

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 806 500 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

12.11.1997 Patentblatt 1997/46

(51) Int. Cl.⁶: **D01F 6/66, D01D 5/40**

(21) Anmeldenummer: **97107360.6**

(22) Anmeldetag: **05.05.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **07.05.1996 DE 19618330**

(71) Anmelder:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- **Berbner, Heinz**
69509 Mörlenbach (DE)
- **Eichenauer, Ulrich, Dr.**
67459 Böhl-Iggelheim (DE)

• **Göpel, Jürgen**

68165 Mannheim (DE)

• **Neufeld, Eckhard**

67117 Limburgerhof (DE)

• **Zettler, Hans Dieter**

67269 Grünstadt (DE)

(74) Vertreter:

Isenbruck, Günter, Dr. et al

Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-

Pagenberg-Dost-Altenburg-Frohwitter-Geissler

& Partner

Theodor-Heuss-Anlage 12

68165 Mannheim (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von fibrillen**

(57) Fibrillen und Verfahren zur Herstellung dieser Fibrillen durch Eintragen einer Lösung eines Polyarylenethers in einem geeigneten organischen Lösungsmittel in ein flüssiges Fällmedium unter gleichzeitiger Einwirkung von Scherkräften, wobei beim Eintragen der Lösung in das Fällmedium im Fibrillenbildungsraum ein Scherfeld mit einer mittleren Energiedichte von mindestens $5 \text{ W} \cdot \text{s/cm}^3$ herrscht.

EP 0 806 500 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fibrillen durch Eintragen einer Lösung eines Polyarylenethers in einem geeigneten organischen Lösungsmittel in ein flüssiges Fällmedium unter gleichzeitiger Einwirkung von Scherkräften, wobei beim Eintragen der Lösung in das Fällmedium im Fibrillenbildungsraum ein Scherfeld mit einer mittleren Energiedichte von mindestens $5 \text{ W} \cdot \text{s/cm}^3$ herrscht, sowie Fibrillen an sich, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden können, und deren Verwendung als Binfaser bei der Herstellung von Papieren, Dichtungen, Reibbelägen und Vliesen.

Derartige Fibrillen werden in großem Umfang in vielen Gebieten der Technik zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit, insbesondere der Steifigkeit, von synthetischen und natürlichen Werkstoffen bzw. daraus hergestellten Formkörpern oder als Binfaser bzw. Prozeßfaser bei der Herstellung von Spezialpapieren verwendet.

Demgemäß sind bereits mehrere Verfahren zur Herstellung von Fibrillen aus Polymeren bekannt.

So beschreibt die DE-A 14 69 120 ein Verfahren zur Herstellung von Suspensionen aus Fibrillen, wenn Polymere aus einer Lösung durch Dispergieren der Lösung in einem Fällmedium unter Einwirkung von Scherkräften ausgefällt werden. Die Scherwirkung wird entweder durch einen Rührer (Waring-Mischer) oder mittels einer turbulent strömenden Flüssigkeit erzeugt. Diese Fibrillen können band-, film- oder faserförmig sein oder als Gemisch dieser Strukturen vorliegen, d.h. sie sind nicht einheitlich. Fibrillen aus Polyarylenethern werden dort nicht beschrieben.

Aus der DE-A 22 52 758 ist ferner ein Verfahren zum Erzeugen von Fibrillen aus Polymeren mit hohem Molekulargewicht bekannt. Bei diesem Verfahren ist es allerdings nötig, eine heiße Lösung des Polymers einer schnell rotierenden Zentrifugalspinnvorrichtung (Hammermühle) zuzuführen. Nach der angegebenen Verfahrensweise wird im ersten Verfahrensschritt die Polymerlösung orientiert und in einem zweiten Verfahrensschritt das gelöste Polymer ausgefällt. Das erhaltene Verfahrensprodukt besteht jedoch nur aus einer durch Lösungsmittel gequollenen Fasermasse, aus der die einzelnen Fibrillen erst noch isoliert werden müssen. Dies erfolgt durch eine Reihe nachfolgender aufwendiger Arbeitsvorgänge, wie Abpressen des Lösungsmittels, Schneiden der Fasermasse und Ausführung mehrerer Mahlvorgänge.

Die DE-A 22 08 553 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fibrillen aus linearen Polyolefinen, wie z.B. Ziegler-Polyethylen, bei dem das Polyolefin oberhalb seiner Schmelzlösetemperatur in einem Lösungsmittel gelöst einer Entspannungsverdampfung unterworfen wird. Diese Methode erfordert einen sehr hohen Energieaufwand, da die Schmelzlösetemperaturen von Polymeren wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid und Polystyrol sehr hoch, d.h. über 100°C , sind.

Ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Fibrillen aus Polymeren oder Copolymeren des Styrols, des Vinylchlorids oder des Vinylidenchlorids beschreibt die DE-A 25 16 561. Gemäß dieser Druckschrift werden Lösungen dieser Polymere oder Copolymere in Methylethylketon, Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan in ein flüssiges Fällmedium unter gleichzeitiger Einwirkung von Scherkräften eingebracht, wobei beim Eintragen dieser Lösungen in das Fällmedium im Fibrillenbildungsraum des Scherfeldes eine mittlere Energiedichte von mindestens $5 \text{ W} \cdot \text{s/cm}^3$ herrscht. Dieses Verfahren wird bei Raumtemperatur durchgeführt.

Ein sehr ähnliches Verfahren zur Herstellung von Fibrillen aus Polytrifluorchlorethylen oder Copolymeren des Ethylens und Trifluorchlorethylens oder Copolymeren aus Tetrafluorethylen und Vinylidenfluorid wird in der DE-A 26 46 332 beschrieben, wobei die Polymere oder Copolymere in den oben genannten Lösungsmitteln bei erhöhter Temperatur gelöst werden müssen, was ebenfalls zu einem hohen Energieverbrauch führt.

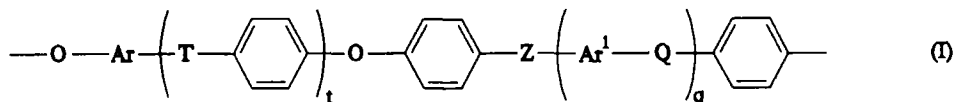
Die DE-A 25 43 824 beschreibt ein aufwendiges Verfahren zur Herstellung von Fibrillen aus Poly(amid-imid)-harzen, in dem die Polymere ebenfalls in einem organischen Lösungsmittel (a) gelöst und vor dem Eintragen in das Fällmedium (b) mit einem organischen, cyclischen Ether (c), der das obige Harz nicht löst, mit dem organischen Lösungsmittel (a) und dem Fällmedium (b) aber unbegrenzt homogen mischbar ist, in einem bestimmten Volumenverhältnis gemischt werden. Dieser Schrift ist zu entnehmen, daß bei Anwendung des Verfahrens gemäß der oben beschriebenen DE-A 26 46 332 bzw. der DE-A 25 16 561 auf Poly(amid-imid)harze keine diskreten Fibrillen, sondern lediglich feinteilige pulverartige Partikel erhalten werden, die keine Tendenz zur Vliesbildung zeigen. Darüber hinaus sind die mit dem herkömmlichen Verfahren hergestellten Partikel meistens stark lösungsmittelhaltig, so daß die nachfolgende Aufarbeitung erschwert und aufwendig ist.

Wie sich aus der obigen Zusammenfassung des Standes der Technik ergibt, ist ein Verfahren zur Herstellung von Fibrillen aus Polyarylenethern nicht bekannt. Da sich aber gerade Polyarylenether aufgrund ihrer hohen mechanischen Festigkeit sehr gut zur Verstärkung von synthetischen und natürlichen Materialien eignen, lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Fibrillen aus Polyarylenethern bereitzustellen, das es ermöglichen sollte, in einem einzigen Verfahrensschritt bei niedriger Temperatur Fibrillen hoher Qualität zu erzeugen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das eingangs erwähnte Verfahren zur Herstellung von Fibrillen gelöst. Dabei wurde überraschenderweise gefunden, daß Fibrillen dieser relativ schwer löslichen und relativ starren Polymere und Copolymere durch Verfahrensschritte erhalten werden können, die, wie sich aus der obigen Zusammenfassung des Standes der Technik ergibt, bislang lediglich für relativ gut lösliche und flexible Polymere und Copolymere erfolgreich angewendet wurden.

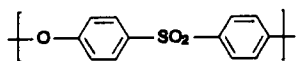
Unter Fibrillen im Sinne der Erfindung werden faserige Partikel aus synthetischen Polymeren verstanden, die morphologisch nach Größe und Gestalt sowie in ihren Eigenschaften Cellulosefasern ähnlich sind. Im angelsächsischen Sprachgebrauch ist der Ausdruck "fibrils" üblich.

Der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff *Polyarylenether* bezeichnet Polymere und Copolymere, die die wiederkehrenden Einheiten I enthalten

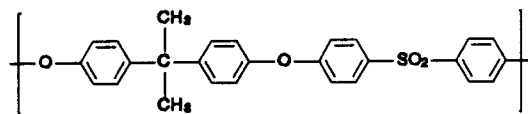


Dabei könnten t und q jeweils den Wert 0, 1, 2 oder 3 annehmen. T, Q und Z können unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein. Sie können eine chemische Bindung oder eine Gruppe ausgewählt aus -O-, SO₂-, -S-, C=O, -N=N- oder S=O sein. Daneben können T, Q und Z auch für eine Gruppe der allgemeinen Formel -R^aC=CR^b- oder -CR^cR^d- stehen, wobei R^a und R^b jeweils Wasserstoff oder C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen, R^c und R^d jeweils Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl- wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, t-Butyl, n-Hexyl, C₁- bis C₁₀-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy oder C₆- bis C₁₈-Arylgruppen wie Phenyl oder Naphthyl bedeuten. Die Reste R^c und R^d können auch zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen cycloaliphatischen Ring, bevorzugt einen C₅- bis C₇-Cycloalkylring bilden. Dieser Cycloalkylring kann seinerseits einen oder mehrere Substituenten tragen. Zu den bevorzugten Substituenten zählen C₁- bis C₁₀-Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl oder i-Propyl, insbesondere Methyl. Bevorzugt werden Polyarylenether A, in denen T, Q und Z -O-, -SO₂-, C=O, eine chemische Bindung oder eine Gruppe der Formel -CR^cR^d bedeuten. Zu den bevorzugten Resten R^c und R^d zählen Wasserstoff und Methyl. Von den Gruppen T, Q und Z bedeutet mindestens eine -SO₂- oder C=O. Ar und Ar¹ stehen für C₆- bis C₁₈-Arylgruppen, wie 1,5-Naphthyl, 1,6-Naphthyl, 2,7-Naphthyl, 1,5-Anthryl, 9,10-Anthryl, 2,6-Anthryl, 2,7-Anthryl oder Biphenyl, insbesondere Phenyl. Vorzugsweise sind diese Arylgruppen nicht substituiert. Sie können jedoch Substituenten, ausgewählt aus C₁- bis C₁₀-Alkyl- wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, t-Butyl, n-Hexyl, C₆- bis C₁₈-Aryl wie Phenyl oder Naphthyl, C₁- bis C₁₀-Alkoxyreste wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy oder Halogenatome haben. Zu den davon bevorzugten Substituenten gehören Methyl, Phenyl, Methoxy und Chlor.

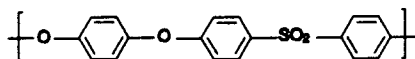
Einige besonders geeignete wiederkehrende Einheiten sind im folgenden aufgeführt.



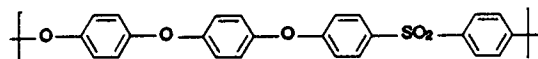
(h)



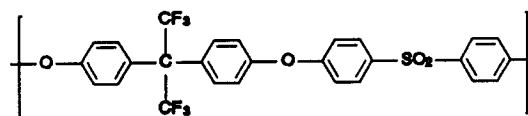
(i)



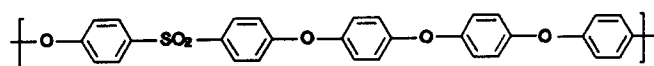
(j)



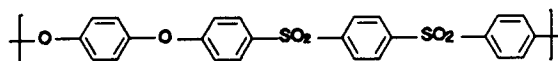
(k)



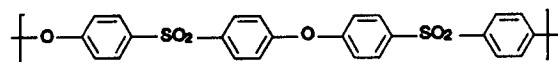
(l)



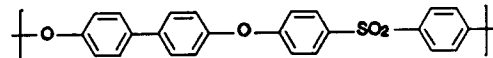
(m)



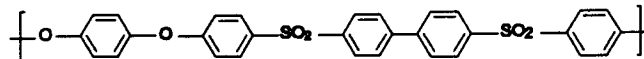
(n)



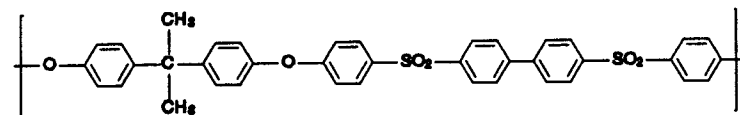
(o)



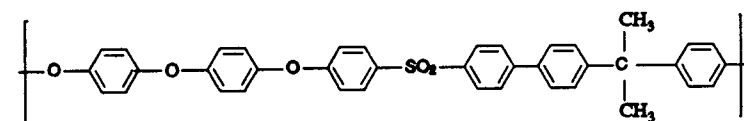
(p)



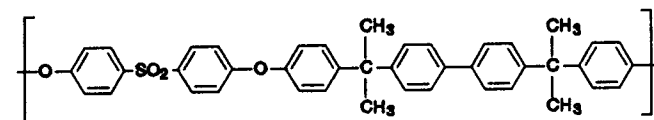
(q)



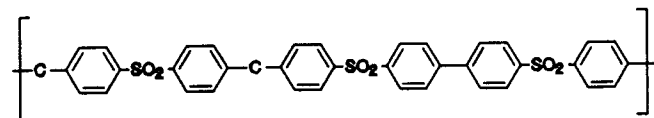
(r)



(s)

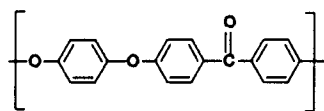


(t)



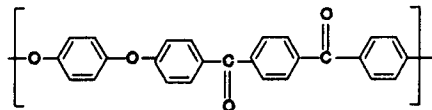
(u)

5



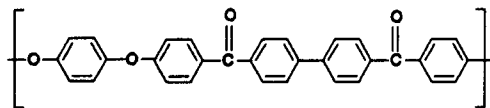
(1a)

10



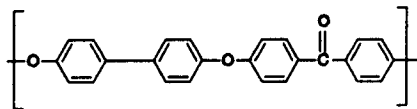
(1b)

15



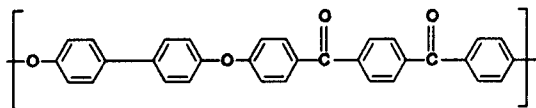
(1c)

20



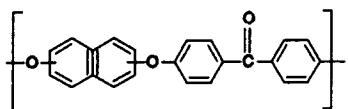
(1d)

25



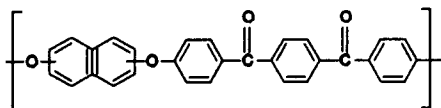
(1e)

30



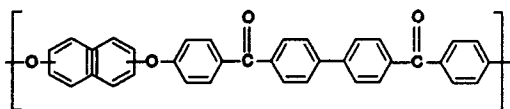
(1f)

35



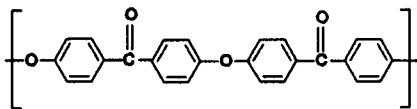
(1g)

40



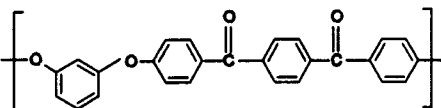
(1h)

45



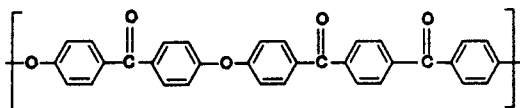
(1i)

50

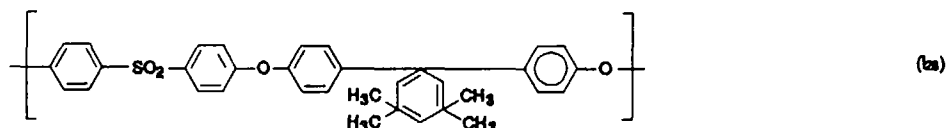
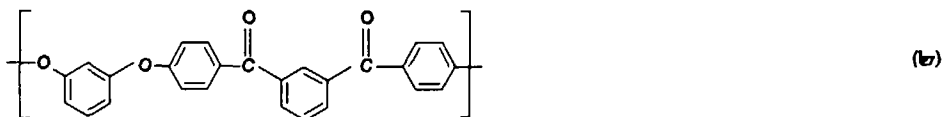
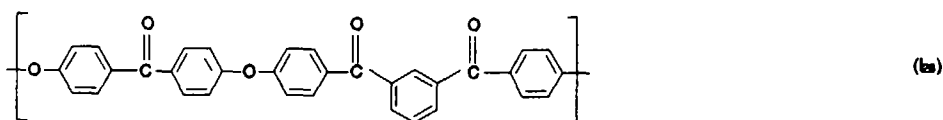


(1j)

55



(1k)



20 Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Fibrillen aus einem Polyarylensulfon oder einem Polyarylenethersulfon hergestellt, wobei Polymere mit den wiederkehrenden Einheiten (I₁) und (I₂) besonders bevorzugt sind.

Die Polyarylenether können auch Co- oder Blockcopolymere sein, in denen Polyarylenethersegmente und Seg-
 25 mente von anderen thermoplastischen Kunststoffen wie Polyamiden, Polyestern, aromatischen Polycarbonaten, Polyester-carbonaten, Polysiloxanen, Polyimiden oder Polyetherimiden vorliegen. Das Zahlenmittel der Molekulargewichte M_n der Blöcke- bzw. der Pfropfarme in den Copolymeren liegen in der Regel im Bereich von 1.000 bis 30.000 g/mol. Die Blöcke unterschiedlicher Struktur können alternierend oder statistisch angeordnet sein. Der Gewichtsanteil der Polyarylenether in den Co- oder Blockcopolymeren beträgt im allgemeinen mindestens 10 Gew.-%. Der Gewichtsanteil der Polyarylenether kann bis zu 97 Gew.-% betragen. Bevorzugt werden Co- oder Blockcopolymere mit einem
 30 Gewichtsanteil an Polyarylenether mit bis zu 90 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Co- und Blockcopolymere mit 20 bis 80 Gew.-% Polyarylenether verwendet.

Im allgemeinen weisen die Polyarylenether ein Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n im Bereich von 10.000 bis 60.000 g/mol, vorzugsweise 10.000 bis 40.000 g/mol, und relative Viskositäten von 1,25 bis 1,95 auf. Die relativen Viskositäten werden je nach Löslichkeit der Polyarylenether entweder in 1 Gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung, in
 35 Mischungen aus Phenol und Dichlorbenzol, wobei das Mischungsverhältnis im allgemeinen ungefähr 1:1 v/v beträgt, oder als 0,5 Gew.-%ige Lösung in 96%-iger Schwefelsäure bei jeweils 20 °C bzw. 25 °C gemessen.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Lösung eines Polyarylenethers in ein flüssiges Fällmedium unter gleichzeitiger Einwirkung von Scherkräften eingetragen, wobei Fibrillen dieser Polyarylenether gebildet werden.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei niedriger Temperatur, d.h. bei ungefähr 10 bis ungefähr 90 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur, die bei ungefähr 20 bis ungefähr 60 °C liegt, durchgeführt.

Unter Eintragen der Lösung eines Polyarylenethers in ein flüssiges Fällmedium versteht man das Vermischen dieser Lösung mit einem großen Überschuß des Fällmediums. Dabei sollen vorzugsweise die bei niedriger-Temperatur in einem Lösungsmittel gelösten Polyarylenether in dem Fällmedium unlöslich sein, das verwendete Lösungsmittel soll
 45 aber mit dem Fällmedium möglichst unbegrenzt mischbar sein.

Das Volumenverhältnis von Polymerlösung zu Fällmedium, obwohl prinzipiell frei wählbar, beträgt vorzugsweise zwischen ungefähr 1 : 5 bis ungefähr 1 : 100, weiter bevorzugt ungefähr 1 : 10 bis ungefähr 1 : 35, insbesondere ungefähr 1 : 10 bis ungefähr 1 : 20.

Somit sind als Lösungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung prinzipiell alle Lösungsmittel geeignet, die die
 50 oben aufgeführten beiden Eigenschaften erfüllen. Als besonders geeignete organische Lösungsmittel für Polyarylenether haben sich im vorliegenden Fall N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid (DMF), 1,3-Dimethyltetrahydro-2-[1H]-Pyrimidinon (DMPU), Sulfolan, Methylchlorid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon erwiesen, wobei NMP besonders bevorzugt ist.

Die obigen Lösungsmittel zeichnen sich im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln durch ein besonders hohes
 55 Lösungsvermögen für die hier in Rede stehenden Polymere bei niedriger Temperatur, durch ihre gute Mischbarkeit mit dem Fällmedium, insbesondere mit Wasser, und durch ihren niedrigen Siedepunkt aus. Einige von ihnen, wie z.B. DMF, bilden mit Wasser ein Azeotrop, das einen hohen Anteil an organischem Lösungsmittel besitzt, was für eine wirtschaftliche Wiedergewinnung der Lösungsmittel von Bedeutung ist. Um erfindungsgemäß aus den Polyarylenetherlösungen Fibrillen herzustellen, kann die Konzentration der Polyarylenether in der Lösung 0,5 bis 40, vorzugsweise 5 bis 25

Gew.-% betragen.

Ganz besonders gute Fibrillen werden erhalten, wenn der oben genannten Lösung vor dem Eintragen in das Fällmedium Furane, Ketone oder Alkohole, N-Methylpyrrolidon oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon zugesetzt werden, wobei vorzugsweise Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, iso-Butanol, n-Butanol und tert.-Butanol, Ketone, wie z.B. Aceton und Methylethylketon, und Furane, wie z.B. THF, wobei die Kohlenstoffatome innerhalb der Furane bzw. des THF wieder durch Methyl- oder Ethylgruppen substituiert sein können, verwendet werden. Methanol, THF und NMP werden besonders bevorzugt verwendet. Der Zusatz kann z.B. mit Hilfe von statischen oder dynamischen Mischern erfolgen. Diese zusätzlichen organischen Lösungsmittel können der Polymerlösung in einer Menge bis zum beginnenden Ausfällen des Polymers zugesetzt werden, d.h. sie stellen für die hier in Rede stehenden Polyarylenether Fällungsmittel dar. Im allgemeinen beträgt der Anteil der zusätzlichen organischen Lösungsmittel bis zu 50%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Lösung.

Vorzugsweise werden diese Lösungsmittel in einem solchen Anteil der Lösung des Polyarylenethers zugegeben, daß dieser vor dem Kontaktieren mit dem Fällmedium gerade nicht ausfällt. Diese Zugabe hat zur Folge, daß die Bildung von Fibrillen aus einer derartigen Lösung unmittelbar beim Kontaktieren der Lösung mit dem Fällmedium beginnt, wodurch einzelne Fibrillen mit sehr großer Oberfläche erhalten werden.

Wie sich aus dem oben Gesagten ergibt, wird das zusätzliche organische Lösungsmittel der Lösung des Polyarylenethers vor dem Eintragen in das Fällmedium zugegeben bzw. beigemischt, vorzugsweise unter Verwendung eines statischen oder dynamischen Mixers.

Diese zusätzlichen organischen Lösungsmittel stören dabei das Lösungsgleichgewicht und verschieben es in Richtung "Ausfällen" des Polyarylenethers, wodurch letzterer dann besonders gut ausfällt bzw. fibrilliert.

Als flüssiges Fällmedium hat sich besonders Wasser bewährt. Das Verfahren kann aber auch mit anderen Fällmedien, wie z.B. Ethylenglykol oder Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Gemischen davon durchgeführt werden. Ferner kann auch ein Gemisch aus Wasser und mindestens einem Furan, Alkohol, Keton, N-Methylpyrrolidon oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon verwendet werden. Entscheidend ist, daß der gelöste Polyarylenether im Fällmedium unlöslich, das verwendete Lösungsmittel aber mit dem Fällmedium innerhalb der eingesetzten Volumenverhältnisse vollständig mischbar ist.

Unter Fibrillenbildungsraum wird die Zone eines Scherfeldgenerators verstanden, in der die Polymerlösung und das flüssige Fällmedium zusammentreffen und in der eine mittlere Energiedichte von mindesten ungefähr $5 \text{ W} \cdot \text{s/cm}^3$, vorzugsweise ungefähr 10 bis ungefähr $100 \text{ W} \cdot \text{s/cm}^3$, weiter bevorzugt ungefähr 20 bis ungefähr $50 \text{ W} \cdot \text{s/cm}^3$ herrscht.

Die mittlere Energiedichte E im Fibrillenbildungsraum des Scherfelds wurde wie folgt errechnet:

$$E = \frac{m \cdot v^2}{2} [\text{W} \cdot \text{sec}]$$

m = Masse (kg) des Fällmediums und der Polymerlösung, die innerhalb einer Sekunde durch den Fibrillenbildungsraum strömt,

v = mittlere Strömungsgeschwindigkeit (m/s) der vereinigten Flüssigkeiten.

Das Volumen des Fibrillenbildungsraums ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des mit der Polymerlösung vereinigten Fällmediums. Da die Bildung der Fibrillen innerhalb von $1 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ s erfolgt, beträgt die Länge des Fibrillenbildungsraums bei Strömungsgeschwindigkeiten von 5 bis 50 m/s 0,05 bis 50 cm, vorzugsweise 0,1 bis 5 cm.

Als Scherfeldgeneratoren werden vorzugsweise Vorrichtungen verwendet, welche mechanisch durch rotierende Werkzeuge ein Scherfeld erzeugen. Hierfür sind handelsübliche Maschinen geeignet, die zum Dispergieren und Homogenisieren von z.B. Polymerdispersionen verwendet werden. Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise können hochtourige Dispergiermaschinen oder Scherfeldgeneratoren von Typ Ultra-Turrax verwendet werden.

Das Scherfeld kann ebenso auf hydraulischem Wege erzeugt werden. Wird z.B. die Lösung des Polymers durch eine oder mehrere Düsen ausgepreßt, wobei gegebenenfalls gleichzeitig das flüssige Fällmedium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von mindestens 5 m/s mit der Lösung des Polymers in einem Scherfeld intensiv durchmischt wird, werden ebenfalls Fibrillen erhalten. Die mittlere Energiedichte im Fibrillenbildungsraum beträgt dabei vorzugsweise ungefähr 5 bis ungefähr $50 \text{ W} \cdot \text{s/cm}^3$.

Grundsätzlich sind zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fibrillen bzw. zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens alle Vorrichtungen geeignet, die es erlauben, eine Lösung eines Polyarylenethers in ein Fällmedium unter Einwirkung von Scherkräften einzutragen und das Polymer auszufällen.

Eine kontinuierliche Arbeitsweise gestattet beispielsweise die in Figur 1 gezeigte Vorrichtung.

In einem Gehäuse (1) mit Eintragstutzen (2) und Austragstutzen (3) befindet sich ein Rotor (4), der über eine Welle (5) angetrieben wird. Dieser Rotor (4) setzt das im Gehäuse befindliche flüssige Fällmedium, das laufend durch

den Eintragstutzen (2) zugeführt wird, in rotierende Bewegung. Dabei wird die kinetische Energie des Rotors auf das flüssige Fällmedium übertragen. Das beschleunigte flüssige Fällmedium wird in einer ringförmigen Bremszone (6) abgebremst. Dabei wird ein Teil der kinetischen Energie in Wärme umgewandelt. Die Bremszone wird von einem ringförmigen Stator gebildet, der scharfkantige Öffnungen und Prallflächen besitzt.

Zur Herstellung von Fibrillen wird die Polymerlösung durch ein Rohr (7) mit einem Innendurchmesser von vorzugsweise ca. 4 mm mittels einer Dosierpumpe in das flüssige Fällmedium eingetragen, wobei sich die Austrittsöffnung des Rohres (7) an dem Ort befindet, an dem das flüssige Fällmedium seine höchste Beschleunigung erfährt. Am Austragsstutzen (3) wird eine Fibrillen-Suspension kontinuierlich ausgetragen, wobei die Fibrillen als feste Teilchen vorliegen.

Bei der Ausführung des Verfahrens nach dieser Variante herrschen im allgemeinen mittlere Energiedichten von ungefähr 10 bis ungefähr $100 \text{ W} \cdot \text{s/cm}^3$.

Ferner kann das erfindungsgemäße Verfahren nach dem sogenannten Injektorprinzip durchgeführt werden. Eine dafür geeignete Vorrichtung ist in Figur 2 gezeigt. Diese Vorrichtung und die Durchführung des Verfahrens werden anhand des nachfolgend beschriebenen erfindungsgemäßen Beispiels erläutert.

Dabei ist, wie auch aus Figur 2 ersichtlich, die Düse mittels der die Lösung des Polyarylenethers in das Fällmedium eingetragen wird, vollständig vom Fällmedium umgeben, anders ausgedrückt, die Düse befindet sich innerhalb des Fällmediums. Selbstverständlich kann sich die Düse auch außerhalb des Fällmediums befinden, was jedoch zu Fibrillen mit geringfügig geringerer Oberfläche führt. Der Druck am Düsenausgang beträgt im allgemeinen ungefähr 3 bis 10 bar, bei Verwendung einer rotierenden Düse ungefähr 5 bar, wobei jedoch auch höhere Drücke realisierbar sind und zu guten Ergebnissen führen.

Eine weitere Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in der DE-A 26 00 624 beschrieben. Fig. 3 zeigt einen Längsschnitt dieser Vorrichtung. Im Gehäuse (21) ist der Rotor, vorzugsweise ein Radialpumpenrad (22), drehbar gelagert und über die Welle (23) antreibbar. Das Gehäuse (21) besteht aus der vorderen Stirnplatte (28), die eine zentrale Zuführung (29) für das Fällmedium aufweist, und aus dem die Peripherie (25) des Radialpumpenrads (22) umgebenden Umfangsteil (26), das eine über seinen Umfang gleichmäßig verteilte Durchlaßöffnungen (27), die in Fig. 4 dargestellt ist, für die Bildung der Fibrillen aufweist. Diese Durchlaßöffnungen (27) im Umfangsteil (26) stellen den Fibrillenbildungsraum dar.

Das Gehäuse (21) hat ferner eine offene, hintere Stirnseite, die durch eine abnehmbare, mittels geeigneter Verschraubung am Gehäuse befestigbare Stirnplatte (24) abgedeckt sein kann, wobei die Stirnplatte (24) mit einer Durchführung für die Welle (23) des Radialpumpenrades (22) versehen ist.

Das Radialpumpenrad (22) ist vorzugsweise ein handelsübliches Kreispumpenrad, dessen Peripherie ggf. an die Form des inneren Umfangs des Teils (26) angepaßt ist. Es können jedoch auch andere Ausführungsformen von Pumpenrädern mit radialer Pumpenwirkung verwendet werden, wie Schaufelräder oder mit Schlägern versehene Scheiben oder Arme.

Hinsichtlich einer für eine gute Durchmischung der Lösung des Polyarylenethers mit dem Fällmedium notwendigen möglichst hohen Strömungsgeschwindigkeit des Fällmediums im Fibrillenbildungsraum ist es jedoch zweckmäßig, ein Pumpenrad hoher Pumpleistung zu verwenden.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das die Peripherie des Radialpumpenrades (22) umgebende Umfangsteil (26) des Gehäuses (21) aus kreisförmig im gleichen Abstand angeordneten Elementen (210), vorzugsweise rechteckigen Querschnitts, die mit der vorderen Stirnplatte (28) durch bekannte Mittel, beispielsweise Schrauben oder Schweißen, verbunden sind.

In den beiliegenden Zeichnungen bedeutet die Bezugsziffer (211) Einlässe für die Lösung des Polyarylenethers, (212) bezeichnet die Seiten der Elemente (210), die vielfach gestuft sein können, Bezugsziffer (213) bezeichnet einen Auffangbehälter für die Fibrillensuspension, wobei Bezugsziffer (214) einen tangential daran angeordneten Austragsstutzen, an den sich die Austragsleitung anschließt, bezeichnet.

Nach einer weiteren speziellen Ausführungsform erfolgt die intensive Durchmischung der strömenden Medien in einem der Zweistoffdüse konzentrisch in Strömungsrichtung vorgeschalteten Impulsaustauschraum.

Eine derartige Vorrichtung ist in der DE-A 22 08 921 beschrieben worden. Die technische Ausführung dieser Vorrichtung ist in Figuren 5 und 6 gezeigt. Gemäß Figur 5 ist die Düse in einem größeren Behälter eingebaut. Zur besseren Übersicht sind jedoch die Düse und das Rohr (33) im Vergleich zum Behälter (34) vergrößert dargestellt. Dabei bedeutet die Bezugsziffer (31) eine zentrale Düsenöffnung, aus der das Fällmedium austritt, (32) eine Austrittsöffnung für die Lösung des Polyarylenethers, (33) den Rohr (-Impulsaustauschraum), (34) einen Behälter, (35) eine Zuführung für das Fällmedium und (36) eine Zuführung für die Lösung des Polyarylenethers.

Figur 6 zeigt eine Vorrichtung, bei der man auf einen großen Behälter verzichten kann. Bezugsziffer (37) stellt darin die Zuführung für die langsamer fließende Flüssigkeit dar. Die Bildung der Fibrillen erfolgt hierbei im Rohr (33), das als Impulsaustauschraum wirkt.

Für die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können selbstverständlich auch Dreistoff- und Vierstoffdüsen, wie sie beispielsweise von der Fa. Schlick, Coburg, angeboten werden, verwendet werden.

Nach allen Verfahrensvarianten werden unmittelbar stabile, diskrete Fibrillen erhalten. Sie können durch Filtrieren oder Zentrifugieren von dem flüssigen Fällmedium und der Hauptmenge des organischen Lösungsmittels abgetrennt

werden. Die Entfernung des restlichen Lösungsmittels erfolgt durch Waschen mit Wasser auf dem Filter oder in der Zentrifuge. Die verwendeten organischen Lösungsmittel und die entsprechenden Fällmedien können durch Destillation aus der Mutterlauge und aus dem Waschwasser wiedergewonnen und in den Prozeß zurückgeführt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Fibrillen können Wassergehalte von 60 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 90 bis 98 Gew.-% haben und besitzen eine hohe Befähigung zur Blatt- bzw. Vliesbildung beim Abscheiden der Fibrillen aus wäßriger Suspension auf einem Sieb.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der hier hergestellten Fibrillen als Bindefasern bei der Herstellung von Papieren, Dichtungen, Reibbelägen und Vliesen.

Wäßrige Suspensionen aus den erfindungsgemäß hergestellten Fibrillen werden dadurch erhalten, daß die Fibrillen unter Rühren in Wasser eingetragen werden. Die Stoffdichte beträgt hierbei ungefähr 0,2 bis ungefähr 2 und vorzugsweise ungefähr 0,5 bis ungefähr 1%.

In dieser Suspension kann gegebenenfalls auch ein Dispergiermittel vorhanden sein, das im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Fibrillen, gelöst ist. Als Dispergiermittel kommen z.B. oberflächenaktive Substanzen, die aus hydrophilen und hydrophoben Segmenten aufgebaut sind, Polyvinylalkohole oder Stärke in Betracht.

Der erhaltene Faserbrei wird dann noch 5 bis 15 Minuten lang mit einem hochtourigen Propellerrührer umgearbeitet. Die Stoffdichte beträgt hierbei im allgemeinen 0,5 bis 10 und vorzugsweise 1 bis 5%.

Aus den wäßrigen Suspensionen der Fibrillen können nach entsprechender weiterer Verdünnung mit Wasser auf einer Papier- oder Naßvliesmaschine papierähnliche Flächengebilde erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Fibrillen können ebenso mit Cellulosefasern oder mit Stapelfasern synthetischer Polymere in jedem beliebigen Verhältnis miteinander gemischt werden und auf der Papiermaschine zu selbsttragenden, zusammenhängenden Bahnen verarbeitet werden.

Außerdem können solchen Mischungen alle üblichen Füllstoffe, wie z.B. Kreide, Talkum, Glimmer, Bariumsulfat, SiO_2 , sowie Farbstoffe zugesetzt werden.

Für die Herstellung von zusammenhängenden, selbsttragenden Bahnen auf der Papiermaschine ist es erforderlich, daß die Vliese eine genügend hohe initiale Naßfestigkeit besitzen. Ein Normblatt (2,4 g), das aus Fibrillen hergestellt worden ist, muß bei einem Wassergehalt von 83 Gew.-% eine initiale Naßfestigkeit von mindestens 80 g besitzen. Normblätter, die aus den erfindungsgemäß hergestellten Fibrillen auf dem Rapid-Koethen-Blattbildner angefertigt wurden, besitzen initiale Naßfestigkeiten von 200 bis 500 g.

Die initialen Naßfestigkeiten werden mit dem von W. Brecht und H. Fiebinger entwickelten Prüfgeräten bestimmt (Karl Frank, *Taschenbuch der Papierprüfung*, 3. erweiterte Auflage, Eduard Roether Verlag, Darmstadt, 1958, S. 59). Aus den zu prüfenden Fibrillen werden auf einem Blattbildungsgerät durch Einlegen eines Rahmens Probestreifen mit den Abmessungen 30 • 95 mm gefertigt. Die Dicke der Probestreifen (Flächengewicht) wird durch die Stoffeinaaage bestimmt. Mit dem Prüfgerät wird dann gemessen, bei welcher Belastung in g der Probestreifen reißt.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß unmittelbar diskrete Fibrillen erhalten werden, die höchst fibrilliert und praktisch frei von organischen Lösungsmitteln sind. Der Restgehalt an organischen Lösungsmitteln in den Fibrillen beträgt weniger als 0,1 Gew.-%.

Der Ausdruck "höchst fibrilliert" bedeutet im vorliegenden Kontext, daß Aggregate bestehend aus Fibrillen mit einer sehr hohen Oberfläche nach BET bis zu 180 m²/g erhalten werden.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch Fibrillen herstellbar durch Eintragen einer Lösung eines Polyarylenethers in einem geeigneten organischen Lösungsmittel in ein flüssiges Fällmedium unter gleichzeitiger Einwirkung von Scherkräften, wobei beim Eintragen der Lösung in das Fällmedium im Fibrillenbildungsraum ein Scherfeld mit einer mittleren Energiedichte von mindestens 5 W • s/cm³ herrscht, die vorzugsweise eine Länge von ungefähr 0,1 bis ungefähr 10 mm, eine Dicke von ungefähr 1 bis 300 µm, einen Mahlgrad nach Schopper-Riegler von ungefähr 15 bis ungefähr 50 und eine spezifische Oberfläche zwischen ungefähr 1 und ungefähr 180 m²/g aufweisen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Fibrillen besitzen die Struktur fein verästelter Aggregate, wie eine Betrachtung durch ein Elektronenmikroskop zeigt.

Das Ausmaß der Fibrillierung der erhaltenen Fibrillen wird durch Bestimmung des Mahlgrades nach der Schopper-Riegler-Methode (Korn-Burgstaller, *Handbuch der Werkstoffprüfung*, 2. Aufl. 1953, 4. Bd., Papier- und Zellstoffprüfung, S. 388 ff, Springer-Verlag) festgestellt. Für die Durchführung dieser Bestimmung müssen die Fibrillen in eine wäßrige Suspension mit konstanter Stoffdichte (2 g/l und 20 °C) gebracht werden. Es wird diejenige Menge Wasser ermittelt, die unter bestimmten Bedingungen von den suspendierten Fibrillen zurückgehalten wird. Die aufgenommene Menge Wasser (°Schopper-Riegler, °SR) ist umso größer, je höher die Fibrillierung der Fibrillen ist. Die Schopper-Riegler-Werte eines ungemahlten Sulfitzellstoffs liegen bei 12 bis 25 °SR. Die Schopper-Riegler-Werte der Fibrillen gemäß der vorliegenden Erfindung liegen beispielsweise bei ungefähr 15 bis ungefähr 90 °SR.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der erfindungsgemäßen Fibrillen erfolgt nach der BET-Methode durch Stickstoffabsorption (S. Brunnauer, T.H. Emmett, E. Teller, *Journal of American Chemical Society*, 60 (1938), S. 309). Die im Beispiel angegebenen Teile sind Gewichtsteile, und die Prozente sind Gewichtsprozente.

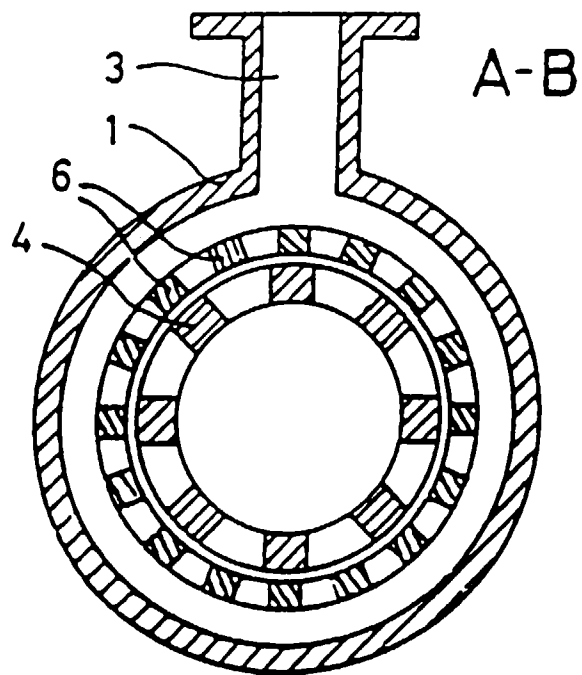
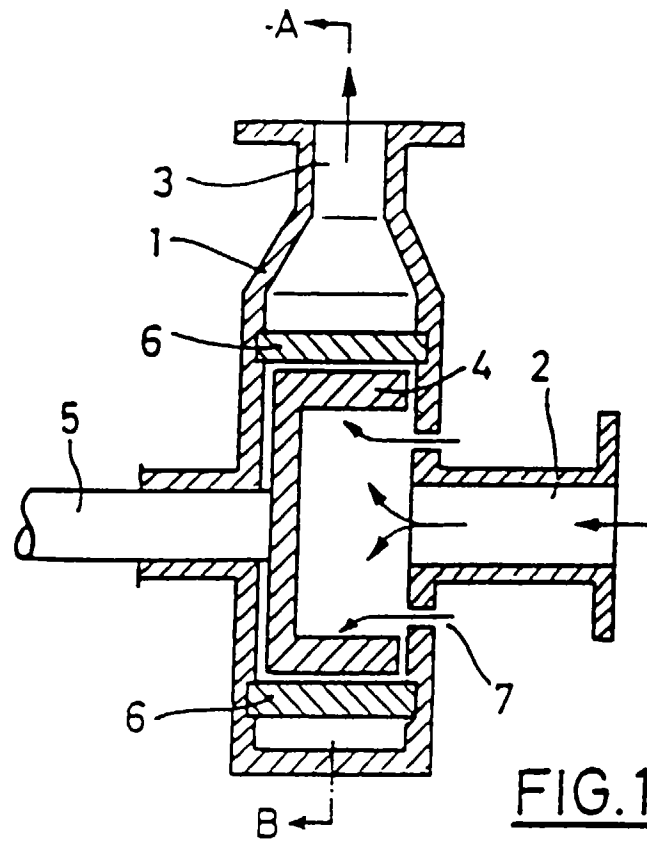
BEISPIEL

Als Ausgangsmaterial wurde eine Lösung aus 11% Polyethersulfon der wiederkehrenden Einheit I₁ und einen Molekulargewicht von 25.000 und 89% NMP verwendet. Kurz vor dem Eintrag in den Fibrillenbildungsraum wurden, bezogen auf die Lösung, 27% THF homogen mit einem statischen Mischer eingemischt. Die erhaltene Lösung der Polyethersulfons, aus 8,66% Polyethersulfon, 70% NMP und 21,34% THF, wurde anschließend der in Fig. 2 beschriebenen Vorrichtung mittels einer Dosierpumpe zugeführt. Dabei wurde über die Rohrleitung (1) einer Injektordüse (2) 69 kg Lösung zugeführt. Gleichzeitig wurde über einen Zulauf (4) Wasser unter einem Druck von 6 bar zugegeben. Der Wasserstrahl besaß eine Austrittsgeschwindigkeit von 30 m/s. Der Spalt an der Stelle A betrug 0,25 mm. Die Polymerlösung wurde so zudosiert, daß auf 1 l Lösung 30 l Wasser als Fällmedium kommen. Die entstehenden Fibrillen wurden mit einem Siebgewebe (6) aufgefangen.

Die entstandenen Fibrillen besaßen eine Länge von 0,5 bis 1,5 mm, eine Dicke von 1 bis 10 µm und einen Mahlgrad von 32 °SR. Die spezifische Oberfläche nach BET betrug 150 m²/g.

15 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fibrillen durch Eintragen einer Lösung eines Polyarylenethers in einem geeigneten organischen Lösungsmittel in ein flüssiges Fällmedium unter gleichzeitiger Einwirkung von Scherkräften, wobei beim Eintragen der Lösung in das Fällmedium im Fibrillenbildungsraum ein Scherfeld mit einer mittleren Energiedichte von mindestens $5 \text{ W} \cdot \text{s/cm}^3$ herrscht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Polyarylenether ein Polysulfon oder Polyethersulfon ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Lösungsmittel für den Polyarylenether N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid (DMF), 1,3-Dimethyltetrahydro-2-[1H]-Pyrimidinon (DMPU), Sulfolan, Methylenchlorid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Fällmedium Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und mindestens einem Furan, Alkohol, Keton, N-Methylpyrrolidon (NMP) oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon verwendet wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Lösung des Polyarylenethers vor dem Eintragen in das Fällmedium mindestens ein Furan, Alkohol, Keton, oder N-Methylpyrrolidon (NMP) oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon zugegeben wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Scherfeld mechanisch durch rotierende Werkzeuge erzeugt wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Lösung des Polyarylenethers durch eine oder mehrere Düsen ausgepreßt wird und gleichzeitig in einem von dem Fällmedium erzeugten Scherfeld intensiv durchmischt wird, wobei die Strömungsgeschwindigkeit des Fällmediums mindestens 5 m/s beträgt.
8. Fibrillen aus einem Polyarylenether, herstellbar durch Eintragen einer Lösung eines Polyarylenethers in einem geeigneten organischen Lösungsmittel in ein flüssiges Fällmedium unter gleichzeitiger Einwirkung von Scherkräften, wobei beim Eintragen der Lösung in das Fällmedium im Fibrillenbildungsraum ein Scherfeld mit einer mittleren Energiedichte von mindestens $5 \text{ W} \cdot \text{s/cm}^3$ herrscht.
9. Fibrillen aus einem Polyarylenether mit den folgenden Eigenschaften:
 - a) einer Länge von 0,1 bis 10 mm,
 - b) einer Dicke von 1 bis 300 µm,
 - c) einem Mahlgrad nach Schopper-Riegler von 15 bis 90, und
 - d) einer spezifischen Oberfläche zwischen 1 und 180 m²/g.
10. Verwendung der Fibrillen gemäß Anspruch 8 oder 9 bei der Herstellung von Papieren, Dichtungen, Reibbelägen und Vliesen.



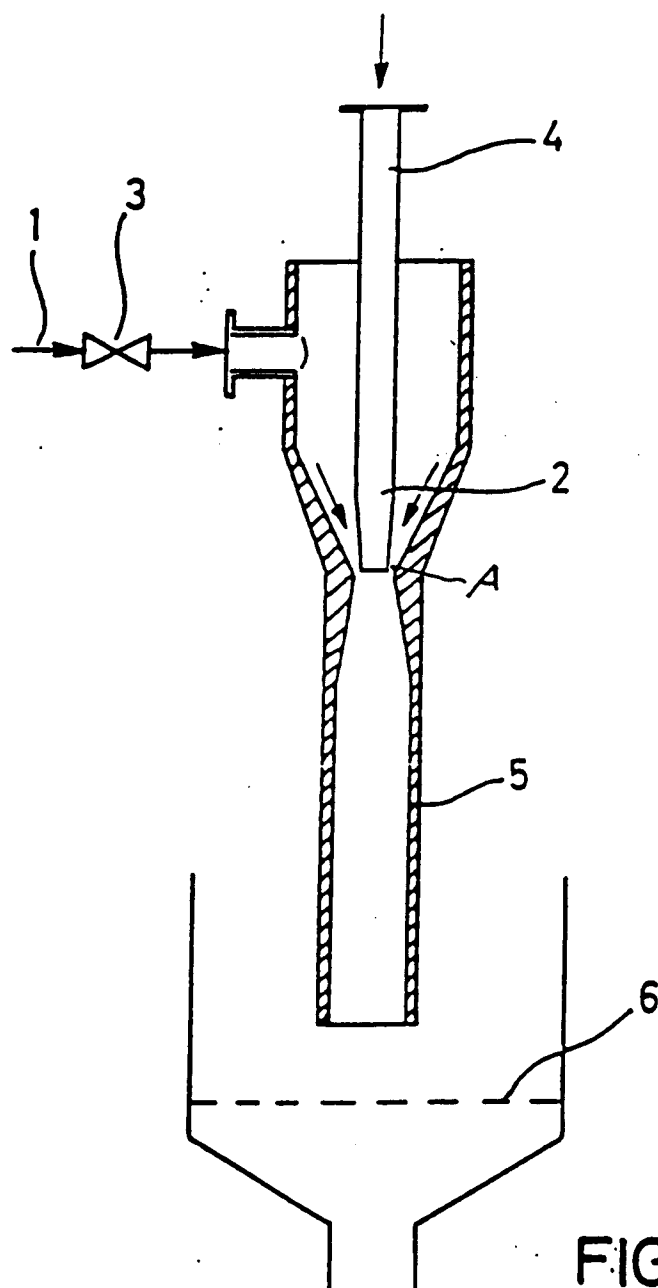


FIG. 2

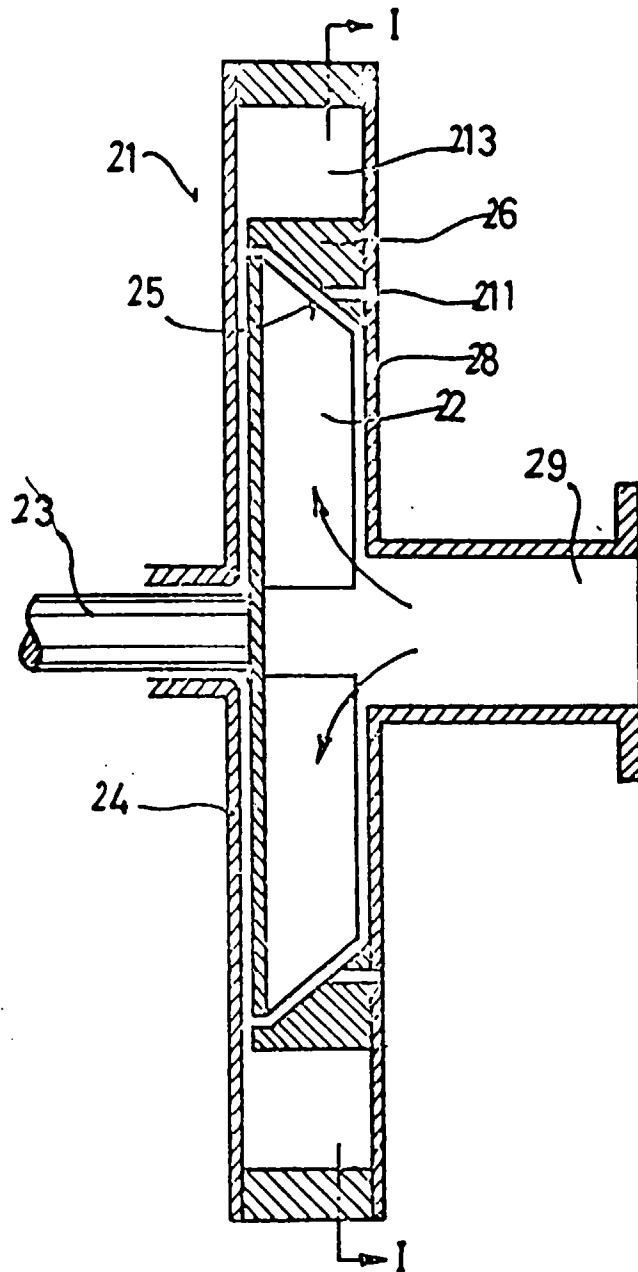
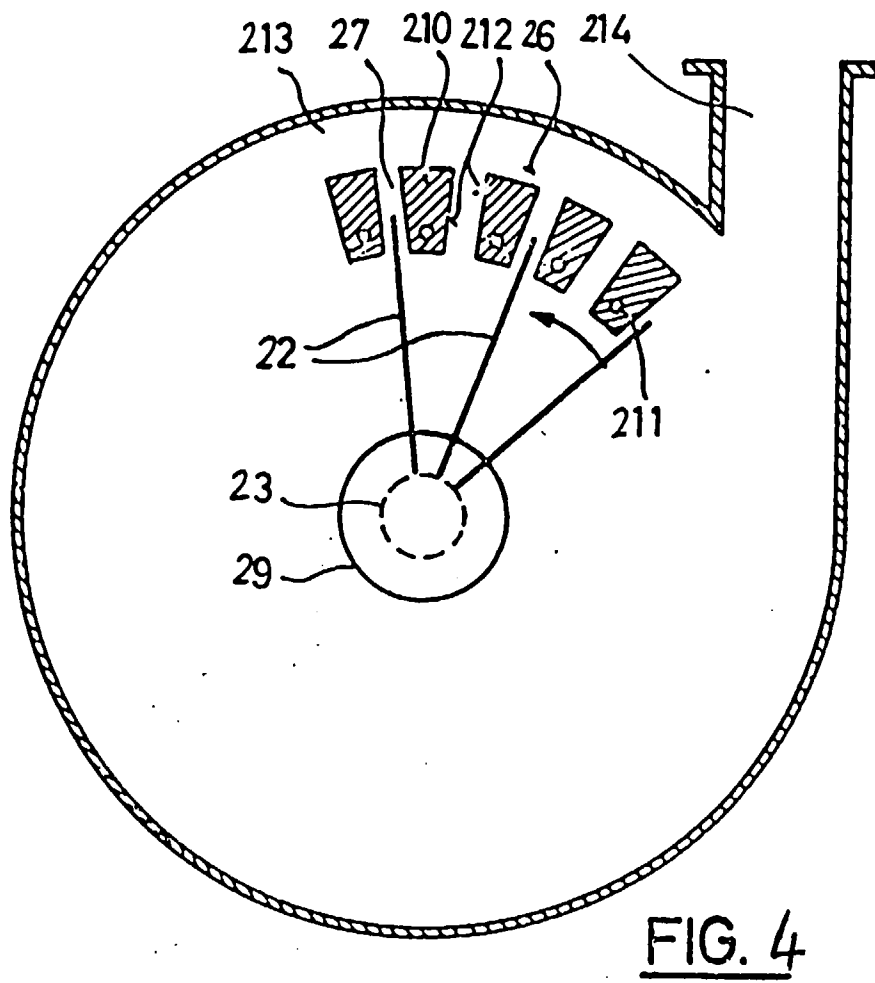


FIG. 3



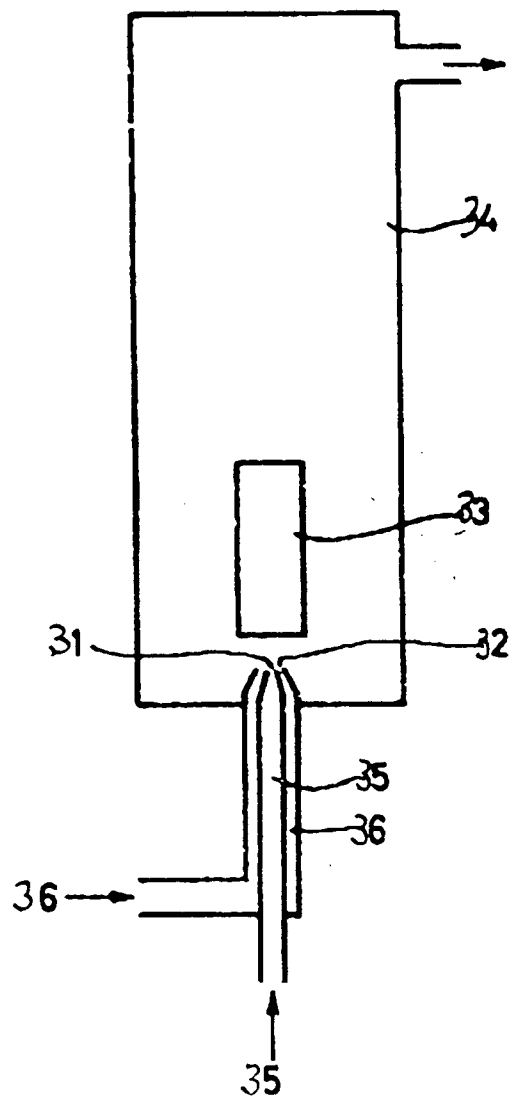


Fig. 5

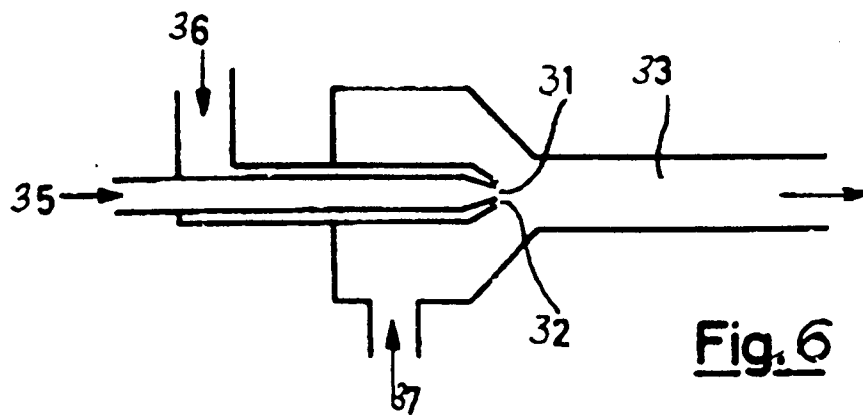


Fig. 6



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 7360

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,Y	DE 26 46 332 A (BASF AG) * das ganze Dokument * ---	1-10	D01F6/66 D01D5/40
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 7747 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 77-83683Y XP002039001 & JP 52 121 524 A (TEIJIN LTD) , 13.Oktober 1977 * Zusammenfassung * ---	1-10	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 7748 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 77-85488Y XP002039002 & JP 52 124 904 A (TEIJIN LTD) , 20.Oktober 1977 * Zusammenfassung * ---	1-10	
P,Y	WO 96 14130 A (HOECHST AG ;HAUBS MICHAEL (DE); RIEGER HEINZ JOACHIM (DE); VON EYS) * Seite 4, Zeile 10 - Seite 6, Zeile 27 * ---	3-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) D01D D01F
D,A	DE 25 43 824 A (BASF AG) * das ganze Dokument * ---	1-10	
D,A	DE 22 08 921 A (BASF AG) * das ganze Dokument * -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27.August 1997	Prüfer 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 : mündliche 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)