



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **90123383.3**

⑤① Int. Cl.⁵: **D01F 6/90, D01F 6/92**

⑱ Anmeldetag: **06.12.90**

⑳ Priorität: **30.01.90 DE 4002607**

⑦① Anmelder: **BAYER AG**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.08.91 Patentblatt 91/32

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

⑦② Erfinder: **Heinz, Hans-Detlef, Dr.**
Breslauerstrasse 31

W-4150 Krefeld 11(DE)

Erfinder: **Korte, Siegfried, Dr.**

Engstenberger Höhe 3

W-5068 Odenthal(DE)

Erfinder: **Meyer, Rolf-Volker, Dr.**

Buchheimerstrasse 23

W-4150 Krefeld(DE)

Erfinder: **Gelhaar, Hans-Georg, Dr.**

Wupperstrasse 1

W-4047 Dormagen 1(DE)

⑤④ **Polyamid- bzw. Polyesterfasern mit verbesserten Eigenschaften.**

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung sind Polyamid- bzw. Polyesterfasern mit verbesserten Eigenschaften, erhalten durch Zusatz von Polyarylsulfiden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 5 Gew.-%, und anschließende Schmelzverspinnung und übliche Fasernachbehandlung.

EP 0 439 733 A2

POLYAMID- BZW. POLYESTERFASERN MIT VERBESSERTEN EIGENSCHAFTEN

Gegenstand der Erfindung sind Polyamid- bzw. Polyesterfasern mit verbesserten Eigenschaften, erhalten durch Zusatz von Polyarylsulfiden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 5 Gew.-% und anschließende Schmelzverspinnung und übliche Fasernachbehandlung.

Die Verwendung thermoplastischer Polyamide (z.B. PA-6 und -66) und Polyester (z.B. Polyethylenterephthalat) zur Herstellung von Fasern ist bekannt (siehe z.B. Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, 2nd Edition, Wiley Interscience, John Wiley and Sons, New York).

Die Fasern weisen im allgemeinen die bekannten guten Eigenschaften auf, wie hohe Zugfestigkeit/Reißfestigkeit, Bruchdehnung, Tragekomfort und gutes Aussehen.

Ihre Anwendungen finden sie beispielsweise im Textilbereich, als Teppichgarn, Reifencord, Angelschnüre und in anderen Bereichen.

Für verschiedenste Anwendungen wäre es nun sinnvoll, ihre an und für sich schon guten Eigenschaften noch weiter zu verbessern, insbesondere die Festigkeiten.

Überraschend wurde nun gefunden, daß durch Mitverwendung bestimmter Polymerer in geringen Mengen die Verstreckbarkeit und die Festigkeit von Polyamid- bzw. Polyesterfasern deutlich verbessert werden kann, wobei noch weitere Eigenschaften wie Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit erhöht sein können.

Gegenstand der Erfindung sind daher verstreckte Fasern aus Polymermischungen, enthaltend

1) mindestens 90 Gew.-% üblicherweise verwendeter aliphatischer Polyamide bzw. Polyalkylenterephthalate und

2) 0,1 bis 10 Gew.-% Polymerer mit dem überwiegenden Baustein (I)



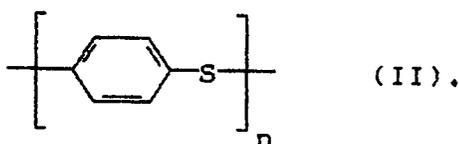
wobei

Ar einen gegebenenfalls substituierten Arylenrest bedeutet,

sowie gegebenenfalls

3) bis 30 Gew.-%, bezogen auf 1) + 2), üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe.

Die Polymeren 2) sind Arylsulfidhomo- und -copolymere. Bevorzugt ist das Poly-p-phenylsulfid (PPS) (II).



Insbesondere werden solche Polyarylsulfide 2) eingesetzt, die ohne nachträglichen oxidativen Molekulargewichtsaufbau, sondern in einem Schritt in Lösung direkt zu hohen Molekulargewichten kondensiert wurden. Verfahren zu ihrer Herstellung sind bekannt, siehe z.B. EP 0 171 021.

Entsprechende Polyarylsulfide sind beispielsweise unter den Handelsnamen Tedur® und Fortron® kommerziell erhältlich.

Geeignet sind Polymere 2) mit Schmelzviskositäten (bei 320 °C und 100 s⁻¹) von ca. 5 bis 500 Pa.s. Insbesondere soll die Schmelzviskosität 10 bis 200 Pa.s betragen.

Als Polyamid 1) sind die üblicherweise zur Herstellung von Fasern durch Schmelzspinnen eingesetzten Polyamide (PA) geeignet, z.B. PA-6, 66, 610, 46, 1212, 6T6, 6T/6, sowie verschiedene Copolyamide oder Mischungen aus den genannten Polyamiden.

Bevorzugt sind PA.6, Pa.66, sowie Mischungen derselben oder Copolyamide auf Basis dieser. Besonders bevorzugt sind PA6 bzw. Copolyamide auf Basis von PA.6.

Als Polyester 1) sind die üblichen schmelzspinnbaren Polyester auf Basis von Terephthalsäure und

aliphatischen Glykolen, beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat und Poly-(1,4-cyclohexylendimethylenterephthalat), geeignet.

Bevorzugt ist Polyethylenterephthalat.

Die Polyester 1) können gegebenenfalls neben Terephthalsäure und den Glykolen noch modifizierende Mengen anderer Monomere, z.B. Isophthalsäure, Adipinsäure und Diethylenglykol, enthalten.

Polyamide sind vor Polyestern bevorzugt. Besonders bevorzugte Komponente 1) sind PA6, 66 sowie Mischungen bzw. Copolyamide auf deren Basis.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fasern werden Polymermischungen eingesetzt, welche auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden können, beispielsweise durch Compoundierung (z.B. über Knetter oder Extruder), durch Herstellung des Polyamids oder Polyesters bei Anwesenheit der Polymeren 2) oder auch durch Mischen der Granulate und anschließende Verspinnung.

Die eigentliche Faserherstellung (wobei im Rahmen der Erfindung alle Arten von Fasern wie Filamente, Monofile, Drähte, Stapelfasern, "bulk continuous filament" und andere mehr unter dem Begriff "Fasern" verstanden werden) erfolgt wie üblich, bevorzugt durch Schmelzspinnen; alle üblichen Nachbehandlungsverfahren wie Verstrecken, Fixieren, Kräuseln, Färben usw. können angewendet werden.

Unter verstreckten Fasern werden im Rahmen der Erfindung solche Fasern verstanden, die beispielsweise durch Streckzwirnen, Streckwinden bei Filamentgarnen, durch Walzen- oder Kalanderverstreckung bei Faserkabelverarbeitung oder durch Spinnstrecken, z.B. auch im Zuge eines Schnellspinnprozesses, verstreckt und damit orientiert wurden. Auch alle anderen Streckverfahren sind prinzipiell geeignet. Solche verstreckten Fasern weisen gegenüber Standardspritzguß- oder Extrusionsformkörpern eine erhöhte Orientierung und Kristallinität auf.

Als Zusatzstoffe 3) sind alle üblicherweise bei der Faserherstellung mitverwendeten Stoffe geeignet, z.B. Mattierungsmittel (TiO_2 u.a.), UV-Stabilisatoren, Pigmente, Farbstoffe, Nukleierungsmittel, Antioxidantien, optische Aufheller, Färbereihilfsstoffe, Schlichten und andere mehr.

Die Polyamide bzw. Polyester 1) können auch Monomere eingebaut enthalten, die die Anfärbbarkeit der Fasern erhöhen; solche Monomere sind bekannt.

Legierungen aus Polyamiden bzw. Polyestern und Polyarylsulfiden sind bekannt, siehe z.B. die eigenen, unveröffentlichten Patentanmeldungen Le A 26 662 und 26 894.

In der WO 86/03212 werden Polymerlegierungen aus Polyamid 46 und mindestens 5 Gew.-% Polyarylsulfiden beschrieben, die sehr gute mechanische Eigenschaften haben sollen. Die genannte Anmeldung offenbart, daß Polyamid 6 und 66 mit Polyphenylsulfid nicht ausreichend kompatibel sind zur Erzielung guter mechanischer Eigenschaften. Im Vergleichsbeispiel 3 wird gezeigt, daß eine Legierung aus Polyamid 6 und 15 % PPS ein sehr schlechtes Extrusionsverhalten aufgrund der ungenügenden Kompatibilität zeigt und daß die Prüfkörper ein schlechtes Aussehen sowie ungewöhnlich niedrige Werte für Reißfestigkeit und Biegemodul besitzen. Die genannte Anmeldung enthält keinerlei Hinweis auf die Verwendung der Formmassen zur Herstellung von Fasern.

In der US 4 292 416 werden Polyarylsulfide als Nukleierungsmittel, d.h., den Kristallisationsgrad erhöhende Zusätze, für Polyamide beschrieben, wobei dies allein für ein spezielles Polyamid aus Terephthalsäure und einem C_{10} -Diamin-Gemisch gezeigt wird. Durch den Zusatz der PPS werden im allgemeinen Reißfestigkeit und Biegemodul erniedrigt; die Reißdehnung und die Kerbschlagzähigkeit steigen meist deutlich an. Diese äußerst ungewöhnliche Kombination von Effekten wird auf alle Polyamide übertragen. Die Anmeldung enthält keinerlei Hinweis darauf, daß die Streckbarkeit bzw. Festigkeiten von Fasern auf Basis aliphatischer Polyamide (insbesondere PA6 bzw. Copolyamide auf Basis PA6) deutlich erhöht werden können durch Zusatz von PPS. Insbesondere sollte nach US 4 292 416 eine Abnahme der Festigkeiten erwartet werden.

Bei Verwendung polymerer Mehrkomponentensysteme, insbesondere bei teilkristallinen Polymeren, zur Herstellung von Fasern kommt es üblicherweise beim Verstrecken und damit beim Aufbau höherer Orientierung zu Entmischungserscheinungen. Dies ist gekoppelt mit schlechter Phasenankopplung und schlechteren mechanischen Eigenschaften der Fasern.

Der Erfindung liegt der überraschende Befund zugrunde, daß zur deutlichen Verbesserung der Eigenschaften (Streckbarkeit, Festigkeit) der Fasern durch Polyarylsulfid-Zusätze nur ein enger Bereich an letzteren geeignet ist. Dieser liegt erfindungsgemäß bevorzugt bei 0,3 bis 5,0 %, besonders bevorzugt 0,5 bis 3,0, insbesondere 0,6 bis 2,5 %. In diesem engen Mengenbereich werden erfindungsgemäß die Streckbarkeit und die Festigkeiten von z.B. PA6-Fasern erhöht; z.B. kann die Festigkeit von PA6-Fasern um 25 bis 30 % erhöht sein, wobei auch die Steifigkeit und die Wärmeformbeständigkeit verbessert sein können. Die Dehnung der Fasern wird praktisch nicht verändert. Die genannten Effekte, welche die Basis der vorliegenden Erfindung bilden, sind unerwartet und nicht aus dem Stand der Technik ableitbar. Insbesondere überraschen die erfindungsgemäßen Verbesserungen der Fasereigenschaften im Licht von

WO 86/03212, die lehrt, daß aus PA6 sowie 66 und PPS keine homogenen Mischungen aufgrund ungenügender Kompatibilität herstellbar sind und daß entsprechende Legierungen außergewöhnlich schlechte Festigkeits- und Steifigkeitswerte zeigen.

Die erfindungsgemäßen Fasern können nach allen üblichen Verfahren, im allgemeinen über die Schmelze, hergestellt werden. Alle üblichen Nachbehandlungsmethoden können angewendet werden. Zur Herstellung von Fasern sei beispielsweise auf Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Edition, Wiley Interscience, John Wiley and Sons, New York, sowie auf H. Klare, Technologie und Chemie der synthetischen Fasern aus Polyamiden, VEB Technik, Berlin 1954, hingewiesen. Die Schmelzverspinnung kann dabei sowohl oberhalb als auch unterhalb der Schmelztemperatur der Polymeren 2) erfolgen.

Aufgrund ihrer sehr guten Eigenschaften sind die erfindungsgemäßen Fasern eine wertvolle Ergänzung des Standes der Technik. Zur Anwendung können sie allein oder gegebenenfalls auch in Kombination mit anderen natürlichen oder synthetischen Fasern eingesetzt werden. Sie eignen sich für alle Anwendungen von Polyamid- und Polyesterfasern, insbesondere für solche, die hohe Festigkeiten erfordern.

Die nachfolgenden Beispiele mit typischen Einsatzstoffen in typischen Mengen erläutern die Erfindung, ohne sie darauf einzuschränken.

Beispiele

Beispiele 1 bis 4 (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung von PA6/PPS-Compounds nach Le A 26 662

Ein Polyamid 6 ($\eta_{rel} \approx 4,0$; 1 %ig in m-Kresol, 25 °C) wurde bei 285 °C und einem Durchsatz von 30 kg h⁻¹ mit 1, 2 und 5 Gew.-% PPS (39 Pas, 310 °C, 1000 s⁻¹) bzw. ohne PPS über einen Doppelwellenextruder (ZSK 53) compoundingiert. Viskositäten sowie Arbeitsaufnahmewerte des Extruders finden sich in Tabelle 1.

Beispiele 5 bis 8 (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung von PA6/PPS-Compounds nach Le A 26 894

Caprolactam und Wasser (0,5 l ohne PPS; 0,6 l mit PPS) sowie 100, 200 bzw. 500 g PPS (die Summe der Gewichte von Caprolactam und PPS betrug immer 10 kg) (Schmelzviskosität: 31 Pas bei 306 °C und 1000 s⁻¹) wurden in einen 25 l-Autoklaven eingefüllt. Nach dreimaligem Stickstoffausgleich wurde auf 200 °C aufgeheizt und unter Eigendruck 1 h lang gehalten. Anschließend wurde auf Normaldruck entspannt, 40 l h⁻¹ Stickstoff übergeleitet und gleichzeitig auf 270 °C aufgeheizt (bei Anwesenheit von 1 und 5 % PPS 280 °C). Die Reaktionszeiten lagen bei 4 bis 7 h bis zum Erreichen der gewünschten Schmelzviskosität.

Analytische Daten der Proben finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1

Bsp.	PPS ¹⁾ (Gew.-%)	A ²⁾ (A)	t bei T (h)/(°C)	Extrakt ³⁾ %	η_{rel} ⁴⁾
1	-	56	-	-	3,9
2	1	52	-	-	3,8
3	2	49	-	-	3,7
4	5	49	-	-	3,6
5	-	-	6,5/270	14,0	3,8
6	1	-	7,0/280	13,2	3,8
7	2	-	4,0/270	13,8	3,7
8	5	-	4,5/270-85	11,5	3,7

1) bezogen auf Mischung

2) Arbeitsaufnahme des Extruders in A

3) Methanol

4) 1 %ig in m-Kresol, 25°C.

t = Zeit bei T = Temperatur (°C).

Beispiele 9 bis 16 (erfindungsgemäß)

In einer Extrusionsspinnapparatur wurden die Polyamide der Beispiele 1 bis 8 aufgeschmolzen und mehrfädig versponnen. Das so erhaltene Spinngut wurde verstreckt.

Spinnbedingungen und Faserdaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50Tabelle 2Spinnbedingungen

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
Schmelztemp. (°C)	329	328	328	328	324	327	326	328
Extruderausgang (°C)	310	308	308	297	308	308	308	310
Düsenblock (°C)								
Druckaufbau (bar)								
Extruder	30-32	29-30	29-30	29-30	30-32	29-30	20-30	30-32
Spinnpumpe	98	95-99	95-103	90-97	76	73	35	57-71
Düse (Lochzahl/ Durchm. x Kanallänge)			12 / 0,2 x 0,4					
Siebfilter				32				
(Maschenweite (µm ²))								
Abzug (mmmin ⁻¹)				640				
Spinnverzug	21,9	21,8	21,7	21,9	22,2	22,3	18,9	22,0
Strecktemperatur (°C)				24				
Streckgrad (max.)	1:2,73	1:3,31	1:3,23	1:3,07	1:3,07	1:3,42	1:3,73	1:2,93

Faserdaten

PPS-Gehalt [Gew.-%]	0	1	2	5	0	1	2	5
Titer (24-fädig) (dtex)	131	114	118	119	117	112	89	123
Festigkeit (HZK) (cN/dtex)	4,05	5,26	4,69	4,80	3,88	4,94	3,96	3,96
Dehnung (HZKO) (%)	20,6	17,4	19,5	17,3	22,8	18,4	15,8	26,7
E-Modul (cN/dtex)	24,2	28,2	26,9	21,5	24,3	27,4	31,3	27,3
TMA-Bruch (°C)	198	201	200	202	198	200	199	198

Wie die Beispiele zeigen, weisen die PPS-modifizierte Fasern verbesserte Eigenschaften (Streckgrad, Festigkeit) auf, wobei diese im Bereich von 1 bis 2 % Zusatz am stärksten ausgeprägt sind.

Der Streckgrad der Fasern soll > 1:2, z.B. 1:2-1:10, vorzugsweise 1:2,5 bis 1:7,5, insbesondere 1:3 bis 1:6 bis zum maximalen Streckgrad bei der angewendeten Strecktemperatur, betragen.

Patentansprüche

1. Verstreckte Fasern und Filamente aus Polymermischungen, enthaltend
 A) mindestens 90 Gew.-% üblicherweise verwendeter aliphatischer Polyamide bzw. Polyalkylenterephthalate und
 B) 0,1 bis 10 Gew.-% Polymerer mit dem überwiegenden Baustein (I)

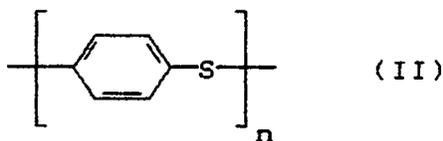


wobei

Ar einen gegebenenfalls substituierten Arylenrest bedeutet,
 sowie gegebenenfalls

C) bis 30 Gew.-%, bezogen auf A) + B), üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe.

2. Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymer B) bevorzugt das Poly-p-phenylensulfid (PPS) (II)



eingesetzt wird.

3. Fasern nach Anspruch 1, enthaltend bevorzugt 0,3 bis 5,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 3,0 und insbesondere 0,6 bis 2,5 Gew.-%, Polymerer B.
4. Fasern nach Anspruch 1, enthaltend als Polymere A) (bevorzugt) Polyamide wie PA6, 66 sowie Mischungen derselben oder Copolyamide auf Basis dieser, bzw. (weniger bevorzugt) Polyester wie Polyethylenterephthalat.
5. Fasern nach Anspruch 1, enthaltend als Zusatzstoffe C) Mattierungsmittel, UV-Stabilisatoren, Pigmente, Farbstoffe, Nukleierungsmittel, Antioxidantien, optische Aufheller, Färbereihilfsmittel, Schlichten und andere mehr.
6. Verstreckte Fasern (Filamente, Monofile, Drähte, Stapelfasern, "bulk continuous filament" u.a.m.) nach Ansprüchen 1 bis 5 mit erhöhter Festigkeit.
7. Verwendung von Polymermischungen aus
 A) mindestens 90 Gew.-%, bevorzugt 95 bis 99,7 Gew.-%, besonders bevorzugt 97 bis 99,5 Gew.-% und insbesondere 97,5 bis 99,4 Gew.-% üblicherweise verwendeter aliphatische Polyamide, insbesondere PA6, 66 sowie Copolyamide dieser, bzw. Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat, und
 B) 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3,0 Gew.-% und insbesondere 0,6 bis 2,5 Gew.-%, an Polymeren mit dem überwiegenden Baustein (I)



wobei

Ar ein gegebenenfalls substituiertes Arylenrest ist,

EP 0 439 733 A2

sowie gegebenenfalls

C) bis 30 Gew.-%, bezogen auf A) + B), üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe zur Herstellung von verstreckten Fasern mit erhöhtem maximalen Streckgrad und verbesserter Festigkeit durch Schmelzverspinnen der Mischung und Verstreckung mit einem Streckgrad $> 1:2$.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55