

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89109325.4**

51 Int. Cl.4: **D01F 6/90 , D01F 6/94**

22 Anmeldetag: **24.05.89**

30 Priorität: **31.05.88 DE 3818424**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.12.89 Patentblatt 89/49

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: **Matthies, Hans Georg, Dr.**
Homburger Strasse 2
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Taubitz, Christof, Dr.**
In der Dreispitz 15
D-6706 Wachenheim(DE)
Erfinder: **Gath, Rudolph Hans, Dr.**
Eilenburger Weg 41
D-6800 Mannheim 31(DE)

54 **Fäden aus linearen thermoplastischen Polyamiden und modifizierten Polyphenylenethern.**

57 Fäden, enthaltend als wesentliche Komponenten
A) 99 bis 1 Gew.% eines linearen thermoplastischen Polyamids

B) 1 bis 99 Gew.% eines Umsetzungsprodukts erhalten durch Mischen in der Schmelze von
b₁) 99,9 bis 35 Gew.% eines linearen Polyamids und
b₂) 0,1 bis 65 Gew.% eines Polyphenylenethers hergestellt aus

b_{2.1} 99,0 bis 70 Gew.% eines Polyphenylenethers der bis zu 50 Gew.% durch vinylaromatische Polymeren ersetzt sein kann

b_{2.2} 0,1 bis 30 Gew.% mindestens einer α,β -ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäure, deren Alkylester, Halbester, Halbamide oder Imide und/oder eines (Meth)acrylamids

b_{2.3} 0 bis 29,9 Gew.% mindestens einer α,β -ungesättigten aliphatischen Carbonsäure deren Ester oder vinylaromatische Monomere

durch Mischen in der Schmelze bei einer Temperatur von 250 bis 350 °C mit der Maßgabe, daß sich die Summe der Gewichtsprocente von b_{2.1}, b_{2.2} und b_{2.3} jeweils auf 100 Gew.% ergänzt, und

C) gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen.

EP 0 344 590 A2

Fäden aus linearen thermoplastischen Polyamiden und modifizierten Polyphenylenethern

Fäden aus Polyamiden wie Polyamid-6 oder Polyamid-6,6 werden im großen Maßstab technisch hergestellt und zeichnen sich durch hohe Reißfestigkeit, Biegefestigkeit, Abriebfestigkeit, hohe Elastizität und ausreichende chemische Beständigkeit aus. Nachteilig ist jedoch ihre hohe Wasseraufnahme und die damit verbundene Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften z. B. des E-Moduls und damit verbundene verringerte Steifigkeit durch aufgenommenes Wasser. Ferner ist die Licht- und Hitzestabilität dieser Fäden gering, die durch Zusatz von Stabilisatoren nur über eine begrenzte Zeit verbessert werden kann. Darüber hinaus bedarf die Verspinnung insbesondere von Polyamid-6,6 wegen der geringen thermischen Stabilität der Schmelze spezieller Maßnahmen z.B. Dampfspinnen. Die bisher bekannten Maßnahmen z.B. der Zusatz von Stabilisatoren zur Behebung dieser Nachteile waren bislang unbefriedigend.

Es war deshalb die technische Aufgabe gestellt, diese Nachteile hinsichtlich Verarbeitung und Eigenschaften zu beheben.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Fäden enthaltend als wesentliche Komponenten

A) 99 bis 1 Gew.% eines linearen thermoplastischen Polyamids

B) 1 bis 99 Gew.% eines Umsetzungsprodukts erhalten durch Mischen in der Schmelze von
b₁) 99,9 bis 35 Gew.% eines linearen Polyamids und

b₂) 0,1 bis 65 Gew.% eines modifizierten Polyphenylenethers hergestellt aus

b_{2,1}) 99,0 bis 70 Gew.% eines Polyphenylenethers der bis zu 50 Gew.% durch vinylaromatische Polymeren ersetzt sein kann

b_{2,2}) 0,1 bis 30 Gew.% mindestens einer α,β -ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäure, deren Alkylester, Halbester, Halbamide oder Imide und/oder eines (Meth)acrylamids

b_{2,3}) 0 bis 29,9 Gew.% einer α,β -ungesättigten aliphatischen Carbonsäure oder deren Ester oder vinylaromatische Monomere

durch Mischen der Komponenten b_{2,1}, b_{2,2} und b_{2,3} in der Schmelze bei einer Temperatur von 250 bis 350 °C, mit der Maßgabe, daß sich die Prozentangaben der Komponenten b_{2,1}, b_{2,2} und b_{2,3} jeweils auf 100 Gew.% ergänzen,

C) gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen.

Die neuen Fäden zeichnen sich durch verbesserte Hitze- und Lichtstabilität sowie geringe Wasseraufnahme aus, wobei die mechanischen Eigenschaften erhalten bleiben. Zudem lassen sich die neuen Fäden aus der Schmelze verspinnen, ohne

daß ein thermischer Abbau der Schmelze zu befürchten ist.

Als Komponente A enthalten die erfindungsgemäßen Fäden 99 bis 1 Gew.%, insbesondere 50 bis 20 Gew.% eines linearen Polyamids z.B. mit einer relativen Viskosität von 2,2 bis 4,5 gemessen als 1 gew.%ige Lösung in 96 gew.%iger Schwefelsäure bei 23 °C. Bevorzugt seien genannt Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Polycaprolactam, Polycaprylactam oder Polylaurinlactam sowie Polyamide die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden. Geeignete Dicarbonsäuren, die auch in beliebigen Kombinationen einsetzbar sind, sind beispielsweise Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Terephthalsäure, Isophthalsäure. Geeignete Diamine, die auch in beliebigen Kombinationen einsetzbar sind, sind beispielsweise Alkandiamine mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 8 Kohlenstoffatomen ferner m-Xylylendiamin, bis-(4-Aminophenyl)methan. Es ist auch möglich, Mischungen der genannten Polyamide zu verwenden. Besondere technische Bedeutung haben Polyamid-6, Polyamid-6,6 sowie Polyamide, die aus Hexamethyldiamin und Isophthalsäure sowie Terephthalsäure aufgebaut sind, erlangt.

Als Komponente B enthalten die erfindungsgemäßen Fäden 1 bis 99 Gew.%, insbesondere 80 bis 50 Gew.% eines Umsetzungsprodukts, das man durch Mischen in der Schmelze, z.B. bei einer Temperatur von 250 bis 300 °C, von 99,9 bis 35 Gew.%, insbesondere 50 bis 80 Gew.% eines linearen thermoplastischen Polyamids (Komponente b₁) und 0,1 bis 65 Gew.%, insbesondere 50 bis 20 Gew.% eines modifizierten Polyphenylenethers (Komponente b₂) erhält.

Die als erfindungsgemäße Komponente b₂ verwendeten modifizierten Polyphenylenester werden hergestellt aus folgenden Komponenten durch Mischen in der Schmelze bei einer Temperatur von 250 bis 350 °C:

Als Komponente b_{2,1} 99,0 bis 70 Gew.%, insbesondere 90 bis 99 Gew.%, eines Polyphenylenethers, wobei bis zu 50 Gew.% des Polyphenylenethers durch vinylaromatische Polymere ersetzt sein können.

Bei den Polyphenylenethern handelt es sich um Verbindungen auf Basis von 2 und/oder 6 Stellung zum Sauerstoff substituierten, insbesondere disubstituierten Polyphenylenoxiden, wobei der Ethersauerstoff der einen Einheit an den Benzolkern der benachbarten Einheit gebunden ist. Vorteilhaft sind mindestens 50 Einheiten miteinander

verknüpft. Geeignete Polyphenylenether haben als Substituenten vorzugsweise in 2,6 Stellung zum Sauerstoff Alkylreste mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylreste. Beispielshaft seien genannt Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)oxid, Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylen)oxid, Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-polyphenylen)oxid, Poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylen)oxid, Poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylen)oxid oder Poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-phenylen)oxid.

Vorteilhaft haben die verwendeten Polyphenylenether eine Grenzviskosität von 0,4 - 0,7 dl/g (gemessen in Chloroform bei 30 °C). Besonders bevorzugt sind Polyphenylenether, die mit Styrol mischbar sind.

Die Polyphenylenether können bis zu 50 Gew.%, insbesondere bis zu 20 Gew.%, durch vinylaromatische Polymere ersetzt sein. Geeignete vinylaromatische Polymere sind beispielsweise Polystyrol, Polyalpha-methylstyrol oder Polyvinyltoluol, insbesondere Polystyrol.

Als Komponente $b_{2,2}$ werden 0,1 bis 30 Gew.%, insbesondere 1 bis 10 Gew.%, mindestens einer α,β -ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäure, deren Alkylester, deren Halbester, Halbamide oder Imide und/oder eines (Meth)acrylamids verwendet. Insbesondere sind geeignet Fumarsäure- C_1 - bis C_4 -Alkylester oder der entsprechende Halbester, Fumarsäurehalbimid, Maleinimid oder (Meth)acrylamid. Besonders bevorzugt sind Fumarsäure, C_1 - bis C_4 -Alkylester oder der entsprechende Halbester.

Als weitere Komponente $b_{2,3}$ können 0 bis 29,9 Gew.% einer α,β -ungesättigten aliphatischen Carbonsäure oder deren Ester oder vinylaromatische Monomere mitverwendet werden. Besonders bevorzugt sind Acrylsäure, deren C_1 - bis C_4 -Alkylester ferner Styrol, Alpha-methylstyrol oder Vinyltoluol.

Es versteht sich, daß sich die Prozentzahlen der Komponenten $b_{2,1}$, $b_{2,2}$ und $b_{2,3}$ jeweils auf 100 % ergänzen.

Als Komponente C enthalten die erfindungsgemäßen Fäden gegebenenfalls übliche Zusätze in wirksamen Mengen. Als Zusatzstoffe seien genannt Füllstoffe, Mattierungsmittel, Farbstoffpigmente, Stabilisatoren gegen Abbau durch Einwirkung von Hitze, Luftsauerstoff und Licht.

Bevorzugte Fäden bestehen demnach im wesentlichen aus

A) 50 bis 20 Gew.% eines linearen thermoplastischen Polyamids, insbesondere Polyamid-6 oder Polyamid-6,6

B) 80 bis 50 Gew.% eines Umsetzungsprodukts erhalten durch Mischen Schmelze von

b_1) 50 bis 80 Gew.% eines linearen Polyamids, insbesondere Polyamid-6 oder Polyamid-6,6 und

b_2) 20 bis 50 Gew.% eines modifizierten Polyphenylenethers hergestellt aus

$b_{2,1}$ 90 bis 99 Gew.% Polyphenylenether, der zu 20 Gew.% durch Polystyrol ersetzt sein kann und

$b_{2,2}$ 1 bis 10 Gew.% einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Fumarsäure, dessen Alkylester, dessen Halbester Fumarsäurehalbamid, Maleinimid oder (Meth)acrylamid durch Mischen in der Schmelze bei einer Temperatur von 250 - 350 °C sowie

C gegebenenfalls üblichen Zusätzen in wirksamen Mengen.

Die erfindungsgemäßen Fäden werden vorteilhaft wie folgt hergestellt. Die Komponente b_2 wird durch Mischen und Umsetzen der Komponenten $b_{2,1}$, $b_{2,2}$ und gegebenenfalls $b_{2,3}$ in der Schmelze bei einer Temperatur von 250 bis 350 °C hergestellt, zu Strängen vergossen und granuliert. Das so erhaltene Granulat wird dann in der Schmelze z.B. bei einer Temperatur von 250 bis 350 °C, mit der Polyamidkomponente b_1 umgesetzt, in Stränge gegossen und granuliert. Das so erhaltene Granulat (B) wird dann mit der Komponente A in der Schmelze z.B. bei einer Temperatur von 250 - 350 °C vermischt und aus der Schmelze Fäden z.B. mit einem Durchmesser von 100 bis 10 μ versponnen.

Die Fäden werden vorteilhaft bei erhöhter Temperatur z.B. 50 bis 150 °C verstreckt z.B. auf das 1,5- bis 10-fache, insbesondere das 2- bis 5-fache.

Die erfindungsgemäßen Fäden eignen sich für die Herstellung technischer oder textiler Flächengebilde wie Gewebe, Gewirke aller Art, nichtgewebte Vliese.

Der Gegenstand der Erfindung sei an folgenden Beispielen veranschaulicht.

Beispiel 1

90 Gew.% Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)oxid mit einer relativen Viskosität von 0,59 (gemessen in 1 gew.%er Lösung in Chloroform bei 25 °C), 9 Gew.% Polystyrol (Schmelzflußindex MFI bei 200 °C/50 kg Belastung von 524 g/10 Min) und 1 Gew.% Fumarsäuremonomethylester wurden in einem Zweischnellenextruder in einem ersten Teil unter Verwendung von Knetelementen bei 265 °C aufgeschmolzen und in einem zweiten Teil unter Kneten und Verwendung von Knetelementen bei 265 °C umgesetzt und anschließend in einer Entgasungszone bei 255 °C durch Anlegen von Vakuum entgast. Die mittlere Verweilzeit im Extruder betrug 2,5 Minuten. Die Schmelze wurde in Stränge ge-

gegossen, gekühlt, granuliert und getrocknet. 40 Gew. Teile des so erhaltenen Granulats wurden mit 66 Gew. Teilen Polyamid-6 mit einem Molekulargewicht M_n von 36 000 in einem Zweischnellenextruder bei 280 °C umgesetzt, wobei die Verweilzeit im Extruder 2 Minuten betrug. Die Schmelze wurde in Stränge gegossen, gekühlt, granuliert und das Granulat getrocknet.

50 Teile des so erhaltenen Umsetzungsprodukts (Komponente B) wurden mit 50 Gew. Teilen Polyamid-6 mit einer relativen Lösungsviskosität von 2,63, (gemessen in einer Lösung von 1 g Polymer in 100 ml 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25 °C) bei einer Temperatur von 275 °C in der Schmelze gemischt, granuliert und getrocknet. Das getrocknete Granulat wurde dann in an sich bekannter Weise auf einer Extruderschmelzspinnvorrichtung bei einer Temperatur von 290 °C und einer Abzugsgeschwindigkeit von 800 m/Min versponnen. Die erhaltenen Fäden wurden in an sich bekannter Weise kalt auf das 2,6-fache verstreckt. Die verstreckten Fäden hatten folgende Eigenschaften:

Titer: 111/20 dtex

Reißfestigkeit: 3,6 cN/dtex

Bruchdehnung: 56,5 %

E-Modul: 36000 cN/mm²

Wasseraufnahme: 1,0 % im Normklima

Hitzestabilität: 34 % der Ausgangsfestigkeit nach dreistündigem Erhitzen in Luft bei 190 °C

Lichtstabilität: 40 % Reißfestigkeit, bezogen auf die Ausgangsfestigkeit im Xenotest 450 nach 28 Tagen

Vergleichsbeispiel

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß nur Polyamid-6 (Komponente A) zu Fäden versponnen wurde. Die bei 290 °C versponnenen und kalt auf das 3,5-fache verstreckten Fäden hatten folgende Eigenschaften:

Titer: 75/20 dtex

Reißfestigkeit: 3,5 cN/dtex

Bruchdehnung: 26 %

E-Modul: 29000 cN/mm²

Wasseraufnahme: 1,7 % im Normklima

Hitzestabilität: 23 % gemessen wie in Beispiel 1

Lichtstabilität: 20 % Reißfestigkeit, bezogen auf die Ausgangsfestigkeit beim Xenotest 450 nach 28 Tagen

Beispiel 2

95 Gew. Teile Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyl)-oxid, 3,5 Gew. Teile Polystyrol und 1,5 Gew. Teile Fumarsäuredimethylester wurden analog wie in Beispiel 1 bei 265 °C in der Schmelze umgesetzt,

entgast und granuliert. 40 Teile des so erhaltenen Granulats wurden bei 300 °C in der Schmelze mit 60 Teilen Polyamid-6,6 umgesetzt und wiederum granuliert.

40 Gew. Teile des so erhaltenen Granulats (B) wurden mit 60 Gew. Teilen Polyamid-6,6 mit einer relativen Viskosität von 2,50 bei einer Temperatur von 287 °C in der Schmelze gemischt, granuliert und getrocknet. Das getrocknete Granulat wurde in an sich bekannter Weise bei einer Temperatur von 290 °C und einer Abzugsgeschwindigkeit von 750 m/Min versponnen. Die versponnenen Fäden wurden auf das dreifache bei einer Temperatur von 90 °C (Streckwalze) und 120 °C (Streckplatte) verstreckt. Die verstreckten Fäden hatten folgende Eigenschaften:

Titer: 74/1 dtex

Bruchdehnung: 12 %

E-Modul: 33 cN/dtex

Reißfestigkeit: 3,4 cN/dtex

Vergleichsbeispiel 2

Das in Beispiel 2 verwendete Polyamid-6,6 wurde ohne weitere Zusätze bei einer Temperatur von 290 °C wie in Beispiel 2 zu Fäden versponnen und verstreckt. Die Fäden hatten folgende Eigenschaften:

Titer: 94/1 dtex

Reißfestigkeit: 3,0 cN/dtex

Bruchdehnung: 30 %

E-Modul: 23 cN/dtex

Ansprüche

1. Fäden, enthaltend als wesentliche Komponenten

A) 99 bis 1 Gew. % eines linearen thermoplastischen Polyamids

B) 1 bis 99 Gew. % eines Umsetzungsprodukts erhalten durch Mischen in der Schmelze von
b₁) 99,9 bis 35 Gew. % eines linearen Polyamids und

b₂) 0,1 bis 65 Gew. % eines Polyphenylenethers hergestellt aus

b_{2,1}) 99,0 bis 70 Gew. % eines Polyphenylenethers der bis zu 50 Gew. % durch vinylaromatische Polymere ersetzt sein kann

b_{2,2}) 0,1 bis 30 Gew. % mindestens einer α,β -ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäure, deren Alkylester, Halbesther, Halbamide oder Imide und/oder eines (Meth)acrylamids

b_{2,3}) 0 bis 29,9 Gew. % mindestens einer α,β -ungesättigten aliphatischen Carbonsäure deren Ester oder vinylaromatische Monomere

durch Mischen der Komponenten $b_{2,1}$, $b_{2,2}$ und $b_{2,3}$ in der Schmelze bei einer Temperatur von 250 bis 350 °C, mit der Maßgabe, daß sich die Summe der Gewichtsprocente von $b_{2,1}$, $b_{2,2}$ und $b_{2,3}$ jeweils auf 100 Gew.% ergänzt, und

5

C) gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen.

2. Fäden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wesentliche Komponenten enthalten

10

A) 50 bis 20 Gew.% eines linearen thermoplastischen Polyamids

B) 80 bis 50 Gew.% eines Umsetzungsprodukts erhalten durch Mischen in der Schmelze von b_1) 50 bis 80 Gew.% eines linearen thermoplastischen Polyamids und

15

b_2) 20 bis 50 Gew.% eines modifizierten Polyphenylenethers hergestellt aus

20

$b_{2,1}$ 90 bis 99 Gew.% Polyphenylenether der bis zu 20 Gew.% durch Polystyrol ersetzt sein kann und $b_{2,2}$ 1 bis 10 Gew.% mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Fumarsäure deren Alkylester, Halbester, Halbamid, Maleinimid und/oder (Meth)acrylamid

25

durch Mischen der Komponenten $b_{2,1}$ und $b_{2,2}$ in der Schmelze bei einer Temperatur von 250 bis 350 °C

C) gegebenenfalls üblichen Zusätzen in wirksamen Mengen.

30

3. Fäden nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponenten A und b_1 Polyamid-6 oder Polyamid-6-6 verwendet.

35

4. Fäden nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponenten $b_{2,1}$ Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether verwendet.

40

5. Fäden nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponenten $b_{2,2}$ Fumarsäure- C_1 - bis C_4 -Alkylester oder dessen Halbester verwendet.

45

50

55

5