(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 790 335 A1

# (12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
**20.08.1997 Patentblatt 1997/34**

(51) Int. Cl.[6]: **D01F 6/80**, D01F 1/10

(21) Anmeldenummer: **97101675.3**

(22) Anmeldetag: **04.02.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**DE FR GB IE NL**

(30) Priorität: **15.02.1996 DE 19605511**

(71) Anmelder: **Hoechst Trevira GmbH & Co. KG**
**65929 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
- **Neuert, Richard, Dr.**
  **90610 Winkelhaid (DE)**
- **Idzko, Jürgen, Dr.**
  **86399 Bobingen (DE)**
- **Oakley, E. O.**
  **North Carolina 28 105 (US)**

## (54) Schnittresistente Aramidfasern, Garne enthaltend diese Aramidfasern und dieser Verwendung

(57) Beschrieben werden schnittresistente Fasern enthaltend einen Füllstoff mit einer Härte nach Mohs von größer gleich 3 und als faserbildendes Material ausgewählte in polaren aprotischen organischen Lösungsmitteln lösliche aromatische Polyamide.

Die beschriebenen Fasern lassen sich beispielsweise zur Herstellung von Schutzbekleidung einsetzen.

EP 0 790 335 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Aramidfasern, die eine verbesserte Schnittresistenz aufweisen.

Beim Schmelzspinnen werden faserbildendenden Polymeren üblicherweise Feststoffe, wie Titandioxid oder kolloider Quarz, als Mattierungsmittel beigemischt. Auch der Zusatz anderer Feststoffe, beispielsweise zum Erzeugen magnetischer Eigenschaften ist an sich bekannt. Beispiele dafür sind in der JP-A-55-098,909 oder in der JP-A-3-130,413 zu finden. Der Einsatz derartiger Mattierungsmittel in lösungsgesponnenen Aramidfasern ist bislang nicht üblich.

Der Zusatz von Metallen bei der Herstellung von Schutzbekleidung ist ebenfalls bereits beschrieben worden. Derartige Produkte werden z.B. in den US-A-2,328,105 oder US-A-5,020,161 offenbart.

Schnittresistente Handschuhe wurden ebenfalls bereits beschrieben. Aus den US-A-4,004,295, -4,384,449, -4,470,251 und aus der EP-A-458,343 sind Handschuhe bekannt, die aus hochfesten Fasern bestehen oder die aus Garnen enthaltend Metalldrähte hergestellt worden sind.

Aus der EP-A-599,231 sind Fasern enthaltend flüssigkristalline Polymere bekannt, die mit Füllstoffen einer Härte nach Mohs von wenigstens 3 ausgerüstet sind. In dieser Schrift werden unter anderem auch flüssigkristalline aromatische Polyamide als faserbildendes Material beschrieben.

Aromatische Polyamide (Aramide) sind bekanntlich Rohstoffe von hoher thermischer und chemischer Stabilität sowie geringer Brennbarkeit. So zeigen beispielsweise Fasern und Folien aus solchen Rohstoffen sehr gute mechanische Eigenschaften, wie hohe Festigkeit und hohen Anfangsmodul (Elastizitätsmodul) und sind für technische Einsatzgebiete gut geeignet - beispielsweise zur Verstärkung von Kunststoffen oder als Filtermaterialien.

Es ist bekannt, daß Fäden oder Fasern aus Polyaramiden mit hoher Festigkeit und hohem Anfangsmodul hergestellt werden können, wenn die Amidbindungen an den aromatischen Kernen koaxial oder nahezu parallel zueinander orientiert sind, wodurch starre, stäbchenförmige Polymermoleküle entstehen. Ein typisches Polyamid dieser Art ist beispielsweise Poly-(p-phenylenterephthalamid).

Neben derartigen aromatischen Polyamiden, die infolge ihrer Unlöslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln schwierig herzustellen und zu verarbeiten sind, wurden Copolyamide entwickelt, welche eine gute Löslichkeit in den bekannten Amid-Lösungsmitteln haben, die sich auch gut verspinnen lassen und deren Filamente sich nach Verstrekkung durch hohe Festigkeitswerte und Anfangsmoduli auszeichnen. Beispiele für derartige aromatische Copolyamide finden sich in der DE-PS-2,556,883, in der DE-A-3,007,063, und in den EP-A-199,090, EP-A-364,891, EP-A-364,892, EP-A-364,893 und EP-A-424,860 beschrieben.

Es wurde jetzt gefunden, daß die schon von Haus aus gute Schnittresistenz von Fasern aus derartigen Copolyamiden noch erheblich und über das erwartete Maß hinausgehend verbessert werden kann. Die Schnittresistenz derartiger Fasern, ermittelt nach der sogenannten Cut Protection Performance Test (CCP-Test), liegt üblicherweise mehr als ca. 8 % über derjenigen von Fasern aus unlöslichen Amiden.

Die vorliegende Erfindung betrifft schnittresistente Fasern enthaltend einen Füllstoff mit einer Härte nach Mohs von größer gleich 3 und als faserbildendes Material ein in polaren aprotischen organischen Lösungsmitteln lösliches aromatisches Polyamid enthaltend die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln I, II und gegebenenfalls IIa

$$-OC\text{-}Ar^1\text{-}CO\text{-}NH\text{-}Ar^2\text{-}NH- \quad (I),$$

$$-OC\text{-}Ar^1\text{-}CO\text{-}NH\text{-}Ar^3\text{-}NH- \quad (II),$$

$$-OC\text{-}Ar^1\text{-}CO\text{-}NH\text{-}Ar^{3a}\text{-}NH- \quad (IIa),$$

worin $Ar^1$, $Ar^2$, $Ar^3$ und $Ar^{3a}$ unabhängig voneinander einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in meta-Stellung oder in einer zu diesen Stellungen vergleichbaren parallelen, koaxialen oder gewinkelten Stellung zueinander befinden, und
$Ar^2$, $Ar^3$ und gegebenenfalls $Ar^{3a}$ im Einzelfall jeweils unterschiedliche im Rahmen der gegebenen Definitionen liegende Bedeutungen annehmen, und wobei die jeweiligen dem Polymeren zugrundeliegenden Monomerbausteine so ausgewählt werden, daß sich ein in organischen Lösungsmitteln lösliches und vorzugsweise isotrope Lösungen bildendes aromatisches Polyamid ergibt.

Bei den in den erfindungsgemäßen Fasern einzusetzenden Polymeren handelt es sich um Aramide, die zu einem wesentlichen Anteil para-aromatischen Monomeren aufgebaut sind, und die in polaren aprotischen organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Unter löslichem aromatischen Polyamid ist im Rahmen dieser Erfindung ein aromatisches Polyamid zu verstehen, daß bei 25°C eine Löslichkeit in N-Methylpyrrolidon von mindestens 50 g/l aufweist.

Vorzugsweise enthält das polare aprotische organische Lösungsmittel zumindest ein Lösungsmittel vom Amidtyp, wie z.B. N-Methyl-2-pyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff, N-Methyl-2-piperidon, N,N'-Dimethylethy-

lenharnstoff, N,N,N',N'-Tetramethylmaleinsäureamid, N-Methylcaprolactam, N-Acetylpyrrolidin, N,N-Diethylacetamid, N-Ethyl-2-pyrrolidon, N,N'-Dimethylpropionsäureamid, N,N-Dimethylisobutylamid, N-Methylformamid, N,N'-Dimethylpropylenharnstoff. Für das erfindungsgemäße Verfahren sind die bevorzugten organischen Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid und eine Mischung dieser Verbindungen.

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden aromatischen Polyamiden (im folgenden auch aromatische Copolyamide genannt) handelt es sich um Verbindungen, die in polaren aprotischen organischen Lösungsmitteln vorzugsweise unter der Ausbildung isotroper Lösungen löslich sind und die mindestens zwei, insbesondere drei verschiedene sich in den Diamineinheiten unterscheidende wiederkehrende Struktureinheiten gemäß der obigen Definition aufweisen.

Bedeuten irgendwelche Reste zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position zueinander befinden, so handelt es sich dabei um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können. Im Falle von heterocyclisch-aromatischen Resten weisen diese insbesondere ein oder zwei Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome im aromatischen Kern auf.

Mehrkernige aromatische Reste können miteinander kondensiert sein oder über C-C-Bindungen oder über -CO-NH- Gruppen linear miteinander verbunden sein.

Die Valenzbindungen, die in koaxialer oder parallel zueinander befindlicher Stellung stehen, sind entgegengesetzt gerichtet. Ein Beispiel für koaxiale, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind die Biphenyl-4,4'-en-Bindungen. Ein Beispiel für parallel, entgegegesetzt gerichtete Bindungen sind die Naphthalin-1,5- oder -2,6-Bindungen, während die Naphthalin-1,8-Bindungen parallel gleichgerichtet sind.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander paraständigen freien Valenzen, insbesondere 1,4-Phenylen oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit parallelen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,4-, 1,5- und 2,6-Naphthylen, oder zweikernige über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit koaxialen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 4,4'-Biphenylen.

Bedeuten irgendwelche Reste zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden, so handelt es sich dabei um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können. Im Falle von heterocyclisch-aromatischen Resten weisen diese insbesondere ein oder zwei Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome im aromatischen Kern auf.

Mehrkernige aromatische Reste können miteinander kondensiert sein oder über C-C-Bindungen oder über Brükkengruppen, wie z.B. -O-, -$CH_2$-, -S-, -CO- oder -$SO_2$- miteinander verbunden sein.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander meta-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,3-Phenylen oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,6- und 2,7-Naphthylen, oder zweikernige über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 3,4'-Biphenylen.

Geringere Anteile, beispielsweise bis zu 5 Mol % der Monomereinheiten, bezogen auf das Polymere, können aliphatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, beispielsweise Alkylen- oder Cycloalkyleneinheiten darstellen.

Unter Alkylenresten ist verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkylen zu verstehen, beispielsweise Alkylen mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen, insbesondere Ethylen.

Unter Cycloalkylenresten sind beispielsweise Reste mit fünf bis acht Kohlenstoffatomen zu verstehen, insbesondere Cyclohexylen.

Alle diese aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Reste können mit inerten Gruppen substituiert sein. Darunter sind Substituenten zu verstehen, die die ins Auge gefaßte Anwendung nicht negativ beeinflussen.

Beispiele für solche Substituenten sind Alkyl, Alkoxy oder Halogen.

Unter Alkylresten ist verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkyl zu verstehen, beispielsweise Alkyl mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl.

Unter Alkoxyresten ist verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkoxy zu verstehen, beispielsweise Alkoxy mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy.

Bedeuten irgendwelche Reste Halogen, so handelt es sich dabei beispielsweise um Fluor, Brom oder insbesondere um Chlor.

Bevorzugt verwendet aromatische Polyamide auf der Basis von unsubstituierten Resten.

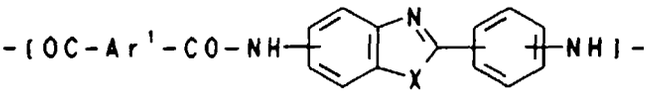
Als Dicarbonsäureeinheit in den aromatischen Polyamiden enthaltend die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln I, II und gegebenenfalls III setzt man vorzugsweise Terephthalsäureeinheiten ein.

In den bevorzugten schnittresistenten Fasern werden besonders aromatische Copolyamide eingesetzt, die die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV oder der Formeln III und VI oder der Formeln III, IV und V oder der Formeln III, IV und VI oder der Formeln IV, V und VI enthalten

$$-OC-Ar^1-CO-NH-Ar^4-NH- \quad (III),$$

$$-OC-Ar^1-CO-NH-Ar^5-Q-Ar^6-NH- \quad (IV),$$

$$-OC-Ar^1-CO-NH-Ar^7-Y-Ar^8-NH- \quad (V),$$



(VI),

worin $Ar^1$ und $Ar^4$ unabhängig voneinander einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren parallelen oder koaxialen Stellung zueinander befinden, insbesondere einkernige oder zweikernige aromatische Reste sind
$Ar^5$ und $Ar^6$ unabhängig voneinander einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren parallelen oder koaxialen Stellung zueinander befinden, oder worin $Ar^6$ zusätzlich einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen kann, dessen freie Valenzen sich in meta-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren gewinkelten Stellung zueinander befinden,
Q eine direkte C-C-Bindung oder eine Gruppe der Formel -O-, -S-, $-SO_2-$, -O-Phenylen-O- oder Alkylen ist,
$Ar^7$ und $Ar^8$ eine der für $Ar^5$ und $Ar^6$ definierten Bedeutungen annehmen,
Y eine der für Q definierten Bedeutungen annimmt oder zusätzlich eine Gruppe der Formel -HN-CO- bedeuten kann, und
X eine Gruppe der Formel -O-, -S- oder insbesondere $-NR^1-$ bedeutet, worin $R^1$ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder insbesondere Wasserstoff ist.

Besonders bevorzugt werden schnittresistente Fasern enthaltend aromatische Copolyamide mit den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V, worin $Ar^1$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^4$ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, $Ar^5$, $Ar^6$ und $Ar^7$ 1,4-Phenylen darstellen, $Ar^8$ 1,3-Phenylen bedeutet, Q -O-1,4-Phenylen-O- ist und Y -O- ist; dabei werden diejenigen aromatischen Copolyamide besonders bevorzugt eingesetzt, bei denen sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V sich innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 40-60 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 1-20 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 15-40 Mol%.

Ebenfalls besonders bevorzugt werden schnittresistente Fasern enthaltend aromatische Copolyamide mit den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V, worin $Ar^1$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^4$ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, $Ar^5$ und $Ar^6$ 1,4-Phenylen darstellen, $Ar^7$ und $Ar^8$ methyl-, methoxy- oder chlorsubstituiertens 1,4-Phenylen bedeuten, Q -O-1,4-Phenylen-O- ist und Y eine direkte C-C-Bindung ist; dabei werden diejenigen aromatischen Copolyamide besonders bevorzugt eingesetzt, bei denen sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V sich innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 10-30 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10-30 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 10-60 Mol%.

Ebenfalls besonders bevorzugt werden schnittresistente Fasern enthaltend aromatische Copolyamide mit den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V, worin $Ar^1$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^4$ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, $Ar^5$ und $Ar^6$ 1,4-Phenylen darstellen, $Ar^7$ und $Ar^8$ methyl-, methoxy- oder chlorsubstituiertens 1,4-Phenylen bedeuten, Q -O- ist und Y eine direkte C-C-Bindung ist; dabei werden diejenigen aromatischen Copolyamide besonders bevorzugt eingesetzt, bei denen sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V sich innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 10-30 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10-30 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 10-60 Mol%.

Ebenfalls besonders bevorzugt werden schnittresistente Fasern enthaltend aromatische Copolyamide mit den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV, worin $Ar^1$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^4$ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, $Ar^5$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^6$ 1,3-Phenylen ist und Q -O- ist; dabei werden diejenigen aromatischen Copolyamide besonders bevorzugt eingesetzt, bei denen sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV sich innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 20-50 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 40-60 Mol%.

Ebenfalls besonders bevorzugt werden schnittresistente Fasern enthaltend aromatische Copolyamide mit den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und VI, worin $Ar^1$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^4$ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist und X -NH- bedeutet; dabei werden diejenigen aromatischen Copolyamide besonders bevorzugt eingesetzt, bei denen sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und VI sich innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 30 - 70 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel VI: 70 - 30 Mol%.

Ebenfalls besonders bevorzugt werden schnittresistente Fasern enthaltend aromatische Copolyamide mit den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und VI, worin $Ar^1$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^4$ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, $Ar^5$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^6$ 1,4- oder 1,3-Phenylen ist, Q -O- oder -O-1,4-Phenylen-O- bedeutet und X -NH- ist; dabei werden diejenigen aromatischen Copolyamide besonders bevorzugt eingesetzt, bei denen sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und VI sich innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 10 - 30 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10 - 40 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel VI: 50 - 70 Mol%.

Ebenfalls besonders bevorzugt werden schnittresistente Fasern enthaltend aromatische Copolyamide mit den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln IV, V und VI, worin $Ar^1$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^5$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^6$ 1,4- oder 1,3-Phenylen ist, Q -O- oder -O-1,4-Phenylen-O- bedeutet, $Ar^7$ und $Ar^8$ methyl-, methoxy- oder chlorsubstituiertes 1,4-Phenylen ist, Y eine direkte C-C-Bindung bedeutet und X -NH- ist; dabei werden diejenigen aromatischen Copolyamide besonders bevorzugt eingesetzt, bei denen sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln IV, V und VI sich innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10 - 40 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 30 - 60 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel VI: 50 - 70 Mol%.

Beispiele für bevorzugte Diaminkombinationen, die diesen bevorzugten wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV oder der Formeln III und VI oder der Formeln III, IV und V oder der Formeln III, IV und VI zugrundeliegen, sind 1,4-Phenylendiamin und 3,4'-Diaminodiphenylether; 1,4-Phenylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 3,3'-Dichlor-, 3,3'-Dimethyl- oder 3,3'-Dimethoxybenzidin; sowie 1,4-Phenylendiamin, 1,4-Bis-(aminophenoxy)-benzol und 3,3'-Dichlor-, 3,3'-Dimethyl- oder 3,3'-Dimethoxybenzidin; sowie 1,4-Phenylendiamin, 3,4'-Diaminodiphenylether und 3,3'-Dichlor-, 3,3'-Dimethyl- oder 3,3'-Dimethoxybenzidin; sowie 1,4-Phenylendiamin, 3,4'-Diaminodiphenylether und 4,4'-Diaminobenzanilid; sowie 1,4-Phenylendiamin, 1,4-Bis-(aminophenoxy)-benzol und 3,4'-Diaminodiphenylether; sowie 1,4-Phenylendiamin und 5(6)-Amino-2-(para-aminophenyl)-benzimidazol; sowie 1,4-Phenylendiamin, 5(6)-Amino-2-(para-aminophenyl)-benzimidazol und 3,3'-Dichlor-, 3,3'-Dimethyl- oder 3,3'-Dimethoxybenzidin; sowie 1,4-Phenylendiamin, 5(6)-Amino-2-(para-aminophenyl)-benzimidazol und 3,4'-Diaminodiphenylether; sowie 3,3'-Dichlor-, 3,3'-Dimethyl- oder 3,3'-Dimethoxybenzidin, 5(6)-Amino-2-(para-aminophenyl)-benzimidazol und 1,4-Bis-(aminophenoxy)-benzol; sowie 5(6)-Amino-2-(para-aminophenyl)-benzimidazol, 3,3'-Dichlor-, 3,3'-Dimethyl- oder 3,3'-Dimethoxybenzidin und 3,4'-Diaminodiphenylether; sowie 1,4-Phenylendiamin, 5(6)-Amino-2-(para-amino-

phenyl)-benzimidazol und 1,4-Bis-(aminophenoxy)-benzol.

Aramide, die sich von solchen Diaminkombinationen ableiten und die sich bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung einsetzen lassen, sind zum Teil in den EP-A-199,090, EP-A-364,891, EP-A-364,892, EP-A-364,893 und EP-A-424,860 beschrieben.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden aromatischen Polyamide sind an sich bekannt.

Die Polykondensation und die Herstellung von Fasern aus den erfindungsgemäß einzusetzenden Coaramiden erfolgt nach an sich bekannten Verfahren, wie diese z.B. in den oben aufgeführten Schriften beschrieben worden sind. Das Einmischen des Füllstoffes und die Herstellung von füllstoffhaltigen Fasern kann beispielsweise nach dem in der EP-A-662,534 beschriebenen Verfahren erfolgen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden aromatischen Copolyaramide müssen ein für die Faserherstellung ausreichendes Molekulargewicht aufweisen. Eine ausreichende Molekül-Kettenlänge der erfindungsgemäß einzusetzenden Copolyaramide liegt beispielsweise vor, wenn die Viskosität der bei der Polykondensation erhaltenen Polymerlösung einer inhärenten Viskosität des Polymers von mehr als 2,5 dl/g, vorzugsweise 2,5 bis 7,0 dl/g, entspricht.

Unter inhärenter Viskosität wird der Ausdruck

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$$ verstanden.

$\eta_{rel}$ bedeutet dabei die relative Viskosität, c die angewandte Konzentration in g/100 ml.

Sie wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung bestimmt an 0,25 %igen Lösungen von Polymer in N-Methylpyrrolidon bei 25°C.

Der in den erfindungsgemäßen Fasern zum Einsatz kommende Füllstoff weist ganz allgemein eine Härte nach Mohs von größer gleich 3, vorzugsweise größer gleich 5 auf.

Als Füllstoffe lassen sich beliebige Materialien einsetzen, also Halbmetalle oder vorzugsweise Metalle oder Nichtmetalle sowie Legierungen dieser Materialien, sofern diese die oben definierte Härte aufweisen.

Bevorzugt eingesetzte Metalle sind beispielsweise Aluminium, Eisen, Nickel, rostfreier Stahl, Kupfer, Zink, Tantal, Titan, Wolfram oder Mischungen davon.

Besonders bevorzugt werden Metallegierungen mit Wolfram als Legierungsbestandteil, die eine Härte nach Mohs von 6,5 bis 7,5 aufweisen.

Bevorzugt eingesetzte Nichtmetalle sind beispielsweise Metalloxide, wie Aluminiumoxid; Metallcarbide, wie Wolframcarbid; Metallnitride, Metallsilikate, Metallsulfate, Metalphosphate, Metallboride oder Mischungen davon. Des weiteren können auch keramische Materialien eingesetzt werden.

Der Anteil des Füllstoffes in der erfindungsgemäßen Faser ist auf jeden Fall so zu wählen, daß die Schnittresistenz im Vergleich mit der unmodifizierten Faser vergrößert ist, beispielsweise um mindestens mehr als 8 % (gemessen nach dem CPP-Test). Überraschenderweise werden die übrigen mechanischen Eigenschaften der Fasern, wie Zugfestigkeit oder Modul, durch den Einsatz des Füllstoffes nur unwesentlich beeiträchtigt. So sinkt beispielsweise die Zugfestigkeit einer gefüllten Faser mit erhöhter Schnittfestigkeit auf etwa 205 cN/tex, verglichen mit der Zugfestigkeit von etwa 215 cN/tex der ungefüllten Faser.

Typische Mengen an Füllstoff bewegen sich im Bereich von weniger als 25 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Faser, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 20 Gew.%.

Die Partikelform des zum Einsatz kommenden Füllstoffes kann beliebig sein; beispielsweise kugel- oder ellipsenförmig oder auch irregulär. Der Füllstoff wird beispielsweise in Form eines Pulvers eingemischt.

Vorzugsweise weist der Füllstoff einen mittleren Teilchendurchmesser von kleiner gleich 20 µm, insbesondere von 0,05 bis 5 µm auf.

Der Begriff "Fasern" ist im Rahmen dieser Erfindung in seiner breitesten Bedeutung zu verstehen; dazu zählen also zum Beispiel Stapelfasern oder insbesondere Filamente beliebiger Titer, einschließlich von Monofilamenten.

Die erfindungsgemäßen Fasern zeichnen sich durch ausgezeichnete mechanische Eigenschatten, wie hohe Reißfestigkeiten und Anfangsmoduli und niedrige Reißdehnungen, sowie durch die oben erwähnte erhöhte Schnittresistenz aus.

Die erfindungsgemäßen Fasern weisen vorzugsweise Einzelfilamenttiter von größer gleich 0,6 dtex, insbesondere von 1 bis 20 dtex, auf.

Die Zugfestigkeit der erfindungsgemäßen Fasern beträgt vorzugsweise 150 bis 300 cN/tex.

Der Anfangsmodul, bezogen auf 100 % Dehnung, der erfindungsgemäßen Fasern beträgt vorzugsweise 20 bis 120 N/tex.

Die Querschnittsform der erfindungsgemäßen Fasern kann beliebig sein, beispielsweise dreieckig, tri- oder multilobal oder insbesondere elliptisch oder rund.

Die erfindungsgemäßen Fasern lassen sich zur Herstellung von Schutzkleidung, Antivandalismus-Textilien und Verbundwerkstoffen einsetzen. Die Verwendung der Fasern zu diesen Zwecken ist ebenfalls Gegenstand der vorliegen-

den Erfindung.

Die erfindungsgemäßen Fasern werden im allgemeinen in Form von Garnen eingesetzt. Dabei kann es sich um sekundärgesponnene Garne oder vorzugsweise um Multifilamentgarne handeln. Typische Garntiter bewegen sich im Bereich von 50 bis 9000 dtex.

Garne enthaltend die erfindungsgemäßen Fasern sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Einer bevorzugte Ausführungsform betrifft Mischgarne enthaltend die erfindungsgemäßen Fasern und Fasern aus anorganischen Materialien, wie Glas, Bor, Kohlenstoff, Metallen oder keramischen Materialien. Derartige Mischgarne zeichnen sich durch eine nochmals erhöhte Schnittresistenz aus.

Das nachfolgende Beispiel verdeutlicht die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiel 1:

Eine Faser bestehend aus einem aromatischen Copolyamid abgeleitet von Terephthaloylchlorid, 50 Mol.-% 3,3'-Dimethylbenzidin, 25 Mol.-% p-Phenylendiamin und 25 Mol.-% 1,4-Bis-(4-aminophenoxy)-benzol und aus 0,5 Gew.-% Aluminiumoxid wurde hinsichtlich der Zugfestigkeit und der Schnittfestigkeit mit einer ungefüllten Faser aus demselben aromatischen Copolyamid verglichen. Es wurden folgende Werte ermittelt:

| | Schnittfestigkeit (CPP-Text) [ounze per squ. yard] | Zugfestigkeit [cN/tex] |
|---|---|---|
| ungefüllte Faser | 96 | 212 |
| gefüllte Faser | 110 | 203 |

## Patentansprüche

1. Schnittresistente Faser enthaltend einen Füllstoff mit einer Härte nach Mohs von größer gleich 3 und als faserbildendes Material ein in polaren aprotischen organischen Lösungsmitteln lösliches aromatisches Polyamid enthaltend die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln I, II und gegebenenfalls IIa

$$-OC-Ar^1-CO-NH-Ar^2-NH- \quad (I),$$

$$-OC-Ar^1-CO-NH-Ar^3-NH- \quad (II),$$

$$-OC-Ar^1-CO-NH-Ar^{3a}-NH- \quad (IIa),$$

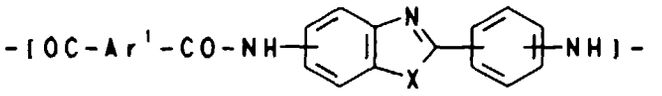
worin $Ar^1$, $Ar^{2,}$ $Ar^3$ und $Ar^{3a}$ unabhängig voneinander einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in meta-Stellung oder in einer zu diesen Stellungen vergleichbaren parallelen, koaxialen oder gewinkelten Stellung zueinander befinden, und $Ar^2$, $Ar^3$ und gegebenenfalls $Ar^{3a}$ im Einzelfall jeweils unterschiedliche im Rahmen der gegebenen Definitionen liegende Bedeutungen annehmen, und wobei die jeweiligen dem Polymeren zugrundeliegenden Monomerbausteine so ausgewählt werden, daß sich ein in organischen Lösungsmitteln lösliches und vorzugsweise isotrope Lösungen bildendes aromatisches Polyamid ergibt.

2. Schnittresiste Faser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polyamid die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV oder der Formeln III und VI oder der Formeln III, IV und V oder der Formeln III, IV und VI oder der Formeln IV, V und VI enthält

$$-OC-Ar^1-CO-NH-Ar^4-NH- \quad (III),$$

$$-OC-Ar^1-CO-NH-Ar^5-Q-Ar^6-NH- \quad (IV),$$

$$-OC-Ar^1-CO-NH-Ar^7-Y-Ar^8-NH- \quad (V),$$



(VI),

worin $Ar^1$ und $Ar^4$ unabhängig voneinander einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren parallelen oder koaxialen Stellung zueinander befinden, insbesondere einkernige oder zweikernige aromatische Reste sind,
$Ar^5$ und $Ar^6$ unabhängig voneinander einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren parallelen oder koaxialen Stellung zueinander befinden, oder worin $Ar^6$ zusätzlich einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellen kann, dessen freie Valenzen sich in meta-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren gewinkelten Stellung zueinander befinden,
Q eine direkte C-C-Bindung oder eine Gruppe der Formel -O-, -S-, $-SO_2-$, -O-Phenylen-O- oder Alkylen ist,
$Ar^7$ und $Ar^8$ eine der für $Ar^5$ und $Ar^6$ definierten Bedeutungen annehmen,
Y eine der für Q definierten Bedeutungen annimmt oder zusätzlich eine Gruppe der Formel -HN-CO- bedeuten kann, und
X eine Gruppe der Formel -O-, -S- oder insbesondere $-NR^1-$ bedeutet, worin $R^1$ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder insbesondere Wasserstoff ist.

3. Schnittresiste Faser nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß aromatischen Copolyamide die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V enthalten, worin $Ar^1$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^4$ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, $Ar^5$, $Ar^6$ und $Ar^7$ 1,4-Phenylen darstellen, $Ar^8$ 1,3-Phenylen bedeutet, Q -O-1,4-Phenylen-O- ist und Y -O- ist, wobei sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V vorzugsweise innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 40-60 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 1-20 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 15-40 Mol%

4. Schnittresiste Fasern nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Copolyamide die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V enthalten, worin $Ar^1$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^4$ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, $Ar^5$ und $Ar^6$ 1,4-Phenylen darstellen, $Ar^7$ und $Ar^8$ methyl-methoxy- oder chlorsubstituiertens 1,4-Phenylen bedeuten, Q -O-1,4-Phenylen-O- ist und Y eine direkte C-C-Bindung ist, wobei sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V vorzugsweise innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 10-30 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10-30 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 10-60 Mol%.

5. Schnittresiste Fasern nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Copolyamide die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V enthalten, worin $Ar^1$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^4$ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, $Ar^5$ und $Ar^6$ 1,4-Phenylen darstellen $Ar^7$ und $Ar^8$ methyl-, methoxy- oder chlorsubstituiertens 1,4-Phenylen bedeuten, Q -O- ist und Y eine direkte C-C-Bindung ist, wobei sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und V vorzugsweise innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der. Formel III: 10-30 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10-30 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 10-60 Mol%.

6. Schnittresiste Fasern nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Copolyamide die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV enthalten, worin $Ar^1$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^4$ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, $Ar^5$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^6$ 1,3-Phenylen ist und Q -O- ist, wobei sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV vorzugsweise innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 20-50 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 40-60 Mol%.

7. Schnittresiste Fasern nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Copolyamide die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und VI enthalten, worin $Ar^1$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^4$ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist und X -NH- bedeutet, wobei sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und VI vorzugsweise innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 30-70 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel VI: 70-30 Mol%.

8. Schnittresiste Fasern nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Copolyamide die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und VI enthalten, worin $Ar^1$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^4$ 1,4-Phenylen oder ein zweiwertiger Rest des 4,4'-Diaminobenzanilids ist, $Ar^5$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^6$ 1,4- oder 1,3-Phenylen ist, Q -O- oder -O-1,4-Phenylen-O- bedeutet und X -NH- ist, wobei sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III, IV und VI vorzugsweise innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel III: 10-30 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10-40 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel VI: 50-70 Mol%.

9. Schnittresiste Fasern nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Copolyamide die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln IV, V und VI enthalten, worin $Ar^1$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^5$ 1,4-Phenylen ist, $Ar^6$ 1,4- oder 1,3-Phenylen ist, Q -O- oder -O-1,4-Phenylen-O- bedeutet, $Ar^7$ und $Ar^8$ methyl-, methoxy- oder chlorsubstituiertes 1,4-Phenylen ist, Y eine direkte C-C-Bindung bedeutet und X -NH- ist, wobei sich die Mengenanteile der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln IV, V und VI vorzugsweise innerhalb folgender Bereiche, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Struktureinheiten, bewegen:

wiederkehrende Struktureinheit der Formel IV: 10-40 Mol%,
wiederkehrende Struktureinheit der Formel V: 30-60 Mol%, und
wiederkehrende Struktureinheit der Formel VI: 50-70 Mol%.

10. Schnittresistente Faser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff in einer Menge von 0,05 bis 20 Gew.% in der Faser enthalten ist.

11. Schnittresistente Faser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff eine Härte nach Mohs von größer gleich 5 aufweist.

12. Schnittresistente Faser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff einen mittleren Teilchendurchmesser von kleiner gleich 20 µm, vorzugsweise von 0,05 bis 5 µm aufweist.

13. Schnittresistente Faser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff die Form eines Ellipsoids aufweist, daß einen mittleren Teilchendurchmesser von kleiner gleich 20 µm, vorzugsweise von 0,05 bis 5 µm aufweist.

14. Schnittresistente Faser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff ein Metall und/oder eine Metallegierung ist, vorzugsweise Aluminium, Eisen, Nickel, rostfreier Stahl, Kupfer, Zink, Tantal, Titan, Wolfram oder Mischungen dieser Metalle.

15. Schnittresistente Faser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff ein Nichtmetall ist, vorzugsweise ein Metalloxid, Metallcarbid, Metallnitrid, Metallsilikat, Metallsulfat, Metalphosphat, Metallborid oder

Mischungen dieser Nichtmetalle.

16. Schnittresiste Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen Einzelfilamenttiter von 1 bis 20 dtex aufweisen.

17. Garne enthaltend die Fasern nach Anspruch 1.

18. Game nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich dabei um Mischgame enthaltend Fasern nach Anspruch 1 und Fasern aus anorganischen Materialien handelt.

19. Garne nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Fasern aus anorganischen Materialien Fasern aus Glas, Bor, Kohlenstoff, Metallen oder keramischen Materialien handelt.

20. Verwendung der schnittresisten Fasern nach Anspruch 1 zur Herstellung von Schutzbekleidung,Antivandalismus-Textilien und Verbundwerkstoffen.

Europäisches Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 1675

## EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
|---|---|---|---|
| A | WO 95 31593 A (HOECHST CELANESE CORP)<br>* das ganze Dokument *<br>--- | 1-20 | D01F6/80<br>D01F1/10 |
| A | US 5 296 543 A (KASOWSKI ROBERT V ET AL)<br>--- | | |
| D,A | EP 0 599 231 A (HOECHST CELANESE CORP)<br>--- | | |
| P,A | WO 96 41042 A (HOECHST CELANESE CORP)<br>----- | | |

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)

D01F

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer |
|---|---|---|
| DEN HAAG | 20.Mai 1997 | Tarrida Torrell, J |

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

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)