenden Kräfte.

10

Tabelle 1

Bei- spiel	Wassermenge (l/min.)	Eigenschaften der erhaltenen Fibride	
		spez. Oberfläche (m ² /g)	Kristallform I (%-Gehalt) *
15	2	20	30
	3	35	45
	4	50	50
	5	80	65

$$20 \text{ *) \% - Gehalt} = \frac{D_{510}}{D_{510} + D_{530}} \times 100$$

D_{510} = IR-Absorption für I
 D_{530} = IR-Absorption für II

Beispiel 6

- 25 Beispiel 5 wird wiederholt mit einer Ringdüse, die eine Spaltbreite von 0,4 mm besitzt. Durch diese Maßnahme wird die scherinduzierende Wirkung vergrößert. Es werden Fibrillen erhalten, deren spezifische Oberfläche auf 105 angestiegen ist und deren Gehalt an Kristallform I bei 75 %
- 30 lag.

Beispiel 7

- Es wird in gleicher Weise wie Beispiel 6 gearbeitet. Als Lösung wird jedoch eine 7,5 %ige Lösung in Aceton eines
35 Polyvinylidenfluorids mit 6 Gew.-% einpolymerisiertem

- 1 Tetrafluoräthylen verwendet. Es werden Fibride mit einer spezifischen Oberfläche von 85 und einem Gehalt an Kristallform I von 85 % erhalten.

5 Beispiel 8

- Die Arbeitsweise des Beispiels 3 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß eine 7,5 %ige Lösung eines Polyvinylidenfluorids mit einem MFJ von 20 in Dimethylsulfoxid (Lösstemperatur 75 °C) verwendet wird. Es werden Fibride mit
- 10 einer spezifischen Oberfläche von 50 erhalten. Diese unterscheiden sich von denen des Beispiels 3 dadurch, daß sie in der kristallinen Phase praktisch die reine Kristallform I aufweisen, was durch IR-Absorption und Röntgenbeugung bewiesen wurde.

15

Beispiel 9

- 95 Teile Polyvinylidenfluorid (MFJ=20) und 5 Teile isotaktisches Polypropylen werden bei 255 °C und bei einem Druck von 100 kg/cm² zu einer Bahn mit 0,5 mm Dicke
- 20 schmelzverpreßt. Die Bahn wird sofort in kaltem Wasser abgekühlt. Dann wird die Bahn bei 50 °C um das 4fache verstreckt und anschließend bei 100 °C um das 6fache verstreckt und zwar senkrecht zur ersten Streckrichtung.
- 25 Die so erhaltene biaxial verstreckte Folie enthält im kristallinen System des Polyvinylidenfluorids 75 % Kristallform I. Diese Folie wird auf -50 °C abgekühlt und anschließend mit schnell rotierenden Messern gespalten. Es werden feinfaserige Polyvinylidenfluorid-Fibrillen mit
- 30 einer spezifischen Oberfläche von 95 erhalten. Die Kristallform I bleibt nach diesem Prozeß voll erhalten.

1 Patentansprüche:

1. Fasern auf Basis von Polymeren des Vinylidenfluorids,
dadurch gekennzeichnet, daß sie
5 in Form von Fibriden oder Fibrillen vorliegen.
2. Fibride und Fibrillen aus Polymeren des Vinyliden-
fluorids, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine spezi-
fische Oberfläche zwischen 5 und 130 m²/g besitzen.
- 10 3. Fibride und Fibrillen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß in ihnen das Polyvinylidenfluorid
überwiegend in der Kristallstruktur I vorliegt.
- 15 4. Verfahren zur Herstellung von Fibriden oder Fibrillen
von Polymeren des Vinylidenfluorids gemäß einem der An-
sprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Lö-
sungen der Polymeren des Vinylidenfluorids in einem mit
Wasser mischbaren Lösungsmittel unter scherinduzierenden
20 Bedingungen in Wasser oder wasserhaltigen Medien ein-
bringt.
5. Verfahren zur Herstellung von Fibriden oder Fibrillen
gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine
25 acetonische Lösung der Polymeren des Vinylidenfluorids
einsetzt.
6. Verfahren zur Herstellung von Fibriden oder Fibrillen
von Polymeren des Vinylidenfluorids gemäß einem der
30 Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man
orientierte Polyvinylidenfluoridfolien, die 0,5 bis
10 Gew.-% isotaktisches Polypropylen enthalten, mecha-
nisch, gegebenenfalls unter Kühlung, zerkleinert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0053242
Nummer der Anmeldung

EP 81 10 8023

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>DE - A - 2 407 359</u> (SOLVAY) * Patentansprüche; Seite 4, Zeilen 5,6; Seite 5, Zeile 17; Seite 3, Absatz 3 * --	1,2	D 01 F 6/12 D 01 D 5/40 D 21 H 5/20
X	<u>FR - A - 2 367 838</u> (BASF) * Patentansprüche; Seite 1, Zeilen 33-38; Seite 2, Zeilen 8-26 und 35 * & <u>DE - A - 2 646 332</u> --	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
X	<u>US - A - 3 693 851</u> (MASAHIDE YAZAWA) * Patentansprüche; Spalte 8, Zeilen 29-31 und 37 * --	6	D 01 F D 01 D D 21 H
X	<u>FR - A - 1 465 427</u> (W.R. GRACE) * Zusammenfassung; Seite 1, rechte Spalte, Zeilen 20-25 * -----	6	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 12.03.1982	Prüfer VAN GOETHEM