

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 496 313 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92100815.7**

51 Int. Cl.⁵: **D04H 1/54**, D04H 1/42,
D21H 13/26

22 Anmeldetag: **18.01.92**

30 Priorität: **22.01.91 DE 4101674**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.07.92 Patentblatt 92/31

84 Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT
SE**

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Heinrich, Karl**
Karwendelstrasse 2
W-8934 Grossaitingen(DE)
Erfinder: **Brüning, Hans-Joachim**
Lilienthalstrasse 12
W-8900 Augsburg(DE)
Erfinder: **Gebauer, Elke**
Winterstrasse 28a
W-8903 Bobingen 1(DE)

54 **Schmelzbinderverfestiger Vliesstoff.**

57 Beschrieben wird ein schmelzbinderverfestigter Vliesstoff auf der Basis von tragenden Aramidfasern und von Bindefasern aus thermoplastischen Aramiden, deren Schmelzpunkt unter dem Schmelz- oder Zersetzungspunkt besagter tragender Aramidfasern liegt. Der Vliesstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß die Bindefasern praktisch vollständig aufgeschmolzen sind. Die Vliesstoffe zeichnen sich durch eine hohe Festigkeit aus.

EP 0 496 313 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen schmelzbinderverfestigten Vliesstoff auf Basis von Aramidfasern, ein Verfahren zu dessen Herstellung, sowie die Verwendung dieses Vliesstoffes als Filtermaterial, als Isoliermaterial oder als Verstärkungsmaterial.

Vliesstoffe sind allgemein bekannt und stellen eine eigene Kategorie textiler Flächegebilde dar. Im Gegensatz zu herkömmlichen textilen Flächegebilden, wie Geweben, Gewirken oder Gestrickten, werden Vliesstoffe unmittelbar aus Einzelfasern oder Filamenten gebildet. Der Zusammenhalt solcher Vliese kann dabei durch die den Fasern eigene Haftung und/oder durch eine Verfestigung auf mechanischem und/oder auf chemischem Wege hergestellt werden.

Aus der DE-A-26 00 209 ist ein hitzebeständiges Bahnenmaterial bekannt, das durch Fressen oder Erhitzen eines Gewebes oder Gewirkes oder eines Bahnenmaterials aus einem Gemisch aus aromatischen Polyamidfasern hergestellt wird. Von diesen Fasern wirkt die eine Sorte als Bindemittel und die andere Sorte wirkt als tragende Faser. Durch die Wärmeschmelzbehandlung wird die Binfaser deformiert und es bildet sich ein poröses Bahnenmaterial, das eine gute Lackimprägnierbarkeit besitzt. Die notwendige Festigkeit wird nur durch die Imprägnierung erreicht.

Aus der US-A-3,920,428 ist ein Filtermaterial bekannt, das aus Glasfasern besteht, die mittels aromatischen Polyamidfasern verfestigt sind. Auch hier werden die Polymerfasern durch Hitze deformiert und bewirken durch eine Art "Sinterprozeß" eine Verfestigung des Glasvlieses. Die Festigkeit dieser Vliese läßt ebenfalls noch zu wünschen übrig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines neuartigen Vliesstoffes aus aromatischen Polyamiden mit verbesserter Festigkeit.

Gelöst wird diese Aufgabe durch den Vliesstoff gemäß Anspruch 1.

Infolge des praktisch vollständigen Aufschmelzens der Binfasern und des Zusammenlaufens der diese Fasern bildenden Materials in den Kreuzungspunkten der tragenden Aramidfasern, meist unter Ausbildung von sogenannten "Bindersegeln" wird eine erhebliche Zunahme der Festigkeit der Vliesstoffe festgestellt.

Unter dem Begriff "Aramid" ist im Rahmen der vorliegenden Beschreibung ein Polyamid zu verstehen, das im wesentlichen azomatische Reste in der Polymerkette aufweist, beispielsweise zu mehr als 80 Mol-% aus aromatischen Monomereinheiten aufgebaut ist.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Vliesstoffes sind praktisch alle Kombinationen von Aramidfasern zu verwenden, solange die Binfaser aus thermoplastischem Aramid besteht und die tragende Faser einen gegenüber dem Schmelzpunkt der Binfaser erhöhten Schmelz- oder Zersetzungspunkt aufweist, so das die Binfaser praktisch vollständig aufgeschmolzen werden kann, ohne das die tragende Faser dabei wesentlich verändert wird.

Als tragende Faser lassen sich schmelzbare und nicht schmelzbare Aramidfasern einsetzen. Ferner können die Festigkeit und der Modul der tragenden Aramidfasern innerhalb weiter Grenzen gewählt werden.

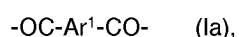
Beispiele für Aramidfasern hoher Festigkeit und hohen Moduls sind im wesentlichen aus p-aromatischen Resten aufgebaute Aramide, wie Poly-(p-phenylen-terephthalamid). Beispiele dafür sind die Produkte KEVLAR® 29 und KEVLAR® 49 der Fa. Du Pont. Diese Aramide sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

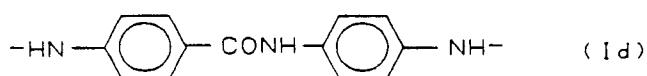
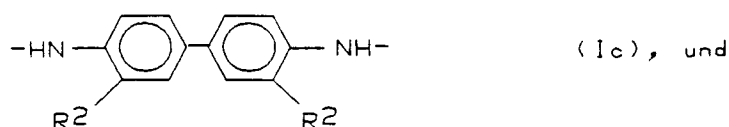
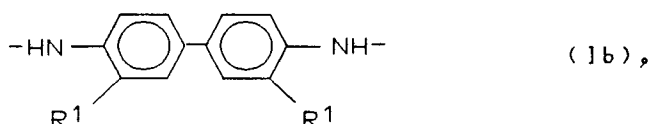
Beispiele für Aramidfasern mittlerer Festigkeit und mittleren Moduls sind Aramide, die einen wesentlichen Anteil an aromatischen m-Verbindungen enthalten, wie Poly-(m-phenylen-terephthalamid), Poly-(m-phenylen-isophthalamid) oder Poly-(p-phenylen-isophthalamid). Beispiele für solche Aramide die Produkte NOMEX® der Fa. Du Pont. Diese Aramide sind in gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

Bevorzugt setzt man tragende Fasern aus in organischen Lösungsmitteln löslichen Aramiden ein, insbesondere aus solchen Aramiden, die in polaren aprotischen Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, löslich sind.

Dazu zählen beispielsweise lösliche aromatische Polyamide auf Basis von Terephthalsäure und 3-(p-Aminophenoxy)-4-aminobenzanilid, wie in der DE-A-21 44 126 beschrieben; oder aromatischen Polyamide auf Basis von Terephthalsäure, p-Phenylendiamin und 3,4'-Diaminodiphenylether, wie in der DE-C-25 56 883 und in der DE-A-30 07 063 beschrieben, oder aromatische Polyamide auf Basis von Terephthalsäure und ausgewählten Anteilen ausgewählter Diamine, wie in der DE-A-35 10 655, -36 05 394 und in der EP-A-199 090 beschrieben.

Besonders bevorzugt verwendet man tragende Aramidfasern aus in organischen Polyamid-Lösungsmitteln löslichen Copolyamide enthaltend mindestens 95 Mol-%, bezogen auf das Polyamid, an wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln Ia, Ib, Ic und Id





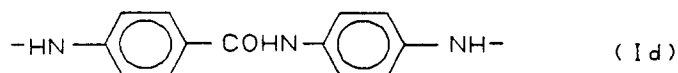
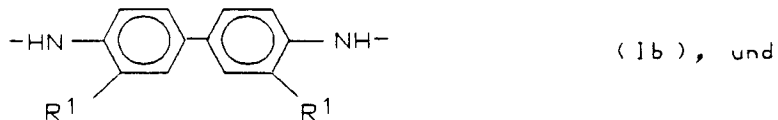
und bis zu 5 Mol-% m-Bindungen enthaltende, von aromatischen Dicarbonsäuren und/oder von aromatischen Diaminen abgeleitete Struktureinheiten (Ie) und/oder (If), wobei die Summe der Molanteile der Struktureinheiten (Ia) + (Ie) und der Molanteile der Struktureinheiten (Ib) + (Ic) + (Id) + (If) im wesentlichen gleich groß sind, und die Anteile der Diaminkomponenten (Ib), (Ic) und (Id) im Verhältnis zur Gesamtmenge dieser Diaminkomponente innerhalb folgender Grenzen liegen:

Struktureinheit (Ib): 30-55 Mol-%,
 " (Ic): 15-35 Mol-%,
 " (Id): 20-40 Mol-%;

oder enthaltend mindestens 95 Mol-%, bezogen auf das Polyamid, an wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln Ia, Ig, Ib und Id

—OC—Ar¹—CO— (Ia),

—HN—Ar²—NH— (Ig),



und bis zu 5 Mol% m-Bindungen enthaltende, von aromatischen Dicarbonsäuren und/oder von aromatischen Diaminen abgeleitete Struktureinheiten (Ie) und/oder (If), wobei die Summen der Molanteile der Struktureinheiten (Ia) + (Ie) und der Molanteile der Struktureinheiten (Ig) + (Ib) + (Id) + (If) im wesentlichen gleichgroß sind, und die Anteile der Diaminkomponenten (Ig), (Ib) und (Id) im Verhältnis zur Gesamtmenge dieser Diaminkomponenten innerhalb folgender Grenzen liegen:

Struktureinheiten (Ig): 15-25 Mol-%,

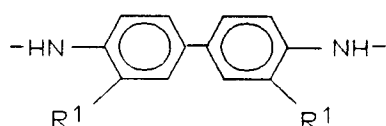
" (Ib): 45-65 Mol-%,

" (Id): 15-35 Mol-%;

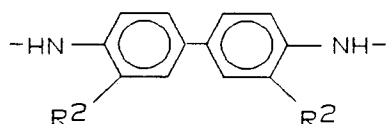
oder enthaltend mindestens 95 Mol-%, bezogen auf das Polyamid, an wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln Ia, Ig, Ib und Ic

-OC-Ar¹-CO- (Ia),

-HN-Ar²-NH- (Ig),



(Ib), und



(Ic)

und bis zu 5 Mol-% m-Bindungen enthaltende, von aromatischen Dicarbonsäuren und/oder von aromatischen Diaminen abgeleitete Struktureinheiten (Ie) und/oder (If), wobei die Summe der Molanteile der Struktureinheiten (Ia) + (Ie) und der Molanteile der Struktureinheiten (Ig) + (Ib) + (Ic) + (If) im wesentlichen gleich groß sind, und die Anteile der Diaminkomponenten (Ig), (Ib) und (Ic) im Verhältnis zur Gesamtmenge dieser Diaminkomponenten innerhalb folgender Grenzen liegen:

Struktureinheiten (Ig): 20-30 Mol-%,

" (Ib): 35-55 Mol-%,

" (Ic): 15-40 Mol-%;

dabei bedeuten in diesen Formeln (Ia) bis (Ig)

-Ar¹- und -Ar²- zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen in para- oder vergleichbarer koaxialer oder paralleler Stellung stehen und die durch einen oder zwei inerte Reste, wie Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert sein können, und

-R¹ und -R² sind voneinander verschiedene niedere Alkylreste oder niedere Alkoxyreste oder Halogenatome. Beispiele für -Ar¹- und -Ar²- sind Naphthalin-1,4-diyl und bevorzugt p-Phenylen.

Aramide enthaltend diese Struktureinheiten der Formeln (Ia) bis (Ig) sind aus den EP-A-364 891, -364 892 und -364 893 bekannt und der Inhalt dieser Publikationen ist ebenfalls Inhalt der vorliegenden Beschreibung.

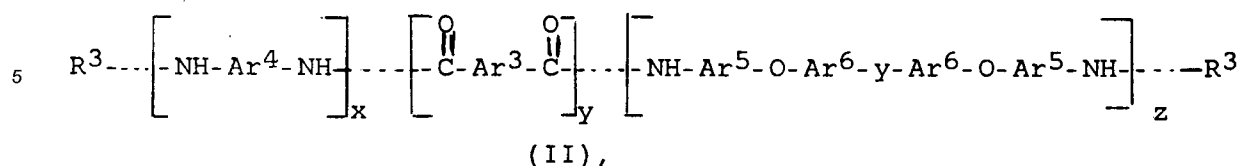
Als Bindefasern können alle an sich bekannten thermoplastisch verarbeitbaren Aramidfasern eingesetzt werden, solange sich diese Fasern praktisch vollständig aufschmelzen lassen und die tragenden Aramidfasern verkleben. Dies erfolgt meist unter Ausbildung von sogenannten "Bindesegele". Bevorzugt verwendet man thermoplastisch verarbeitbare Aramidfasern, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Besonders bevorzugt setzt man Bindefasern auf Basis von thermoplastisch verarbeitbaren aromatischen Polyetheramiden ein.

Dazu zählen beispielsweise die aromatischen Copolyetheramide, die aus der DE-A-38 18 208 oder aus der DE-A-38 18 209 bekannt sind; ferner lassen sich auch aromatische Polyamide, die aus der EP-A-366,316, EP-A-384,980, EP-A-384,981 und EP-A-384,984 bekannt sind, verwenden.

Besonders bevorzugt setzt man Bindefasern aus thermoplastisch verarbeitbaren aromatischen Copoly-

etheramiden der Formel II ein



10 worin

Ar³ einen zweiwertigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest bedeutet, dessen freie Valenzen sich in para- oder meta-Stellung oder in vergleichbarer paralleler oder gewinkelter Stellung zueinander befinden.

Ar⁴ eine der für Ar³ angegebenen Bedeutungen haben kann oder eine Gruppe -Ar⁷-Z-Ar⁷- darstellt.

15 wobei Z eine $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{O}-\text{Ar}^7-\text{O}-$ Brücke ist und

Ar⁷ für einen zweiwertigen aromatischen Rest steht.

Ar⁵ und Ar⁶ gleich oder verschieden voneinander sind und für einen substituierten oder unsubstituierten para- oder meta-Arylenrest stehen.

Y eine $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, SO_2- , $-\text{S}-$ oder $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ -Brücke darstellt.

20 wobei

a) das Polyetheramid ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) im Bereich von 5000 bis 50000 aufweist.

b) die Molekulargewichtskontrolle gezielt durch nicht-stöchiometrische Zugabe der Monomereinheiten erfolgt, wobei die Summe der Molenbrüche x , y und z eins ist, die Summe von x und z nicht gleich y ist und x den Wert null annehmen kann, und

25 und x den Wert null annehmen kann, und

c) die Enden der Polymerkette praktisch vollständig mit monofunktionellen, im Polymer nicht weiterreagierenden Resten R^3 verschlossen sind, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können.

30 Binfedfasern auf Basis dieser Aramide sind thermoplastisch verarbeitbar, zeichnen sich durch ein besonders gutes Schmelzverhalten aus und führen zu Vliesstoffen mit einer ausgezeichneten Festigkeit.

Bei Ar³ kann es sich um einen einkernigen oder kondensierten zweikernigen aromatischen zweiwertigen Rest handeln oder um einen Rest der Formel -Ar⁷-Q-Ar⁷-, worin Ar⁷ die oben definierte Bedeutung besitzt und Q eine direkte C-C-Bindung ist oder eine -O-, -CO-, -S-, -SO- oder -SO₂-Brücke bedeutet.

Bei Ar³ kann es sich um heterocyclisch-aromatische oder bevorzugt um carbocyclisch-aromatische Reste handeln. Heterocyclisch-aromatische Reste weisen vorzugsweise ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Stickstoffatome in Kern auf.

Bei Ar⁵ und Ar⁶ handelt es sich im allgemeinen um carbocyclisch-aromatische Arylenreste, deren freie Valenzen sich in para- oder meta-Stellung oder in vergleichbarer paralleler oder gewinkelter Stellung zueinander befinden, vorzugsweise handelt es sich um einkernige aromatische Reste.

40 Ar^7 hat im allgemeinen eine der für Ar^5 bzw. Ar^6 definierten Bedeutungen.

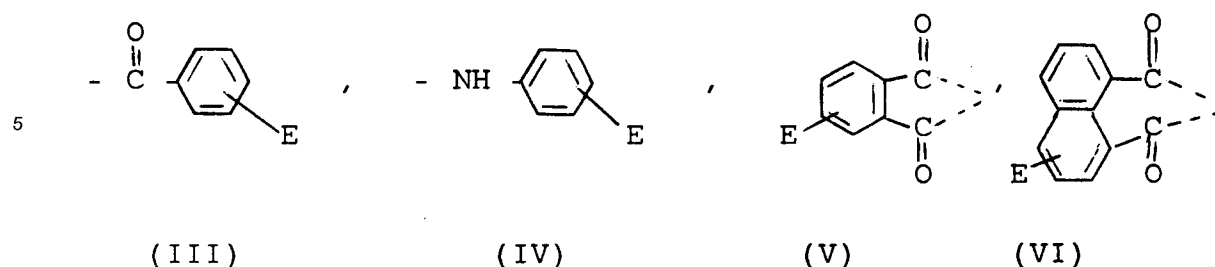
Beispiele für Reste $-Ar^3-$, $-Ar^4-$, $-Ar^5-$ und $-Ar^6-$ sind p-Phenylen, m-Phenylen, Biphenyl-4,4'-diyl oder Naphthalin-1,4-diyl.

Beispiele für Substituenten, die sich gegebenenfalls an den Resten -Ar¹- bis -Ar⁶- befinden, sind verzweigte oder insbesondere geradkettige C₁-C₆ Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, sowie die entsprechenden Perfluorderivate mit bis zu sechs C-Atomen oder die entsprechenden Alkoxyderivate. Bevorzugt wird Methyl.

Beispiele für Halogensubstituenten sind Brom oder insbesondere Chlor.

Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten aromatischen Polyetheramide der Formel II werden durch eine gezielte Molekulargewichtskontrolle durch nicht stöchiometrische Zugabe der Monomereinheiten hergestellt, wobei die Summe der Molenbrüche x, y und z eins ist, die Summe von x und z aber nicht gleich y 50 sein darf und x den Wert Null annehmen kann. In einer bevorzugten Ausführung ist z größer als x.

Nach Abschluß der Polykondensationsreaktion werden die Enden der Polymerkette durch Zugabe von Reagenzien, die im Polymer zu nicht weiterreagierenden Gruppen reagieren, vollständig verschlossen. Die Endgruppen sind dabei unabhängig voneinander, und können gleich oder verschieden sein und werden 55 bevorzugt aus einer Gruppe der Formeln III, IV, V und/oder VI ausgewählt.



Für den Fall der Endgruppen V und/oder VI, ist der terminale Stickstoff in Formel (II) ein Imidstickstoff.

E stellt in den oben angegebenen Formeln ein Wasserstoff- oder ein Halogenatom, insbesondere ein Chlor-, Brom- oder Fluoratom, oder einen organischen Rest, beispielsweise eine Aryl(oxy)gruppe dar.

Das aromatische Polyetheramid der Formel II kann durch Umsetzung von ein oder mehreren Dicarbonsäurederivaten mit einem oder mehreren Diaminen nach dem Lösungs-, Fällungs- oder Schmelzkondensationsverfahren hergestellt werden, wobei eine der Komponenten im stöchiometrischen Unterschub eingesetzt wird und nach Beendigung der Polykondensation ein Kettenverschlußmittel zugegeben wird.

Es wurde gefunden, daß sich thermoplastische aromatische Polyetheramide die sehr gute mechanischen Eigenschaften besitzen über konventionelle Techniken herstellen lassen, wenn

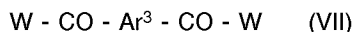
a) das Molekulargewicht durch Verwendung nicht stöchiometrischer Mengen der Monomeren gezielt kontrolliert wird,

b) die Enden der Polymerkette durch monofunktionelle, im Polymer nicht weiter reagierende Verbindungen vollständig verschlossen werden, und vorzugsweise

c) der Gehalt an anorganischen Verunreinigungen im Polymer nach der Aufarbeitung und Isolierung 500 ppm nicht übersteigt.

Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten thermoplastischen aromatischen Polyamide der Formel II zeichnen sich ferner dadurch aus, daß diese ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 50000 und eine niedrige Schmelzviskosität, die 10 000 Pas nicht überschreitet, aufweisen.

Zur Herstellung dieser bevorzugten Polyetheramide eignen sich folgende Verbindungen:
Dicarbonsäurederivate der Formel (VII)



wobei Ar^3 die oben angegebene Bedeutung hat, und W ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome, bevorzugt ein Chloratom, oder eine -OH oder OR^4 Gruppe, wobei R^4 ein verzweigter oder unverzweigter aliphatischer oder aromatischer Rest ist, darstellen kann.

Beispiele für Verbindungen der Formel (VII) sind:

Terephthalsäure

Terephthalsäuredichlorid

Terephthalsäurediphenylester

Isophthalsäure

Isophthalsäurediphenylester

Isophthalsäurechlorid

Phenoxyterephthalsäure

Phenoxyterephthalsäuredichlorid

Phenoxyterephthalsäurediphenylester

Di(n-Hexyloxy)terephthalsäure

Bis-(n-Hexyloxy)terephthalsäuredichlorid

Bis-(n-Hexyloxy)terephthalsäurediphenylester

2,5-Furandicarbonsäure

2,5-Furandicarbonsäurechlorid

2,5-Furandiphenylester

Thiophendicarbonsäure

Naphthalin-2,6-dicarbonsäure

Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure

Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure

Isopropyliden-4,4'-dibenzoessäure

Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure
 Tetraphenylthiophen-dicarbonsäure
 Diphenylsulfoxid-4,4'-dicarbonsäure
 Diphenylthioether-4,4'-dicarbonsäure
 5 Trimethylphenylindandicarbonsäure
 Als aromatische Diamine der Formel (VIII)



10 in der Ar^4 - die oben angegebene Bedeutung hat, eigenen sich vorzugsweise folgende Verbindungen:

m-Phenylendiamin
 p-Phenylendiamin
 2,4-Dichlor-p-phenylendiamin
 Diaminopyridin

15 Bis(aminophenoxy)benzol
 2,6-Bis(aminophenoxy)pyridin
 3,3'-Dimethylbenzidin
 4,4'- und 3,4'-Diaminodiphenylether
 Isopropyliden-4,4'-dianilin

20 p,p'- und m,m'-Bis(4-aminophenylisopropyliden)benzol
 4,4'- und 3,3'-Diaminobenzophenon
 4,4'- und 3,3'-Diaminodiphenylsulfon
 Bis(2-amino-3-methylbenzo)thiophen-S,S-dioxid
 Als aromatische Diamine kommen ferner solche der Formel (IX) in Betracht



wobei Ar^5 , Ar^6 und Y die oben angegebene Bedeutung haben.

Als aromatische Diamine der Formel (IX) kommen in Betracht:

30 2,2-Bis-[4-(3-trifluormethyl-4-aminophenoxy)phenyl]propan
 Bis-[4-(4-aminophenoxy)phenyl]sulfid
 Bis-[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfid
 Bis-[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfon
 Bis-[4-(4-aminophenoxy)phenyl]sulfon

35 2,2-Bis-[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propan
 2,2-Bis-[4-(3-aminophenoxy)phenyl]propan
 2,2-Bis-[4-(2-aminophenoxy)phenyl]propan
 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2,2-bis-[4-(4-aminophenoxy)phenyl]
 propan,

40 Der Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheramide erfolgt bevorzugt über Lösungskondensationsprozesse.

Die Lösungskondensation des aromatischen Dicarbonsäuredichlorids mit den aromatischen Diaminen erfolgt in aprotischen, polaren Lösungsmitteln vom Amidtyp, wie z.B. in N,N-Dimethyl-acetamid, vorzugsweise in N-Methyl-2-pyrrolidon. Gegebenenfalls können diesen Lösungsmitteln in bekannter Weise zur Erhöhung der Löslichkeit, bzw. zur Stabilisierung der Polyetheramidlösungen, Halogenidsalze der ersten und/oder zweiten Gruppe des periodischen Systems zugesetzt werden. Bevorzugte Zusätze sind Calciumchlorid und/oder Lithiumchlorid. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kondensation ohne Salzzusatz durchgeführt, da sich die oben beschriebenen aromatischen Polyetheramide durch eine hohe Löslichkeit in den obengenannten Lösungsmitteln des Amidtyps auszeichnen.

50 Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Polyamide der Formel II erlauben eine thermoplastische Verarbeitung nach Standardmethoden. Sie lassen sich herstellen, wenn mindestens eine der Ausgangskomponenten im stöchiometrischen Unterschuß eingesetzt wird. Auf diese Weise ist es möglich eine Begrenzung des Molekulargewichtes entsprechend der bekannten Carothers Gleichung zu erreichen:

$$\bar{P}_n = \frac{1 + q}{1 - q}$$

wobei $\tau = 1$ und gleichzeitig $q = y/x + z$ ist.

\bar{P}_n = Polymerisationsgrad

q = Molverhältnis der Disäurekomponenten zu Aminkomponenten

Beim Arbeiten mit einem Unterschub an Säuredichlorid wird am Ende der Polymerisationsreaktion als Kettenverschlußmittel ein monofunktionelles aromatisches Säurechlorid oder Säureanhydrid zugegeben, beispielsweise Benzoylchlorid, Fluorbenzoylchlorid, Diphenylcarbonsäurechlorid, Phenoxybenzoylchlorid oder aber Phthalsäureanhydrid, Naphthalsäureanhydrid, Chlornaphthalsäureanhydrid.

Derartige Kettenverschlußmittel können gegebenenfalls substituiert sein, vorzugsweise mit Fluor- oder Chloratomen. Bevorzugt wird Benzoylchlorid oder Phthalsäureanhydrid, besonders bevorzugt Benzoylchlorid, eingesetzt.

Wird mit einem Unterschub an Diaminkomponente gearbeitet, so wird nach Ende der Polykondensation als Kettenverschlußmittel ein monofunktionelles, vorzugsweise aromatisches Amin eingesetzt, beispielsweise Fluoranilin, Chloranilin, 4-Aminodiphenylamin, Aminobiphenylamin, Aminodiphenylether, Aminobenzophenon oder Aminochinolin.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Polykondensationsverfahrens wird Disäurechlorid im Unterschub mit Diamin polykondensiert und anschließend werden die verbliebenen reaktiven Aminogruppen mit einem monofunktionellen Säurechlorid oder Disäureanhydrid deaktiviert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Disäurechlorid im Unterschub eingesetzt und mit einem Diamin polykondensiert. Anschließend werden mit einem monofunktionellen, vorzugsweise aromatischen, gegebenenfalls substituierten Säurechlorid oder Säureanhydrid, die verbliebenen reaktiven Aminoendgruppen deaktiviert.

Das Kettenverschlußmittel, d.h. das monofunktionelle Amin bzw. Säurechlorid oder Säureanhydrid, wird dabei bevorzugt in einer stöchiometrischen oder überstöchiometrischen Menge, bezogen auf die Disäure- bzw. Diaminkomponente, eingesetzt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten aromatischen Polyamide kann das Mol-Verhältnis q (Säurekomponenten zu Diaminkomponenten) im Bereich von 0,90 bis 1,10 variiert werden, wobei exakte Stöchiometrie ($q = 1$) der bifunktionellen Komponenten ausgeschlossen ist. Besonders bevorzugt liegt das Mol-Verhältnis im Bereich von 0,90 bis 0,99 und 1,01 bis 1,10, besonders bevorzugt im Bereich von 0,93 bis 0,98 und 1,02 bis 1,07, insbesondere im Bereich von 0,95 bis 0,97 und 1,03 bis 1,05.

Die Polykondensationstemperaturen liegen üblicherweise zwischen -20 und $+120$ °C, bevorzugt zwischen $+10$ und $+100$ °C. Besonders gute Ergebnisse werden bei Reaktionstemperaturen zwischen $+10$ und $+80$ °C erzielt. Die Polykondensationsreaktionen werden vorzugsweise so ausgeführt, daß nach Abschluß der Reaktion 2 bis 40, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% an Polykondensat in der Lösung vorliegen. Für spezielle Anwendungen kann die Lösung bei Bedarf mit N-Methyl-2-pyrrolidon oder anderen Lösungsmitteln, beispielsweise DMF, DMAC oder Butylcellosolve, verdünnt werden oder unter vermindertem Druck konzentriert werden (Dünnschichtverdampfer).

Nach Beendigung der Polykondensation wird der entstandene, locker an das Amidlösungsmittel gebundene Chlorwasserstoff durch Zugabe säurebindender Hilfsstoffe entfernt. Geeignet sind dafür beispielsweise Lithiumhydroxyd, Calciumhydroxyd, insbesondere aber Calciumoxid, Propylenoxid, Ethylenoxid oder Ammoniak. In einer besonderen Ausführungsform wird als "säurebindendes" Mittel reines Wasser verwendet, welches die Salzsäure verdünnt und gleichzeitig zur Ausfällung des Polymeren dient. Zur Herstellung von geformten Gebilden gemäß der vorliegenden Erfindung werden die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Copolyamidlösungen filtriert, entgast und in an sich bekannter Weise zu Aramidfasern- oder -fäden weiterverarbeitet.

Gegebenenfalls können den Lösungen noch geeignete Mengen an Additiven zugesetzt werden. Beispiele sind Lichtstabilisatoren, Antioxidationsmittel, Flammschutzmittel, Antistatika, Farbstoffe, Farbpigmente oder Füllstoffe.

Zur Isolierung des Polyetheramids kann die Lösung mit einem Fällungsmittel versetzt und das koagulierte Produkt abfiltriert werden. Typische Fällungsmittel sind beispielsweise Wasser, Methanol, Aceton, die gegebenenfalls auch pH-kontrollierende Zusätze wie z.B. Ammoniak oder Essigsäure enthalten können.

Bevorzugt erfolgt die Isolierung durch Zerkleinern der Polymerlösung mit einem Überschub an Wasser in einer Schneidmühle. Die fein zerkleinerten koagulierten Polymerteilchen erleichtern die nachfolgenden Waschschriffe (Entfernen der aus der Salzsäure gebildeten Folgeprodukte) und die Trocknung des Polymeren (Vermeiden von Einschlüssen) nach Abfiltration. Auch eine nachträgliche Zerkleinerung erübrigt sich, da direkt ein rieselfähiges Produkt entsteht.

Außer der beschriebenen Lösungskondensation, die als leicht zugängliches Verfahren gilt, können wie bereits erwähnt, auch andere übliche Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, wie beispielsweise

Schmelz-, oder Feststoffkondensation, angewendet werden. Auch diese Verfahren beinhalten neben der Kondensation unter Regelung der Molmasse, Reinigungs- oder Waschschrirte sowie den Zusatz geeigneter Additive. Die Additive können darüber hinaus auch dem isolierten Polymer bei der thermoplastischen Verarbeitung zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten aromatischen Polyamide der Formel II besitzen überraschend gute mechanische Eigenschaften und hohe Glasstemperaturen. Der Staudingerindex $[\eta]_0$ liegt im Bereich von 0,4 bis 1,5 dl/g, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1,3 dl/g, besonders bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 1,1 dl/g. Die Glasstemperaturen liegen im allgemeinen über 180 °C, bevorzugt über 200 °C, die Verarbeitungstemperaturen im Bereich von 320 bis 380 °C, bevorzugt im Bereich von 330 bis 370 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 340 bis 360 °C.

Die Verarbeitung dieser Polyamide kann über Extrusionsprozesse erfolgen, da die Schmelzviskositäten 10.000 Pas nicht überschreiten. Die Extrusion kann auf üblichen Ein- oder Zweischneckenextrudern erfolgen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Vliesstoffe kann auf jede der an sich bekannten Weisen erfolgen. Zu Einsatz können Stapelfasern oder Kurzfasern oder auch Endlosfilamente aus den beiden Aramidsorten gelangen. Die Vliesbildung kann über trockene oder nasse Verarbeitung erfolgen.

Handelt es sich bei mindestens einer Fasersorte um ein nicht in organischen Lösungsmitteln lösliches Aramid, so wird man vorzugsweise die Verarbeitung über Stapel- oder Kurzfasern wählen.

Bevorzugt stellt man in einem solchen Falle Kardenvliese her. Dabei erfolgt die Mischung der beiden Fasersorten bevorzugt vor der Kardierung.

Ebenso lassen sich die erfindungsgemäßen Vliesstoffe aber auch nach anderen an sich üblichen Vliesbildungstechniken herstellen, beispielsweise durch Naßvliestechnik (insbesondere zur Herstellung papierähnlicher Vliesstoffe) oder die aerodynamische oder die hydrodynamische Vliesbildung (insbesondere zur Herstellung fülliger Vliesstoffe).

Die Erfindung betrifft insbesondere Papiere auf Basis der erfindungsgemäßen Vliesstoffe, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt von etwa 70 bis 98 Gew.-%, insbesondere 80 bis 90 Gew.-% von tragenden Aramidfasern in Form von Stapelfasern, die fibrilliert sind, und einen Gehalt von etwa 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% von Bindefasern aus thermoplastischen Aramiden, die durch ein Anschmelzen der Trägerfasern an die Bindefasern oder durch ein praktisch vollständiges Aufschmelzen der Bindefasern verfestigt sind.

Die Stapellängen der tragenden Aramidfasern betragen im allgemeinen 2 bis 6 mm.

Die Fasern können durch Schneiden oder durch Reißen hergestellt werden. Vorzugsweise wird eine Fibrillierung dieser Fasern durch mechanisches Bearbeiten durchgeführt, beispielsweise durch Behandeln einer wäßrigen Suspension der Aramidstapelfasern in einem Dissolver. Die Aramidbindefasern werden bevorzugt in Form von Stapelfasern eingesetzt. Die Stapellänge der Bindefasern entspricht vorzugsweise etwa der Stapellänge der Trägerfasern. Die Bindefasern können als solche eingesetzt werden, d.h. ein vorhergehendes Fibrillieren ist nicht unbedingt erforderlich.

Zur Herstellung des Papiers werden die beiden Fasertypen, die ihrerseits in Form von Gemischen vorliegen können, miteinander vermischt. Dies erfolgt im allgemeinen in wäßrigem Medium. Die derart hergestellte Suspension wird auf eine Siebunterlage aufgebracht, wobei das wäßrige Medium abgetrennt wird und die miteinander verfilzten Fasern auf der Unterlage zurückbleiben. Das auf diese Weise erhaltene Flächengebilde wird durch Hitzebehandlung stabilisiert und/oder endverfestigt. Gegebenenfalls wird die Hitzebehandlung unter Druck durchgeführt.

Typische Temperaturen für den Verfestigungsschritt sind von den im Einzelfall ausgewählten Fasertypen abhängig und können vom Fachmann anhand von einfachen Versuchsreihen ermittelt werden. Die auf diese Weise hergestellten Papiere weisen - je nach angewendeten Verfestigungsbedingungen - entweder praktisch keine Bindefasern mehr auf, d.h. die Bindefasern sind durch den Verfestigungsschritt so vollständig aufgeschmolzen, daß ihre Faserform verloren gegangen ist, oder die Schmelzfasern sind zum Teil erhalten geblieben, und es ist lediglich ein Anschmelzen der Trägerfasern an die Bindefasern erfolgt.

Die erfindungsgemäßen Papiere können insbesondere zur Herstellung von Schichtstoffen verwendet werden, beispielsweise als Deckschichten bei der Verstärkung von "Honeycomb-Schichtstoffen", wie in der WO-A-84/04727 beschrieben oder bei der Verstärkung von Netzwerkstoffen, wie in der EP-A-158,234 beschrieben.

Die in einem ersten Schritt hergestellten Vliese können gegebenenfalls vor der Endverfestigung noch vorverfestigt werden. Dies kann beispielsweise durch Nadeln erfolgen.

Die Endverfestigung zu den erfindungsgemäßen Vliesstoffen erfolgt durch Erhitzen des anfänglich erhaltenen Vlieses auf eine Temperatur, bei der die Bindefasern schmelzen und/oder sich thermoplastisch verformen, wobei sie unter Verlust ihrer Faserstruktur meist sogenannte "Bindesegele" an den Kreuzungs-

punkten der tragenden Aramidfasern ausbilden. Das Erhitzen kann durch Behandlung mit einem heißen Trägermedium, beispielsweise mit Luft erfolgen, oder durch Behandlung mit heißen Walzen oder Kalandern, die gegebenenfalls eine Oberflächenstruktur aufweisen, und dem Vliesstoff eine Prägestruktur verleihen.

Die Dauer der Wärmebehandlung richtet sich z.B. nach den gewünschten Endeigenschaften, nach den Dimensionen des Vlieses und der Natur der das Vlies bildenden Fasersorten. Der Schmelzpunkt der Bindefasern liegt üblicherweise mindestens 10 °C unter dem Schmelz- oder Zersetzungspunkt der tragenden Fasern, insbesondere mehr als 30 °C unter dem Schmelz- oder Zersetzungspunkt der tragenden Fasern.

Bevorzugt wählt man den Schmelzpunkt der Bindefasern soweit unter dem Schmelz- oder Zersetzungspunkt der tragenden Fasern, so daß diese noch keine wesentlichen Eigenschaftsänderungen während der Wärmebehandlung erfahren.

Der Charakter der erfindungsgemäßen Vliesstoffe wird auch durch den Anteil an Schmelzbindern beeinflusst. Je nach Einsatzgebiet wird ein fülliger Vliesstoff mit nur wenigen Verklebungspunkten bevorzugt oder eine fast flächige Verbindung, z.B. für Schichtstoffe. Typische Werte für den Anteil an Schmelzbinder liegen im Bereich von 20-80 Gew.-% Binfaser, bezogen auf die Mengen aus Binfaser und tragender Faser.

Die Flächengewichte der erfindungsgemäßen Vliesstoffe und die Einzeltiter und Stapellängen beider Fasersorten können in weiten Grenzen variiert werden und den Anforderungen der Weiterverarbeitungsprozesse und des Einsatzgebietes angepaßt werden. Typische Werte für die Flächengewichte betragen 30 bis 500 g/m². Typische Werte für die Einzeltiter der Fasern liegen im Bereich von 0,5 bis 5 dtex.

Die die erfindungsgemäßen Vliesstoffe aufbauenden Filamente oder Stapelfasern können einem praktisch runden Querschnitt besitzen oder auch andere Formen aufweisen, wie hantel-, nierenförmige-, dreieckige- bzw. tri- oder multilobale Querschnitte. Es sind Hohlfasern einsetzbar. Ferner lassen sich die beiden Fasertypen in Form von Bi- oder Mehrkomponentenfasern kombinieren, wobei die Bindekomponente mindestens einen Teil der Faseroberfläche ausfüllt.

Während bei den tragenden Verstärkungsfasern im allgemeinen auf hohe Werte für Festigkeit und Modul geachtet wird, können als schmelzende Matrixfasern auch weitgehend unorientierte Fasern verwendet werden.

Zur Vliesherstellung werden die tragenden Aramid-Fasern in bekannter Weise aus Lösungsmitteln ersponnen, und die thermoplastischen Aramide können aus der Lösung oder aus der Schmelze ersponnen werden.

Die erfindungsgemäßen Vliesstoffe bestehen praktisch ausschließlich aus aromatischen Polyamiden und weisen somit alle Vorteile dieser Polymeren auf, wie chemische und thermische Stabilität, eine extrem gute Flammfestigkeit und eine gute Verträglichkeit miteinander. Sie weisen weiterhin alle Vorteile schmelzgebundener Vliesstoffe auf, also etwa ein gutes Reiß- und Weiterreißverhalten.

Die erfindungsgemäßen Vliesstoffe können in an sich üblicher Weise ausgerüstet sein, beispielsweise durch Zusatz von Antistatika, Farbstoffen oder bioziden Zusätzen.

Die erfindungsgemäßen Vliesstoffe lassen sich insbesondere auf Gebieten einsetzen, wo hohe Stabilitäten (chemisch, thermisch und mechanisch) gefragt sind. Beispiele dafür sind der Einsatz als Filtermaterialien, als Isoliermaterialien (thermisch und elektrisch) sowie als Verstärkungsmaterialien für unterschiedliche Substrate (z.B. Kunststoffe oder als Geotextilien).

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben die Erfindung ohne diese zu begrenzen. Mengenangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiele 1 bis 10

Allgemeine Arbeitsvorschrift betreffend Herstellung von Aramidpapieren aus Faserpulp

Stapelfasern des Einzelfasertiters von 1,8 dtex aus Aramiden auf der Basis von Terephthalsäure, p-Phenylendiamin, Dimethylbenzidin und Bis-(4-aminophenoxy)-benzol der Schnittlänge 6 mm werden zu etwa 1 % in Wasser suspendiert und etwa 1,5 bis 2 Stunden im Dissolver bei etwa 1200 Umdrehungen/min behandelt, so daß die Stapelfasern fibrillieren. Überschüssiges Wasser wird abgesaugt und der erhaltene Faserpulp wird in feuchtem Zustand in Wasser aufgeschlämmt und mit unterschiedlichen Anteilen (vergl. Tabelle 1) Stapelfasern einer Schnittlänge von 6 mm aus schmelzbarem Aramid vermischt. Bei dem schmelzbaren Aramid handelt es sich um ein Copolymeres auf der Basis von Terephthalsäure, Isophthalsäure und 2,2'-Bis-(4-aminophenoxyphenyl)-propan, dessen Endgruppen mit Benzoylchlorid verschlossen sind.

Die erhaltene Suspension wird durch Abfiltrieren entwässert und der erhaltene Filterkuchen wird auf eine Heizplatte von etwa 300 °C aufgebracht und bei dieser Temperatur getrocknet; dabei wird der

Trocknungsvorgang durch Behandlung der der Heizplatte abgewandten Seite des Filterkuchens mit einem Bügeleisen von etwa 300 °C unterstützt.

Die auf diese Weise hergestellten Papiere können anschließend noch durch Behandlung in einer Heizpresse weiter verfestigt werden. In der folgenden Tabelle 1 werden die Herstellungsbedingungen unterschiedlicher Aramidpapiere und deren Festigkeiten dargestellt. Die Festigkeitswerte wurden durch die Aufnahmen von Kraft-Dehnungsdiagrammen an 1,5 cm breiten Probestreifen der Papiere festgestellt. Die Messungen wurden mit einem Instron-Tester durchgeführt. Die Einspannlänge betrug dabei 50 mm. Die Festigkeitswerte sind auf das Flächengewicht des Papiers bezogen.

Tabelle 1: Herstellungsbedingungen und flächenbezogene Festigkeiten

Bei- spiel Nr.	Anteil schmelz- barer Aramid- faser (Gew.-%)	Preßbedingungen Heißpresse (bar, °C)	Reißfestigkeit/ Flächengewicht (cN/mg/cm ²)	Bemerkungen
1	5	keine Heißpresse	22	
2	10	keine Heißpresse	13	
3	15	keine Heißpresse	12	
4	20	keine Heißpresse	12	
5	30	keine Heißpresse	14	
6	5	50, 290	26	pergamentähnlich
7	10	50, 290	22	"
8	15	50, 290	31	"
9	20	50, 290	22	"
10	30	50, 290	23	"

Beispiele 11 bis 28

Herstellung von Aramid-Papieren aus Faserpulp

Man arbeitet nach der allgemeinen Vorschrift wie unter Beispielen 1 bis 10 beschrieben. Abweichend dazu werden Stapelfasern aus Aramiden auf der Basis von Terephthalsäure, p-Phenylendiamin, Dimethylbenzidin und Bis-(4-aminophenoxy)-benzol der Schnittlänge 2 mm verwendet. Die Schnittlänge der Aramid-Bindefasern beträgt wie bei den obigen Beispielen jeweils 6 mm.

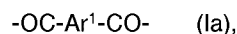
Einzelheiten zur Herstellung und zu den Eigenschaften der Papiere sind in der folgenden Tabelle 2 dargestellt.

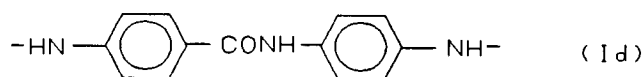
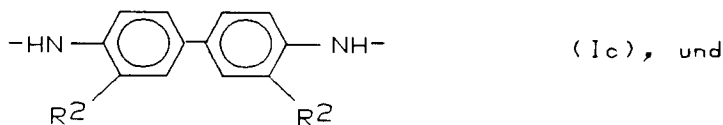
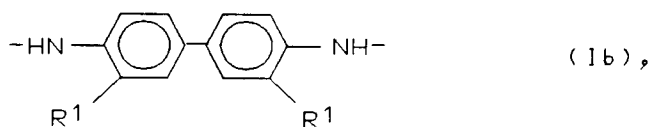
Tabelle 2: Herstellungsbedingungen und flächenbezogene Festigkeiten

Bei- spiel Nr.	Anteil barer faser	schmelz- Aramid- (Gew.-%)	Preßbedingungen Heißpresse (bar, °C)	Reißfestigkeit/ Bemerkungen	
				Flächengewicht (cN/mg/cm ²)	
11	5		keine Heißpresse	60	
12	10		keine Heißpresse	58	
13	15		keine Heißpresse	37	
14	20		keine Heißpresse	32	
15	30		keine Heißpresse	34	
16	5		50, 290	42	pergamentähnlich
17	10		50, 290	49	"
18	15		50, 290	57	"
19	20		50, 290	74	"
20	30		50, 290	60	"
21	5		100, 350	320	
22	10		100, 350	260	
23	15		100, 350	340	
24	30		100, 350	160	
25	5		400, 350	560	
26	10		400, 350	590	
27	15		400, 350	820	
28	20		400, 350	200	

Patentansprüche

1. Schmelzbinderverfestigter Vliesstoff auf der Basis von tragenden Aramidfasern und von Bindefasern aus thermoplastischen Aramiden, deren Schmelzpunkt unter dem Schmelz- oder Zersetzungspunkt besagter tragender Aramidfasern liegt, dadurch gekennzeichnet, daß der Vliesstoff durch das praktisch vollständige Aufschmelzen der Bindefasern verfestigt ist.
2. Vliesstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die tragenden Fasern und die Bindefasern aus in organischen Lösungsmitteln löslichen Aramiden bestehen.
3. Vliesstoff gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als tragende Fasern in organischen Lösungsmitteln lösliche Aramide (Copolyamide) verwendet werden, die mindestens 95 Mol-%, bezogen auf das Polyamid, an wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln Ia, Ib, Ic und Id enthalten,





und bis zu 5 Mol-% m-Bindungen enthaltende, von aromatischen Dicarbonsäuren und/oder von aromatischen Diaminen abgeleitete Struktureinheiten (Ie) und/oder (If) enthalten, wobei die Summe der Molanteile der Struktureinheiten (Ia) + (Ie) und der Molanteile der Struktureinheiten (Ib) + (Ic) + (Id) + (If) im wesentlichen gleich groß sind, und die Anteile der Diaminkomponenten (Ib), (Ic) und (Id) im Verhältnis zur Gesamtmenge dieser Diaminkomponente innerhalb folgender Grenzen liegen:

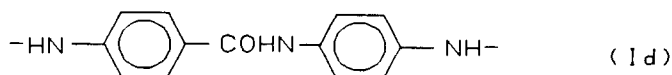
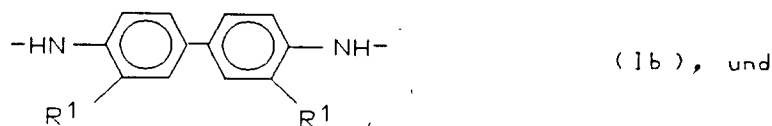
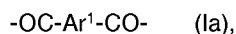
Struktureinheit (Ib): 30-55 Mol-%,
 " (Ic): 15-35 Mol-%,
 " (Id): 20-40 Mol-%,

worin

-Ar¹- und -Ar²- zweiwertige aromatische Reste bedeuten, deren Valenzbindungen in para- oder vergleichbarer koaxialer oder paralleler-Stellung stehen und die durch einen oder zwei inerte Reste, wie Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert sein können, und worin

-R¹ und -R² unabhängig voneinander niedere Alkylreste oder niedere Alkoxyreste oder Halogenatome bedeuten.

4. Vliesstoff gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als tragende Fasern in organischen Lösungsmitteln lösliche Aramide (Copolyamide) verwendet werden, die mindestens 95 Mol-%, bezogen auf das Polyamid, an wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln Ia, Ig, Ib und Id



und bis zu 5 Mol% m-Bindungen enthaltende, von aromatischen Dicarbonsäuren und/oder von aromatischen Diaminen abgeleitete Struktureinheiten (Ie) und/oder (If) enthalten, wobei die Summe der Molanteile der Struktureinheiten (Ia) + (Ie) und der Molanteil der Struktureinheiten (Ig) + (Ib) + (Id) + (If) im wesentlichen gleich groß sind, und die Anteile der Diaminkomponenten (Ig), (Ib) und (Id) im Verhältnis zur Gesamtmenge dieser Diaminkomponenten innerhalb folgender Grenzen liegen:

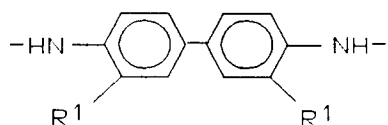
Struktureinheiten (Ig): 15-25 Mol-%,
 " (Ib): 45-65 Mol-%,
 " (Id): 15-35 Mol-%,

worin -Ar¹-, -Ar²- und -R¹ die in Anspruch 3 definierten Bedeutung besitzen.

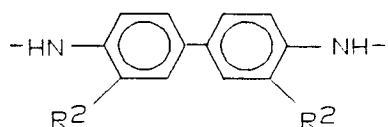
5. Vliesstoff gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als tragende Fasern in organischen Lösungsmitteln lösliche Aramide (Copolyamide) verwendet werden, die mindestens 95 Mol-%, bezogen auf das Polyamid, an wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln Ia, Ig, Ib und Ic enthalten

-OC-Ar¹-CO- (Ia),

-HN-Ar²-NH- (Ig),



(Ib), und



(Ic)

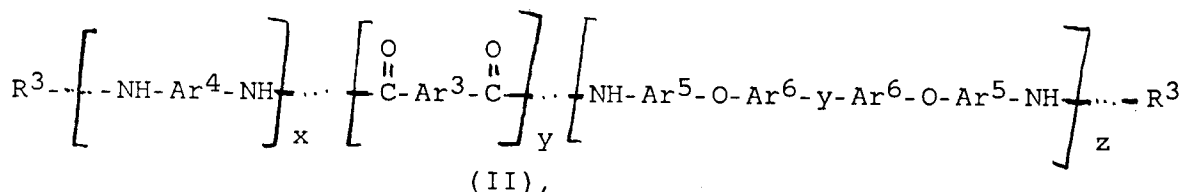
und bis zu 5 Mol-% m-Bindungen enthaltende, von aromatischen Dicarbonsäuren und/oder von aromatischen Diaminen abgeleitete Struktureinheiten (Ie) und/oder (If) enthalten, wobei die Summe der Molanteile der Struktureinheiten (Ia) + (Ie) und der Molanteile der Struktureinheiten (Ig) + (Ib) + (Ic) + (If) im wesentlichen gleich groß sind, und die Anteile der Diaminkomponenten (Ig), (Ib) und (Ic) im Verhältnis zur Gesamtmenge dieser Diaminkomponenten innerhalb folgender Grenzen liegen:

Struktureinheiten (Ig): 20-30 Mol-%,
 " (Ib): 35-55 Mol-%,
 " (Ic): 15-40 Mol-%,

worin -Ar¹-, -Ar²-, -R¹ und -R² die bis Anspruch 3 definierte Bedeutung besitzen.

6. Vliesstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindefasern aus thermoplastischen aromatischen Polyetheramiden bestehen.

7. Vliesstoffe gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Polyetheramide Verbindungen der Formel II sind



worin

Ar³ einen zweiwertigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest bedeutet, dessen freie Valenzen sich in para- oder meta-Stellung oder in vergleichbarer paralleler oder gewinkelter Stellung zueinander befinden,

Ar⁴ eine der für Ar³ angegebenen Bedeutungen haben kann oder eine Gruppe -Ar⁷-Z-Ar⁷- darstellt, wobei Z eine -C(CH₃)₂- oder -O-Ar⁷-O- Brücke ist und Ar⁷ für einen zweiwertigen aromatischen Rest steht,

Ar⁵ und Ar⁶ gleich oder verschieden voneinander sind und für einen substituierten oder unsubstituierten para- oder meta-Arylenrest stehen,

Y eine -C(CH₃)₂-, -SO₂-, -S- oder -C(CF₃)₂-Brücke darstellt, wobei

a) das Polyetheramid ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) im Bereich von 5000 bis 50000 aufweist,

b) die Molekulargewichtskontrolle gezielt durch nicht-stöchiometrische Zugabe der Monomereinheiten erfolgt, wobei die Summe der Molenbrüche x, y und z eins ist, die Summe von x und z nicht gleich y ist und x den Wert null annehmen kann, und

c) die Enden der Polymerkette praktisch vollständig mit monofunktionellen, im Polymer nicht weiterreagierenden Resten R³ verschlossen sind, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können.

8. Papiere auf Basis von Aramidfasern, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen Gehalt von etwa 70 bis 98 Gew.-%, insbesondere 80 bis 90 Gew.-% von tragenden Aramidfasern in Form von fibrillierten Stapelfasern und einen Gehalt von etwa 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% von Bindefasern aus thermoplastischen Aramiden aufweisen, die durch ein Anschmelzen der Trägerfasern an die Bindefasern oder durch ein praktisch vollständiges Aufschmelzen der Bindefasern verfestigt sind.

9. Papiere nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stapellängen der tragenden Aramidfasern 2 bis 6 mm betragen und die Stapellänge der Bindefasern etwa der Stapellänge der Trägerfasern entspricht.

10. Verfahren zur Herstellung eines Vliesstoffes aus tragenden Aramidfasern und Aramid-Bindefasern gemäß Anspruch 1, von denen mindestens eine Fasersorte nicht in organischen Lösungsmitteln löslich ist, umfassend das Herstellen eines Vlieses aus Stapelfasern enthaltend besagte tragende Aramidfasern und besagte Aramid-Bindefasern, gegebenenfalls gefolgt von einer mechanischen Vorverfestigung und einem Erhitzen auf eine Temperatur, so daß die Bindefasern praktisch vollständig aufschmelzen und sich an den Kreuzungspunkten der tragenden Aramidfasern Bindesegele von thermoplastischem Aramidmaterial ausbilden.

11. Verfahren zur Herstellung der Papiere gemäß Anspruch 8 umfassend die Schritte:

i) Herstellen einer wäßrigen Suspension von Aramidträgerfasern und mechanisches Bearbeiten dieser Suspension, so daß die Aramidträgerfasern Fibrillen ausbilden,

ii) Vermischen der fibrillierten Aramidträgerfasern mit etwa 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Fasern, an Bindefasern aus thermoplastischen Aramiden,

iii) Entfernen des Suspensionsmediums und Ausbilden eines Filterkuchens, und

iv) Trocknen und Erwärmen des Filterkuchens auf eine Temperatur, so daß dieser durch ein Anschmelzen der Trägerfasern an die Bindefasern oder durch ein praktisch vollständiges Aufschmelzen der Bindefasern verfestigt wird.

12. Verwendung des Vliesstoffes gemäß Anspruch 1 als Filtermaterial, als Isoliermaterial oder als Verstärkungsmaterial.

13. Verwendung eines Papiers gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Schichtstoffen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 0815

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X A	EP-A-0 128 712 (E. I. DU PONT) * Seite 1-11; Ansprüche 1,7,8-12,14,21,22 * ---	1,8 9-13	D04H1/54 D04H1/42 D21H13/26
X,D	DE-A-2 600 209 (MITSUBISHI) * Seite 1-6; Ansprüche; Beispiele * ---	1	
X A	EP-A-0 092 210 (TEIJIN) * Seite 1-20; Ansprüche 1-5,9; Beispiele * ---	1 3-5	
A	EP-A-0 400 494 (E. I. DU PONT) * das ganze Dokument * ---	3-5,8-11	
A	US-A-3 756 908 (GEORGE CONRAD GROSS) * das ganze Dokument * ---	1,28-13	
A	EP-A-0 392 559 (E. I. DU PONT) * Ansprüche; Beispiele * -----	1-7,8-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D04H D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13 APRIL 1992	Prüfer DURAND F. C.
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			