



EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift :
13.01.93 Patentblatt 93/02

Int. Cl.⁵ : **D01F 6/04, D01D 5/04**

Anmeldenummer : **90112905.6**

Anmeldetag : **06.07.90**

Verfahren zur Herstellung von Polyäthylenfäden durch Schnellspinnen von ultrahochmolekularem Polyäthylen.

Priorität : **13.07.89 DE 3923139**

Veröffentlichungstag der Anmeldung :
16.01.91 Patentblatt 91/03

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
13.01.93 Patentblatt 93/02

Benannte Vertragsstaaten :
DE GB NL

Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 064 167
US-A- 4 015 924

Entgegenhaltungen :
POLYMER BULLETIN, Band 23, Nr. 3, März 1990, Seiten 353-359, Springer-Verlag, Berlin, DE; A.J. PENNINGS et al.: "Further studies on the high-speed gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene"
POLYMER BULLETIN, Band 16, Nr. 2/3, August/September 1986, Seiten 167-174, Springer-Verlag, Heidelberg, DE; A.J. PENNINGS et al.: "High-speed gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene"

Patentinhaber : **Akzo N.V.**
Postbus 9300 Velperweg 76
NL-6800 SB Arnhem (NL)

Erfinder : **Pennings, Albert J., Prof. Dr.**
Ettenlaan 3
NL-9331 BE Norg (NL)
Erfinder : **Roukema, Mees**
Radijsstraat 57
NL-9741 BL Groningen (NL)

Vertreter : **Fett, Günter**
Akzo Patente GmbH Kasinostrasse 19 - 23
W-5600 Wuppertal 1 (DE)

EP 0 407 901 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyäthylenfäden durch Schnellspinnen von Lösungen von ultra-hochmolekularem Polyäthylen, welche auf Grund ihrer guten Festigkeiten und ihrem hohen Modul, z.B. für den Einsatz als technische Garne, für die Kunststoffverstärkung ganz allgemein u.a.m. geeignet sind.

Es ist bekannt, Fäden und technische Garne aus einer ganzen Reihe von Polymeren wie regenerierter Cellulose, Polyester, Polyamiden u.dgl. herzustellen. Bei all diesen Verfahren bemüht man sich, Fäden mit hohen Festigkeiten, hohen Modulen, insbesondere hohen Anfangsmodulen und möglichst geringer Bruchdehnung zu erhalten; außerdem ist man bestrebt, mit möglichst hohen Produktionsgeschwindigkeiten und nach möglichst einfachen Verfahrensweisen zu arbeiten.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, derartige Garne aus Polyäthylen herzustellen. Polyäthylen weist auf Grund seiner chemischen Struktur eine Reihe von Vorteilen auf z.B. gegenüber Polymeren, wie sie durch Polykondensation gewonnen werden. So besteht z.B. nicht die Gefahr einer Hydrolyse, die bei den Esterbindungen oder Amidbindungen von Polyestern und Polyamiden häufig beobachtet wird.

Auch ist Polyäthylen als synthetisches, in praktisch beliebiger Menge herstellbares Material weniger anfällig gegenüber den Schwankungen von Angebot und Nachfrage, wie es bei Zellstoff der Fall ist, ganz abgesehen davon, daß durch die Dezimierung der Wälder die Rohstoffgrundlage für Zellstoff immer mehr in Gefahr gerät.

Am einfachsten ist es, Polyäthylenfäden nach dem Schmelzspinnprozeß herzustellen. Dem Schmelzspinnen von Polyäthylen sind jedoch Grenzen gesetzt, weil mit höheren Molekulargewichten, welche für hohe Festigkeiten und Module von Wichtigkeit sind, die Viskosität der Schmelze so stark zunimmt, daß es zu Schwierigkeiten beim Spinnen kommt. Die Spinn temperatur läßt sich nicht beliebig erhöhen, da bei Temperaturen ab etwa 240°C eine Zersetzung des Polyäthylens zu befürchten ist. Mit höheren Molekulargewichten nimmt auch die Elastizität der Polymerschmelzen zu, was insbesondere bei höheren Extrusionsgeschwindigkeiten zu Problemen führt.

Man hat sich auch bemüht, diese Schwierigkeiten zu umgehen, indem man Lösungen von Polyäthylen zu Fäden verspinnt. Aber auch bei diesen Verfahren treten ähnliche Schwierigkeiten auf, da auch bei Lösungen die Viskosität und die Elastizität mit steigendem Molekulargewicht des gelösten Polymers erheblich ansteigt.

In der niederländischen Offenlegungsschrift 79/04990 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyäthylenfäden mit hoher Festigkeit und einem hohen Modul beschrieben, bei welchem man, wie insbesondere den Beispielen zu entnehmen ist, mit Lösungen verhältnismäßig niedriger Konzentration arbeitet. Um zufriedenstellende mechanische Eigenschaften zu erhalten, ist es notwendig, die Fäden nach dem Spinnen, Aufwickeln und Extrahieren in der Hitze zu verstrecken, wodurch die Produktivität des Verfahrens gemindert wird.

Pennings und Mitarbeiter beschreiben in "Polymer Bulletin" 16, 167-174 (1986), wie man ultrahochmolekulares Polyäthylen unter verschiedenen Bedingungen verspinnen kann. Damit die Polyäthylenfäden brauchbare mechanische Eigenschaften aufweisen, müssen die Fäden, ebenso wie bei dem in der NL-OS 79/04990 beschriebenen Verfahren, verstreckt werden, wobei die Fäden ebenfalls vor dem Verstrecken extrahiert werden.

Obwohl bereits eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Polyäthylenfäden durch Verspinnen von ultra-hochmolekularem Polyäthylen bekannt sind, besteht noch ein Bedürfnis nach verbesserten Verfahren, welche insbesondere eine erhöhte Produktivität gewährleisten und bei denen es nicht erforderlich ist, nach dem Spinnen und Aufwickeln eine Verstreckung anzuschließen, um brauchbare mechanische Eigenschaften zu erhalten.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zum Schnellspinnen von ultra-hochmolekularem Polyäthylen zur Verfügung zu stellen, das eine hohe Produktivität zuläßt, das ohne Verstreckung der gesponnenen Fäden arbeitet und das auf einfache Weise Polyäthylenfäden liefert, die gute mechanische Eigenschaften, insbesondere hohe Festigkeiten und einen hohen Modul aufweisen und die für den Einsatz als technische Garne, als Verstärkungsmaterial für Kunststoff etc. geeignet sind.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyäthylenfäden durch Schnellspinnen von Lösungen von ultra-hochmolekularem Polyäthylen gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man aus Polyäthylen mit einem Molekulargewicht $\bar{M}_w \geq 1 \times 10^6$ und einem Lösungsmittel eine etwa 1 bis 6 Gew.-%ige Lösung herstellt und die Lösung bei einer Extrusionstemperatur $T_E = 180 - 250^\circ\text{C}$ und einer Extrusionsgeschwindigkeit $V_E = 5$ bis 150 m/min durch Spinn düsen mit Düsenöffnungen, deren Querschnitt zur Düsenaustrittsfläche hin kleiner wird, in einen Spinn schacht extrudiert, der unterhalb der Düsenaustrittsfläche mittels einer Heizvorrichtung auf einer Temperatur von 100 bis 250°C gehalten wird, man die Fäden unterhalb der Heizzone mit einem Gas anbläst, die Fäden mit einer Geschwindigkeit $V_w \geq 500$ m/min abzieht und ohne weitere Verstreckung von dem Lösungsmittel befreit.

Vorzugsweise ist das Molekulargewicht $\overline{M}_w \geq 3,5 \cdot 10^6$.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die molekulare Uneinheitlichkeit des Polymers, ausgedrückt als

$$U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \leq 5$$

vorzugsweise ≤ 3 .

Vorzugsweise wird die Temperatur unterhalb des Düsenaustrittsfläche auf 150 - 190°C eingestellt. Es ist vorteilhaft, mit einer Abzugsgeschwindigkeit von mindestens 1000 m/min zu arbeiten. Sehr vorteilhaft sind Abzugsgeschwindigkeiten von 1500 bis 4000 m/min.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Spinnndüsen mit Düsenöffnungen eingesetzt, deren Querschnitt in Extrusionsrichtung kleiner wird. So lassen sich Spinnndüsen mit Düsenöffnungen verwenden, deren Querschnittsverlauf man mit den Bezeichnungen trompetenförmig oder trichterförmig oder pseudo-hyperbolisch nennen kann. Eine solche günstige pseudo-hyperbolische Querschnittsform wird in der Figur wiedergegeben.

Unter pseudo-hyperbolische Querschnittsform soll im Verlauf verstanden werden, der einem hyperbolischen Verlauf angenähert ist, aber mehr oder weniger große Abweichungen sowohl am Anfang als auch am Ende aufweisen kann.

Vorzugsweise wird zur Herstellung der Lösungen ein solches Lösungsmittel verwendet, so daß die Lösung bei der Extrusionstemperatur eine Viskosität von 1 bis 100 Pa.s aufweist. Hierbei ist Paraffinöl besonders geeignet. Die Viskosität wird bei einem Geschwindigkeitsgefälle $D = 1s^{-1}$ gemessen.

Bei der Herstellung der Lösungen wird ein möglichst lineares Polyäthylen eingesetzt, was nicht ausschließt, daß auch in geringem Maße Verzweigungen vorhanden sein können. Vorzugsweise ist das verwendete Polymer ein Polyäthylen, das durch Polymerisation bei niedrigem Druck erhalten wird. Es ist im Handel erhältlich und wird vielfach als HDPE bezeichnet (high density polyethylene).

Es ist besonders vorteilhaft, als Polymer ein Polyäthylen einzusetzen, das völlig oder weitgehend als ein Homopolymer vorliegt. In bestimmten Fällen ist es jedoch auch möglich, ein Copolymer zu verwenden, z.B. ein Copolymer, das bis zu etwa 5 Gew.% aus anderen Monomeren als Äthylen wie Propylen oder Butylen aufgebaut ist. Selbstverständlich können auch Copolymere eingesetzt werden, die mehr oder weniger von dem oder den anderen Monomeren enthalten.

Das zur Herstellung der Polyäthylenfäden gemäß der Erfindung eingesetzte Polyäthylen gehört zu den Polyäthylensorten, die man allgemein als ultrahochmolekulares Polyäthylen bezeichnet. Darunter sind Polyäthylene zu verstehen, die ein Molekulargewicht $\overline{M}_w$ von mindestens 1 Million besitzen, wobei unter $\overline{M}_w$ das Gewichtsmittel zu verstehen ist, das z.B. nach der GPC-Methode bestimmt werden kann. $\overline{M}_n$ ist das Zahlenmittel, das z.B. nach osmotischen Methoden ermittelt werden kann.

Wenn es auch möglich ist, im Rahmen der Erfindung Polyäthylene mit einer üblichen Molekulargewichtsverteilung einzusetzen, die mehr oder weniger breit sein kann, und z.B. eine Uneinheitlichkeit von beispielsweise 20 aufweisen, so ist es doch vorteilhaft, ein Polyäthylen zu verwenden, das eine möglichst enge Molekulargewichtsverteilung besitzt, dessen Werte für die Uneinheitlichkeit also möglichst niedrig liegen. Die Uneinheitlichkeit, welche definiert ist durch das Verhältnis des Gewichtsmittel des Molekulargewichts zum Zahlenmittel des Molekulargewichts

$$U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

soll vorzugsweise ≤ 5 insbesondere ≤ 3 sein.

Die Uneinheitlichkeit des eingesetzten Polymerisats kann durch die Art und Weise der Herstellung gesteuert werden; selbstverständlich ist es auch möglich, von einem Polyäthylen mit sehr breiter Molekulargewichtsverteilung durch Fraktionierung zu einem Polymerisat mit enger Molekulargewichtsverteilung zu gelangen.

Als Lösungsmittel werden solche Verbindungen verwendet, die bei der Extrusionstemperatur, die zwischen 180 und 250°C, ggf. zwischen 180 und 230°C liegt, noch genügend viskos sind, d.h. eine Viskosität von vorzugsweise mindestens 3-10 Pa.s, gemessen bei $D = 1s^{-1}$, besitzen.

Das System Polyäthylen-Lösungsmittel soll so gewählt werden, daß die Lösung durch Abkühlen auf Temperaturen unterhalb der Extrusionstemperatur ein Gel bildet.

Vorzugsweise soll die Gelbildungstemperatur bei 130°C oder niedriger liegen. Sie kann auch unter 70°C liegen.

Die erwähnten Spinnlösungen sind elastisch. Das Lösen des Polyäthylens im Lösungsmittel findet vorzugsweise bei Temperaturen statt, die der Extrusionstemperatur entsprechen. Es ist vorteilhaft, wenn das Lösen unter einer inerten Atmosphäre, z.B. unter Stickstoff stattfindet.

Der Lösung kann ein Stabilisierungsmittel beigegeben werden.

Besonders geeignet als Lösungsmittel sind Paraffinöle. Weiter können verwendet werden Kohlenwasserstoffe wie Cyclooctan, Paraxylol, Decalin oder Petroläther.

Im Rahmen der Erfindung können Lösungen mit Konzentrationen von etwa 1 bis 6 Gew.-% eingesetzt werden, vorzugsweise solche mit Konzentrationen von 1 - 3 % Gew.-%.

5 Am vorteilhaftesten sind jedoch Konzentrationen von etwa 1 bis 2 Gew.-%.

Unter Extrusionsgeschwindigkeit ist zu verstehen die Menge an Spinnflüssigkeit, welche in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit der Düsenaustrittsöffnungen die Düse verläßt. Sie wird angegeben in $\text{m}^3/\text{m}^2 \times \text{min}$ bzw. m/min .

10 Unter Abzugsgeschwindigkeit ist die lineare Geschwindigkeit angegeben, in m/min , mit welcher die Fäden am unteren Ende des Spinnachs abgezogen werden. Da die Fäden nach dem Abziehen einer weiteren Verstreckung nicht mehr zugeführt werden, entspricht diese Abzugsgeschwindigkeit im allgemeinen der Aufwickelgeschwindigkeit.

Die erreichbaren Abzugsgeschwindigkeiten hängen von der gewählten Konzentration ab. Im allgemeinen kann gesagt werden, daß die maximale Abzugsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration des Polyäthylens abnimmt. Jedoch kann es möglich sein, daß es im unteren Konzentrationsbereich zu Schwierigkeiten beim Spinnen kommt; diese können dadurch behoben werden, daß man die Extrusionsgeschwindigkeit erniedrigt. Die geeignetsten Kombinationen von Extrusionsgeschwindigkeit, Abzugsgeschwindigkeit und Konzentration der Lösung, können durch wenige Versuche ermittelt werden.

20 Ganz allgemein kann noch gesagt werden, daß die maximal erreichbare Extrusionsgeschwindigkeit mit der steigenden Konzentration des Polymeren abnimmt.

Als Vorrichtung, mit welcher der Spinnschacht unterhalb der Spinn Düse auf die erforderliche Temperatur gebracht wird, können z.B. einfache ringförmige Heizvorrichtungen verwendet werden. Die Länge der Heizzone kann je nach Größe der verwendeten Spinnapparatur zwischen wenigen Zentimetern, z.B. 4 cm bis zu 200 cm betragen.

25 Unterhalb der Heizzone werden die Fäden mit einem Gas angeblasen, um die Temperatur herabzusetzen. Es ist vorteilhaft, wenn man durch das Anblasen der Fäden einen gradientenartigen oder abgestuften Temperaturverlauf einstellt, so daß nach der Heizzone, in der z.B. eine Temperatur von 160°C herrscht, zunächst eine Zone vorhanden ist, in der die Temperatur nur um z.B. 10°C fällt, z.B. auf etwa 150°C , der sich sodann eine nächste Zone anschließt, innerhalb derer die Temperatur auf beispielsweise 110°C fällt, der sich dann eine Zone anschließt, in der durch Verwenden von Gas, das Zimmertemperatur besitzt, eine Abkühlung auf Temperaturen von unter 50°C stattfindet, so daß die Fäden genügend abgekühlt sind, wenn sie auf das Abzugsorgan gelangen. Temperaturabstufungen können zunächst auch mit Hilfe einer oder mehrerer Heizvorrichtungen erfolgen, mit denen sich Temperaturabstufungen oder Temperaturgradienten einstellen lassen.

30 Von großer Bedeutung für das erfindungsgemäße Verfahren ist der Querschnittsverlauf der Spinnöffnungen. Es ist unbedingt erforderlich, daß die Spinnöffnungen auf der Seite, an der die Spinnmasse in die Düsenöffnungen eintritt, eine erweiterte Öffnung aufweisen, d.h. daß der Querschnitt der Düsenöffnungen zur Austrittsseite kleiner wird. Sehr geeignet sind Düsenöffnungen, die einen pseudo-hyperbolischen Verlauf aufweisen. Unter pseudo-hyperbolisch ist ein Verlauf zu verstehen, der einem hyperbolischen Verlauf angenähert ist und Abweichungen von einem exakt hyperbolischen Verlauf sowohl im stärker gekrümmten als auch im mehr linearen Bereich aufweisen kann. Die Figur zeigt schematisch eine derartige Gestaltung.

40 Es können jedoch auch Düsen mit Düsenöffnungen verwendet werden, die zunächst einen trichterförmigen Öffnungsteil aufweisen, der trompetenförmig oder aber auch kegelförmig sein kann, der dann entweder abrupt oder nach einem Übergang in einen kegelförmigen Verlauf übergeht, bei dem der Kegel einen spitzeren Öffnungswinkel aufweist als der Kegel bzw. die Parabel des Einlaßteiles. Es ist möglich, den letzten Teil der Düsenöffnung mit gleichbleibendem Querschnitt zu gestalten.

45 Es war besonders überraschend, daß es möglich ist, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ultrahochmolekulares Polyäthylen zu Fäden mit guten mechanischen Eigenschaften wie hohem Modul und hoher Bruchfestigkeit zu verarbeiten. Besonders vorteilhaft zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber bekannten Verfahren dadurch aus, daß es ein sogenanntes Einstufenverfahren ist, d.h., daß es ohne die bisher erforderliche Nachverstreckung arbeitet. Dadurch ist das Verfahren besonders wirtschaftlich und erlaubt hohe Produktionsgeschwindigkeiten.

50 Es war ferner besonders überraschend, daß das erfindungsgemäße Verfahren ein Spinnen von hochmolekularem Polyäthylen gestattet, ohne daß es zu den so befürchteten Spinnabbrüchen kommt, die gerade bei dem Verspinnen von hochmolekularem Polyäthylen in Form von elastischen Schmelzen oder Lösungen bei den bisher bekannten Verfahren zu verzeichnen sind. So wird die Zahl der Schmelzeabrisse, welche bei den bekannten Verfahren häufig Vorgängen zugeschrieben werden, die bereits innerhalb der Spinn Düse stattfinden, erheblich reduziert bzw. völlig vermieden.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt Abzugsgeschwindigkeiten bis in die Größenordnung von 4000

m/min und darüber.

Die erhaltenen Fäden weisen derart gute mechanische Eigenschaften auf, daß eine Nachverstreckung nicht mehr erforderlich ist und bisweilen auch so ohne weiteres nicht mehr möglich ist.

Aufgrund ihrer Eigenschaften sind die Fäden, die auch zu Stapelfasern geschnitten werden können, besonders geeignet für den Einsatz als technische Garne. Sie lassen sich sehr gut zu Schutzbekleidung z.B. kugelsicheren Westen u.dgl., Tauen, Fallschirmen etc. verarbeiten.

Sehr geeignet sind die Fäden, insbesondere als Stapelfasern bei der Verstärkung von Kunststoff.

Obwohl die Vorgänge, die sich beim erfindungsgemäßen Verfahren innerhalb der Düse und im Spinn-schacht abspielen, nicht im einzelnen aufgeklärt sind, wird vermutet, daß durch das erfindungsgemäße Ver-fahren ein besonders vorteilhafter molekularer Aufbau, d.h. eine besonders günstige molekulare Struktur im Faden entsteht. Es ist anzunehmen, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ausreichend genügend längs-ausgerichtete Molekülketten entstehen, die gleichzeitig als Bindeketten fungieren und daß die längsgerichteten Moleküle und die lamellenförmig angeordneten Bereiche in einem günstigen Verhältnis zueinander stehen und daß Fehler aufgrund von Kettenfaltungen (chain fold defects) nur in untergeordnetem Maße vorliegen.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert:

Vergleichsbeispiel 1

Es wird eine 1,5 gew.-%ige Lösung eines ultrahochmolekularen Polyäthylens auf folgende Weise herge-stellt: 48,7 g eines Polymers mit einer Intrinsicviskosität von 33,38 dl/g, gemessen bei 135°C in Decalin, einem $M_w = 5,5 \cdot 10^6$ kg/kmol und $M_n = 2,5 \cdot 10^6$ kg/kmol werden zu 3 200 g Paraffinöl und 16,2 g des Antioxidans 2,6-Di-t-butyl-4-methyl-kresol gegeben und bei einer Temperatur von 120°C in einem 5 Liter-Kessel gerührt. Die Mischung wird homogenisiert durch Rühren, wobei sie auf 150°C erwärmt wird. Der Rührer wird abgestellt, sobald das Polyäthylen vollkommen gelöst ist und der sogenannte Weißenberg-Effekt auftritt. Sodann wird die Temperatur 48 Stunden bei 150°C gehalten. Die Lösung wird abgekühlt auf Raumtemperatur, bei etwa 130°C bildet sich ein Gel. Das Gel wird einer Spinnvorrichtung mit Spinnöffnungen zugeführt, die eine trompetenför-mige Querschnittsform aufweisen, wie in der Figur dargestellt. Die Ausgangsöffnungen der Düsenöffnungen haben einen Durchmesser von 0,5 mm. Die Lösung wird bei 220°C mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min ex-trudiert, die Fäden werden in Luft abgeschreckt und mit gleicher Geschwindigkeit aufgewickelt. Nach dem Ex-trahieren des Paraffinöls kann die so erhaltene Faser bis zu einem Verhältnis von 200 bei einer Temperatur von 148°C verstreckt werden, wobei Fasern mit einer Festigkeit von 7,0 GPa entstehen.

Vergleichsbeispiel 2

Die in Beispiel 1 beschriebene Lösung wird in gleicher Weise verarbeitet, es wird lediglich mit einer Extrusionsgeschwindigkeit von 100 m/min und einer Aufwicklungsgeschwindigkeit von 500 m/min gearbeitet. Die so erhaltene Faser kann nicht mehr heiß-verstreckt werden; die Festigkeit nach der Extraktion des Paraffinöls mit n-Hexan war 0,3 GPa.

Beispiel 3

Eine Lösung entsprechend Beispiel 1 wird mit einer Extrusionsgeschwindigkeit von 100 m/min verspon-nen, wobei jedoch mittels eines zylindrischen Ofens eine Strecke von 20,5 cm unterhalb der Austrittsfläche der Spinn-düse auf eine Temperatur von 160°C gehalten wird. Die Fäden werden mit einer Geschwindigkeit von 4 000 m/min abgezogen. Diese Fäden können nicht mehr heiß-verstreckt werden, weisen jedoch nach Extrak-tion des Paraffinöls folgende Eigenschaften auf:

Festigkeit 2,3 GPa

Young Modulus 36 GPa

Bruchdehnung 8%

Beispiel 4

Eine Spinnlösung wird wie in Beispiel 3 angegeben, verarbeitet, wobei jedoch mit einer Extrusionstempe-ratur von 190°C und einer Aufwickelgeschwindigkeit von 2 000 m/min gearbeitet wird. Die Festigkeit der ex-trahierten Fasern beträgt 1,7 GPa.

Beispiel 5

Wie in Beispiel 3 wird eine Spinnlösung verarbeitet, jedoch mit einer Extrusionsgeschwindigkeit von 10 m/min und einer Aufwickelgeschwindigkeit von 2 000 m/min. Die Festigkeit der extrahierten Faser beträgt 1,9 GPa.

Beispiel 6

Die Spinnlösung wird entsprechend Beispiel 3 verarbeitet, jedoch mit einer Extrusionsgeschwindigkeit von 5 m/min unter Verwendung einer Spinndüse mit Spinnöffnungen, die einen Durchmesser an der Austrittsstelle von 1 mm aufweisen. In Abweichung zu den Beispielen 1 bis 4, bei denen ein Spinnschacht von 0,5 m Länge verwendet wurde, wird hier mit einem Spinnschacht von 4 m Länge gearbeitet. Diese Länge war erforderlich, um die extrudierten Fäden genügend abkühlen zu können, bevor sie aufgewickelt werden. Die Aufwickelgeschwindigkeit beträgt 2 000 m/min. Die Fäden weisen nach Extraktion eine Festigkeit von 1,4 GPa auf.

Beispiel 7

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine 3%ige Spinnlösung aus einem Polyäthylen hergestellt, das ein $M_w = 4 \cdot 10^6$ und ein $M_n = 2 \cdot 10^5$ aufweist. Es wird mit einer Extrusionstemperatur von 190°C und einer Abzugsgeschwindigkeit von 3 000 m/min gearbeitet. Die Festigkeit der extrahierten Faser beträgt 0,8 GPa.

Beispiel 8

Mit einer Spinnlösung entsprechend Beispiel 7 wird bei einer Extrusionstemperatur von 220°C gearbeitet und mit einer Aufwickelgeschwindigkeit von 4 000 m/min. Die Festigkeit der extrahierten Fäden beträgt 0,8 GPa.

Beispiel 9

Eine Spinnlösung entsprechend Beispiel 7, jedoch mit einer Konzentration von 5 Gew.-% wird bei einer Temperatur von 220°C extrudiert, die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 3 500 m/min. Die Festigkeit der extrahierten Faser ist 0,6 GPa.

Beispiel 10

Es wird analog Beispiel 1 eine Spinnlösung hergestellt, jedoch unter Verwendung von Dekalin als Lösungsmittel. Die Spinnmasse wird bei einer Extrusionstemperatur von 180°C mit einer Spinn Geschwindigkeit von 100 m/min extrudiert und mit 1 000 m/min aufgewickelt. Die Festigkeit der extrahierten Faser beträgt 0,9 GPa.

Die Beispiele zeigen, daß bei einem Arbeiten ohne den erfindungsgemäßen Einsatz einer Heizvorrichtung unterhalb der Spinndüse brauchbare Festigkeiten nur durch ein Nachverstrecken in der Wärme erreicht werden. Dabei muß jedoch mit sehr niedrigen Extrusionsgeschwindigkeiten gearbeitet werden. Wird mit höheren Extrusionsgeschwindigkeiten gearbeitet, ist ein Nachverstrecken nicht mehr möglich und die Festigkeiten sind so niedrig, daß die Fäden für die meisten Einsatzzwecke unbrauchbar sind.

Die Beispiele 3 bis 10 gemäß der Erfindung hingegen zeigen, daß in einem Einstufenverfahren gearbeitet werden kann, ohne daß eine Nachverstreckung nötig ist, und man auf diese Weise Festigkeiten erhält, die das Doppelte oder ein Mehrfaches der Festigkeit betragen, verglichen mit der Arbeitsweise von Beispiel 2.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Polyäthylenfäden durch Schnellspinnen von Lösungen von ultra-hochmolekularem Polyäthylen, dadurch gekennzeichnet, daß man aus Polyäthylen mit einem Molekulargewicht $\overline{M}_w \geq 1 \times 10^6$ und einem Lösungsmittel eine etwa 1 bis 6 Gew.%ige Lösung herstellt und die Lösung bei einer Extrusionstemperatur $T_E = 180 - 250^\circ\text{C}$ und einer Extrusionsgeschwindigkeit $V_E = 5$ bis 150 m/min durch Spinndüsen mit Düsenöffnungen, und deren Querschnitt zur Düsenaustrittsfläche kleiner wird, in einen Spinnschacht extrudiert, der unterhalb der Düsenaustrittsfläche mittels einer Heizvorrichtung auf einer Temperatur von 100 bis 250°C gehalten wird, man die Fäden unterhalb der Heizzone mit einem Gas

anbläst, die Fäden mit einer Geschwindigkeit $V_w \geq 500$ m/min abzieht und ohne weitere Verstreckung von dem Lösungsmittel befreit.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyäthylen mit einem Molekulargewicht $\overline{M}_w \geq 3,5 \times 10^6$ verwendet.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyäthylen mit einer molekularen Uneinheitlichkeit

$$U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \leq 5$$
 verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß $U \leq 3$ ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mittels der Heizvorrichtung eine Temperatur von 150 - 190°C unterhalb der Düsenaustrittsfläche eingestellt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Geschwindigkeit $V_w \geq 1000$ m/min abzieht.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Geschwindigkeit $V_w = 1500 - 4000$ m/min abzieht.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Lösungsmittel verwendet, daß die Lösung bei der Extrusionstemperatur eine Viskosität von 1 bis 100 Pa.s aufweist, gemessen bei einem Geschwindigkeitsgefälle $D = 1 \text{ s}^{-1}$.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Paraffinöl verwendet.

Claims

1. A process for producing polyethylene filaments by high-speed spinning of solutions of ultra-high-molecular polyethylene, characterized in that an approximately 1 to 6 wt% solution is produced from polyethylene of molecular weight $\overline{M}_w \geq 1 \times 10^6$ and a solvent, the solution is extruded at an extrusion temperature $T_E = 180-250$ °C and an extrusion rate $V_E = 5$ to 150 m/min through spinnerets, with spinneret holes whose cross-section diminishes towards the orifice plane, into a spinning shaft that below the orifice plane is maintained at a temperature of 100-250 °C by means of a heating device, the filaments are blown on below the heating zone with a gas, and the filaments are drawn off at a rate $V_w \geq 500$ m/min and freed from the solvent without further stretching.
2. A process according to claim 1, characterized in that a polyethylene of molecular weight $\overline{M}_w \geq 3.5 \times 10^6$ is used.
3. A process according to one of claims 1 or 2, characterized in that a polyethylene with a molecular non-uniformity

$$U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \leq 5$$
 is used.
4. A process according to claim 3, characterized in that $U \leq 3$.
5. A process according to one of claims 1 to 4, characterized in that a temperature of 150-190 °C is established below the orifice plane by means of the heating device.
6. A process according to one of claims 1 to 5, characterized in that the drawing-off rate is $V_w \geq 1000$ m/min.
7. A process according to claim 6 characterized, in that the drawing-off rate is $V_w = 1500-4000$ m/min.
8. A process according to one of claims 1 to 7, characterized in that solvents are used such that the solution

has a viscosity at the extrusion temperature of 1 to 100 Pa.s, measured at a shear rate of $D = 1 \text{ s}^{-1}$.

9. A process according to claim 8, characterized in that paraffin oil is used as solvent.

5

Revendications

1. Procédé de fabrication de fils de polyéthylène par filage rapide de solutions de polyéthylène de masse moléculaire ultra-haute, caractérisé en ce que l'on prépare, à partir d'un solvant et d'un polyéthylène dont la masse moléculaire moyenne en poids M_p est supérieure ou égale à 1.10^6 , une solution à environ 1-6 % en poids, on extrude cette solution, à une température d'extrusion valant de 180 à 250°C et à une vitesse d'extrusion de 5 à 150 m/min, à travers une filière de filage présentant des ouvertures dont la section diminue en direction de la sortie de filière, dans une cuve de filage placée au-dessous de la sortie de la filière et chauffée à une température de 100 à 250°C, on souffle un gaz sur les fils au-dessous de la zone de chauffage, on tire les fils à une vitesse V_t supérieure ou égale à 500 m/min et on les débarrasse du solvant sans les étirer davantage.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un polyéthylène dont la masse moléculaire M_p est supérieure ou égale à $3,5.10^6$.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on utilise un polyéthylène dont l'indice de polymolécularité I ($I = M_p/M_n$) est inférieur ou égal à 5.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que I est inférieur ou égal à 3.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on établit au-dessous de la sortie de filière, au moyen d'un dispositif de chauffage, une température de 150 à 190°C.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on tire les fils à une vitesse V_t supérieure à 1000 m/min.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on tire les fils à une vitesse V_t valant de 1500 à 4000 m/min.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on utilise un solvant tel que la solution présente, à la température d'extrusion, une viscosité, mesurée pour un gradient de vitesse D égal à 1 s^{-1} , valant de 1 à 100 Pa.s.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on utilise de l'huile de paraffine comme solvant.

40

45

50

55

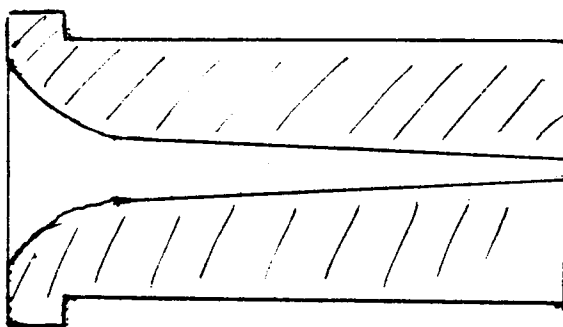


Fig.