

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

D 01 f

C 08 g

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

29 b, 3/60

39 b5, 41/02

10

Offenlegungsschrift 1 810 426

11

21

Aktenzeichen: P 18 10 426.2

22

Anmeldetag: 22. November 1968

43

Offenlegungstag: 12. Februar 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 12. Juni 1968

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 736410

54

Bezeichnung: Masse und aus ihr hergestellte Fasern oder Fäden

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter: Abitz, Dr.-Ing. Walter; Morf, Dr. Dieter; Patentanwälte,
8000 München

72

Als Erfinder benannt: Kwolek, Stephanie, Wilmington, Del. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1810426

ING. WALTER ABITZ
DR. DIETER MORF

Patentanwälte

1810426

8 München 27, Pienzenauerstraße 28
Telefon 483225 und 486415
Telegramme: Chemindus München

22. November 1968

Q-1031

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
10th and Market Streets, Wilmington, Del., V.St.A.

Masse
und aus ihr hergestellte Fasern oder Fäden

Zusammenfassung

Die Erfindung ist auf Stoffzusammensetzungen oder Massen (Dopes) gerichtet, die von carbocyclischen, aromatischen Polyamiden in zweckentsprechenden, flüssigen Medien gebildet werden, die optisch anisotrop sind (in den Massen in verschiedenen Richtungen verschiedene Lichtdurchlässigkeitseigenschaften zeigen). Diese Massen und verwandte isotrope Massen werden zur Herstellung von Fasern oder Fäden von aussergewöhnlich hohem Anfangsmodul und kleinem Orientierungswinkel eingesetzt.

- - -

Die Erfindung betrifft neue, optisch anisotrope Massen, die von im wesentlichen linearen, steifkettigen, carbocyclischen, aromatischen Polyamiden in zweckentsprechenden, flüssigen Medien gebildet werden. Mit diesen Massen und mit verwandten isotropen Massen werden Fasern und Fäden, Folien, Fibrillen und Überzüge gebildet. Insbesondere werden Fasern oder Fäden von aussergewöhnlich hohem Anfangsmodul und kleinem Orientierungswinkel erhalten.

909887/1693

- 1 -

Die Massen gemäss der Erfindung, die optisch anisotrop sind (bestimmt nach später beschriebenen Methoden), werden von Bestandteilen aus der Gruppe carbocyclische, aromatische Polyamide, deren von jedem aromatischen Kern ausgehenden, kettenverlängernden Bindungen im wesentlichen koaxial oder entgegengesetzt gerichtet parallel verlaufen, in zweckentsprechenden, flüssigen Medien gebildet. Zu den flüssigen Medien für die Bildung der Massen gemäss der Erfindung gehören besondere Amide und Harnstoffe (für die später Beispiele genannt sind), allein für sich oder in Kombination, mit bestimmten Salzen (z. B. LiCl); konzentrierte Schwefelsäure, die freies SO_3 oder Wasser enthalten kann; HF allein für sich oder in Verbindung mit Zusatzmitteln, wie Wasser oder Salzen (z. B. NaF); HSO_3F ; und HSO_3Cl .

Die aus den obigen, optisch anisotropen Massen oder aus verwandten, isotropen Massen, die bestimmte aromatische Polyamide enthalten, hergestellten Fäden und Fasern gemäss der Erfindung besitzen einzigartige Eigenschaften im ersponnenen Zustand (wie später beschrieben) wie auch nach Wärmebehandlung (wie später beschrieben). Diese Fasern oder Fäden haben insbesondere einen Anfangsmodul von über etwa 200 g/den, vorzugsweise über etwa 300 g/den. Sie besitzen weiter einen Orientierungswinkel von unter etwa 45 und vorzugsweise unter etwa 35°. Besondere, bevorzugte Fasern oder Fäden gemäss der Erfindung haben ferner eine Festigkeit von über etwa 5 g/den.

Die Erfindung ist nachfolgend näher auch an Hand der Zeichnungen beschrieben, in denen

Fig. I ein Phasendiagramm einer (wasser- und lithiumchloridhaltigen) Poly-(p-benzamid)/N,N-dimethylacetamid-Masse gemäss der Erfindung erläutert,

Fig. II eine typische Beziehung zwischen Viscosität und Polymerkonzentration bei den Massen gemäss der Erfindung, wobei der kritische Konzentrationspunkt zu sehen ist,

Fig. III eine typische Kurve eines Röntgenbeugungsdiagramms des Poly-(p-benzamid)-Homopolymeren,

Fig. IV und V weitere Phasendiagramme von Massen gemäss der Erfindung und

Fig. VI und VII kritische Konzentrationspunkte von besonderen Massen gemäss der Erfindung als Funktion der inhärenten Viscosität.

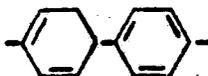
Zu den carbocyclischen, aromatischen Polyamiden für die Zwecke der Erfindung (von denen die bevorzugten, anisotropen Massen gemäss der Erfindung gebildet werden und bzw. oder aus denen die Fasern und Fäden gemäss der Erfindung hergestellt werden können) gehören diejenigen, bei denen die von jedem aromatischen Kern ausgehenden, kettenverlängernden Bindungen im wesentlichen koaxial oder entgegengesetzt gerichtet und parallel verlaufen. Diese bevorzugten Polyamide kennzeichnen sich durch wiederkehrende Einheiten der Formel



worin R und R' (wenn die kettenverlängernden Bindungen im wesentlichen koaxial verlaufen) der Gruppe



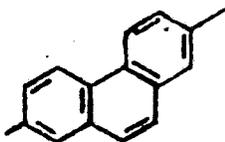
1,4-Phenylene,



4,4'-Biphenylene,

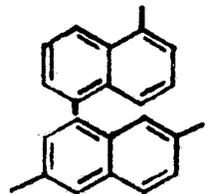


4,4''-Terphenylene und

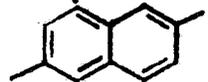


2,7-Phenanthrylene

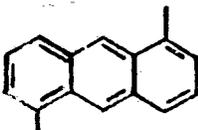
oder R und R' (wenn die kettenverlängernden Bindungen im wesentlichen parallel verlaufen) der Gruppe



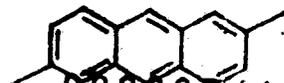
1,5-Naphthylene,



2,6-Naphthylene,

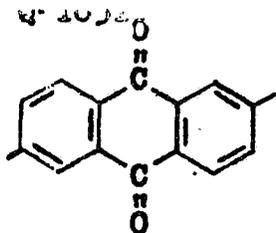


1,5-Anthrylene,



2,6-Anthrylene und

909887/1693



2,6-Anthrachinonylen

angehören. R und R' können gleich oder verschieden sein und weisen an den aromatischen Kernen oft Substituenten (z. B. Chlor, Methyl oder Methoxy) auf.

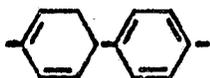
Weitere Polyamide gemäss der Erfindung lassen sich durch wiederkehrende Einheiten der Formel



kennzeichnen, worin R'' der Gruppe



1,4-Phenylene und



4,4'-Biphenylene

angehört. In ähnlicher Weise kann R'' an den aromatischen Kernen Substituenten (z. B. Methyl) aufweisen.

Mischpolymere, die wiederkehrende Einheiten der Formel I wie auch der Formel II enthalten, eignen sich auch gut für anisotrope Massen; regellose (statistisch ungeordnete) Mischpolymere derselben werden bei der Herstellung von Fasern und Fäden aus anisotropen oder isotropen Massen bevorzugt. Unter "regellos" ist hierbei zu verstehen, dass das Mischpolymere aus Molekülen besteht, die Einheiten zweier oder mehrerer verschiedener Arten in unregelmässiger Aufeinanderfolge in grosser Zahl enthalten. Mit der Massgabe, dass jeweils den stöchiometrischen Forderungen für die Hochpolymerbildung genügt wird, können die Einheiten dem Typ AB (z. B. aus p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid), AA (z. B. aus p-Phenylendiamin oder 2,6-Dichlor-p-phenylendiamin) oder BB (z. B. aus Terephthaloyl- oder Isophthaloylchlorid) oder Mischungen dieser angehören. Es ist nicht notwendig, dass die relative Anzahl der verschiedenen Typen der Einheit in verschiedenen Molekülen oder selbst in verschiedenen Teilen ein und desselben Moleküls gleich ist.

Die obenbeschriebenen Polymerketten werden zwar, wie oben beschrieben, hauptsächlich von Amidgliedern (-CONH-) und Aromatenringkernen gebildet, aber die Polymeren für die Herstellung der Massen gemäss der Erfindung können auch bis zu etwa 10 % (auf molarer Basis) an nicht der obigen Beschreibung entsprechenden Einheiten aufweisen, z. B. aromatisches Polyamid bildende Einheiten, deren kettenverlängernden Bindungen keinen koaxialen oder parallelen und entgegengesetzt gerichteten Verlauf haben, z. B. metaorientiert sind, oder kein Amid darstellende Glieder, z. B. Harnstoff- oder Estergruppen.

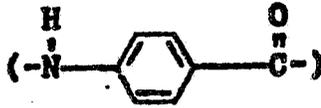
Zu den aromatischen Polyamiden für die Zwecke der Erfindung gehören Poly-(p-benzamid), Poly-(p-phenylenterephthalamid), Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid), Poly-(2,6-dichlor-p-phenylen-2,6-naphthalamid), Poly-(p-phenylen-p,p'-biphenyldicarboxamid), Poly-(p,p'-phenylenbenzamid), Poly-(1,5-naphthylenterephthalamid), geordnete aromatische Mischpolyamide, wie z. B. das (p,p'-Diaminobenzanilid/terephthalamid)-Mischpolyamid, und regellose Mischpolyamide, wie z. B. das (95/5)-(p-Benzamid/m-Benzamid)-Mischpolyamid und viele andere.

Die Stellungsangaben für Substituentengruppen an den aromatischen Kernen der Polymeren für die Zwecke der Erfindung beziehen sich auf die Stellung(en) des bzw. der Substituenten an dem Diamin, der Disäure oder den anderen Reaktionsteilnehmern, aus denen das Polymere hergestellt wird. So ist z. B. eine von Ende zu Ende regellose Verteilung polymerbildender Einheiten in der Kette, wenn sie möglich ist, von dem Namen, mit dem jegliches gegebene Polymere hier bezeichnet wird, mit umfasst.

Polyamide, wie die obenbeschriebenen, mit einer inhärenten Viskosität (wie später beschrieben) von mindestens etwa 0,7 und vorzugsweise von über etwa 1,0 sind faser- bzw. fadenbildend und für die Zwecke der Erfindung besonders geeignet.

Ein bevorzugtes Polyamid gemäss der Erfindung, das im wesentlichen homopolymere Poly-(p-benzamid), das im wesentlichen aus wiederkehrenden Einheiten der Formel

(III)



besteht, ist leicht nach bestimmten Polymerisationstechniken aus zweckentsprechenden, in speziellen Lösungsmitteln gelösten Monomeren erhältlich, die, wenn gewünscht, Lithiumchlorid und Kettenabbrecher enthalten können.

Zu geeigneten Monomeren gehören p-Aminobenzoylhalogenidsalze der Formel



worin X_1^- der Gruppe Arylsulfonat-, Alkylsulfonat-, Säuresulfonat- und Halogenreste, vorzugsweise Brom- oder Chlorreste, angehört und X_2 einen Halogenrest, vorzugsweise Brom oder Chlor, bedeutet. Das bevorzugte Monomere bildet das p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid. Andere geeignete Monomere sind p-Aminobenzoylbromidhydrobromid, p-Aminobenzoylchloridhydrobromid, p-Aminobenzoylchloridmethansulfonat, p-Aminobenzoylchloridbenzolsulfonat, p-Aminobenzoylchloridtoluolsulfonat, p-Aminobenzoylbromidäthansulfonat und p-Aminobenzoylchloridhydrogensulfat. Andere, nicht im Rahmen der Formel IV liegende Monomere, z. B. p-Aminobenzoylchloridsulfat, sind ebenfalls geeignet. Das bevorzugte p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid kann in hoher Ausbeute aus einer ätherischen Lösung von p-Thionylaminobenzoylchlorid nach der allgemeinen Arbeitsweise von Graf und Langer, J. prakt. Chem. 148, 161 (1937) bei wasserfreien Bedingungen erhalten werden. Die Trocknung und wasserfreie Lagerung dieses Monomeren erfolgen vorzugsweise bei Raumtemperaturbedingungen, da die Verbindung bei höheren Temperaturen zur Polymerisation neigt.

Zu den Lösungsmitteln für die Polymerisationsreaktion gehören diejenigen der folgenden Gruppe:

N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff

Hexamethylphosphoramid

N,N-Dimethylacetamid

N-Methylpyrrolidon-2

N-Methylpiperidon-2

1,3-Dimethylimidazolidinon-2 (d. h. N,N'-Dimethyläthylenharnstoff)

N,N,N',N'-Tetramethylmalonamid

N-Methylcaprolactam

N-Acetylpyrrolidin

N,N-Dimethylacetamid

N-Äthylpyrrolidon-2

N,N-Dimethylpropionamid

N,N-Dimethylisobutyramid

N,N-Dimethylbutyramid

Tetrahydro-1,3-dimethyl-2(1H)-pyrimidinon (d. h. N,N'-Dimethylpropylenharnstoff)

Vorzugsweise wird die Polymerisationsmischung mit Salzen, wie Lithiumchlorid, versetzt; ein solcher Zusatz kann die Aufrechterhaltung einer fluiden Mischung unterstützen.

Bei diesen Polymerisationen können, wie oben erwähnt, Kettenabbrucher eingesetzt werden. Durch Unterstützung der Lenkung des Molekulargewichtes des Polyamides trägt der Einsatz von Kettenabtrechern zu der Leichtigkeit bei, mit der die folgende Verarbeitung des Polymeren abläuft, und erhöht die Beständigkeit der Polymermasse für den Einsatz bei dem später beschriebenen Polymerisations-Spinn-Verbundverfahren. Zu den Kettenabbrechern für diesen Zweck gehören monofunktionelle Verbindungen, die die mit den Säurechlorid-Endgruppen dieser Polyamide zu reagieren vermögen, wie Ammoniak, Monoamine (z. B. Methylamin, Dimethylamin, Äthylamin, Butylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, Anilin usw.), Verbindungen, die eine einzelne amidbildende Gruppe enthalten, wie N,N-Dimethyläthylen-dianin, hydroxyliische Verbindungen, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Phenol, Wasser usw., und monofunktionelle Verbindungen, die mit den Aminendgruppen der Polyamide zu reagieren vermögen, wie andere Säurechloride (z. B. Acetylchlorid), Säureanhydride (z. B. Essigsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid usw.) und Isocyanate (z. B. Phenylisocyanat, m-Tolylisocyanat, Äthylisocyanat usw.). Zu bifunktionellen Kettenabbrechern für den vorliegenden Zweck gehören Terephthaloylchlorid, Isophthaloylchlorid, Sebacylchlorid, 4,4'-Biphenyldisulfonylchlorid, Pyromellit-

säuredianhydrid, p-Phenylendiisocyanat, Benzidindiisocyanat, Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, p-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, Benzidin, Bis-(4-aminophenyl)-äther, N,N'-Diaminopiperazin, Adipinsäuredihydrazid, Terephthalsäuredihydrazid und Isophthalsäuredihydrazid.

Zur Durchführung der Polymerisation kann man das oder die gewünschte(n) Monomere(n) (wie, wenn verwendet, den Kettenabbrucher und Lithiumchlorid) in dem gewünschten Amid- oder Harnstofflösungsmittel lösen und die anfallende Lösung kräftig rühren, von aussen kühlen, bis eine viscose Lösung oder eine dicke, gelartige Masse vorliegt. Man kann andererseits das gewünschte Monomere zuerst in einer kleinen Menge einer wasserfreien, inerten, organischen Flüssigkeit, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol oder Acetonitril, aufschlännen, bevor das Amidlösungsmittel zugesetzt wird. Vorzugsweise wird die anfallende Mischung von Monomerem und organischer Flüssigkeit mit erhöhter Geschwindigkeit gerührt und rasch eine verhältnismässig grosse Raummengung des Amidlösungsmittels zugesetzt. Nach einer anderen Arbeitsweise kann man das Amidlösungsmittel gefrieren und im gefrorenen Zustand mit dem gewünschten Monomeren mischen. Man lässt das Lösungsmittel auftauen und rührt die anfallende Mischung, bis sich eine viscose Lösung oder gelartige Masse bildet.

Bei jeder der obigen Techniken wird die Polymerisationsreaktion bei niedrigen Temperaturen, d. h. unter 60°C und vorzugsweise im Bereich von -15 bis $+30^{\circ}\text{C}$ gehalten, wozu man, wenn notwendig, von aussen kühlt. Die Reaktionsmischung wird kontinuierlich gerührt, bis sie allmählich in eine viscose Lösung oder dicke, gelartige Masse übergeht. Die Reaktion wird im allgemeinen etwa 1 bis 48 Std., vorzugsweise etwa 2 bis 24 Std. ablaufen gelassen.

Zur Erzielung der höchsten Molekulargewichte werden diese Polymerisationen bei streng wasserfreien Bedingungen durchgeführt. Reaktionsbehälter und Hilfseinrichtungen, Lösungsmittel und Reaktions Teilnehmer werden vor dem Einsatz sorgfältig getrocknet, und der Reaktionsbehälter wird während der Polymerisation kontinuierlich mit einem Strom trocknen, inerten Gases, z. B. Stickstoff, gespült.

Die Polymerisationsreaktion liefert ein saures Nebenprodukt (z. B. HCl oder HBr), das vorzugsweise neutralisiert wird. Die Neutralisation wird besonders bevorzugt bei den nachfolgend beschriebenen Arbeitsweisen, bei denen die Reaktionsmischung für den direkten Einsatz bei der Erzeugung geformter Gebilde aus dem Polymeren hergestellt wird. In einem solchen Fall setzt man zur Neutralisation der Reaktionsmischung vorzugsweise eine Base aus der Gruppe Lithiumcarbonat, -oxid, -hydroxid, -hydroxidmonohydrat und -hydrid und Calciumoxid, -hydroxid, -hydrid und -carbonat und deren Mischungen zu. Der Einsatz eines Neutralisierungsmittels ist im Hinblick darauf hochehrwünscht, dass die Säure zu ernsthaften Korrosionsproblemen in der Verarbeitungsapparatur (z. B. der Spinn-düse) führen kann. Eine Neutralisation kann auch notwendig sein, um, was die Bildung geformter Gebilde erleichtert, fluidere Zusammensetzungen zu erhalten. Beim Einsatz einer überstöchiometrischen Menge an Neutralisierungsmittel kann ein unlöslicher Überschuss zurückbleiben, dessen Entfernung vor der Erzeugung eines geformten Gebildes (z. B. durch Spinnen) notwendig sein kann. In Abhängigkeit von der gewünschten inhärenten Viscosität kann das Neutralisierungsmittel vor, kurz nach oder lange nach der Monomerzuführung zu dem Reaktionsmedium zugesetzt werden. Der Zusatz von Neutralisierungsmittel kann zu einem scharfen Anstieg des Molekulargewichtes des Polymeren (bestimmt durch Messung der inhärenten Viscosität des aus einem aliquoten Anteil der Reaktionsmischung vor und nach der Neutralisation isolierten Polymeren) führen.

Über überschüssige Neutralisierungsmittel hinaus können die Massen anderes unlösliches Material enthalten, das vorzugsweise vor der Erzeugung eines geformten Gebildes auf herkömmlichem Wege entfernt werden soll. Z. B. kann bei einem sauren Polymerisations-system, das Bromion liefert, und Einsatz von Lithiumhydroxid als Neutralisierungsmittel das anfallende Lithiumbromid in bestimmten Massen unlöslich sein, und vor dem Spinnen oder Giessen der Masse soll das Bromid entfernt werden.

Die Zusammensetzung kann zur Bildung eines Fluides des bzw. der für das Spinnen oder Giessen gewünschten Feststoffgehalts und bzw. oder Viscosität bei den später erörterten Bedingungen im Vakuum eingeengt werden.

P 18 10 426. 2
E. I. du Pont de Nemours and Company

Zur Isolierung des Poly-(p-benzamids) wird die Polymerisationsmischung mit einem Nichtlöser für das Polymere, z.B. Wasser, auf einem entsprechenden Mischer vereinigt und auf diese Weise in ein Pulver übergeführt. Das gepulverte Polymere wird nach Waschen mit Wasser wie auch Alkohol über Nacht in einem Vakuumofen bei etwa 60 bis 90 °C getrocknet, bevor es für die folgende Verarbeitung gelagert oder behandelt wird.

Das in der obigen Weise erhaltene, im wesentlichen homopolymere Poly-(p-benzamid) weist ein Peakhöhenverhältnis (Peak Height Ratio, abgekürzt PHR) von unter 0,86 auf, und darüberhinaus ist bei der Sedimentationsprüfung des Polymeren im Rohr kein Sediment festzustellen (die Prüfungen sind später beschrieben). Es versteht sich jedoch, dass für eine Probe dieses Polymeren, die bei erhöhten Temperaturen gesponnen oder erhitzt worden ist, das Peakhöhenverhältnis 0,86 überschreiten kann; die Sedimentationseigenschaften können ebenfalls andere sein. Auch ein Poly-(p-benzamid) mit einem PHR von über 0,86 eignet sich für die Zwecke der Erfindung, z.B. für anisotrope Massen aus diesem Polymeren in HF oder Oleum.

Andere Polyamide für die Zwecke der Erfindung können aus entsprechenden Coreaktionsteilnehmern nach Niedertemperatur-Lösungspolymerisations-Methoden (d.h. bei unter 60 °C und vorzugsweise bei -10 bis +30 °C) ähnlich den in der USA-Patentschrift 3 063 966 für die Herstellung von Poly-(p-phenylenterephthalamid) beschriebenen erhalten werden. Z.B. können solche Polyamide hergestellt werden, indem man p-Phenylendiamin oder 2-Chlor-p-phenylendiamin mit polyamidbildenden Derivaten der Terephthalsäure zur Reaktion bringt. Diese Dicarbonsäure wird bequem in Form ihrer Dihalogenide eingesetzt, die nach vertrauten Methoden leicht erhältlich sind; gewöhnlich wird das Disäurechlorid bevorzugt. Vorzugsweise werden diese Niedertemperatur-Lösungspolymerisationen durchgeführt, indem man zunächst eine gekühlte Lösung des Diamins in einem Lösungsmittel oder einer Mischung von Lösungsmitteln aus der Gruppe Hexamethylphosphoramid, N-Methylpyrrolidon-2 und N,N-Dimethylacetamid herstellt. Zu dieser Lösung wird, gewöhnlich unter Rühren und Kühlen, das Disäurechlorid hinzugegeben. Häufig

tritt innerhalb weniger Minuten eine Ausfällung des Polymeren ein, und in anderen Fällen kann eine Gelierung der Reaktionsmischung eintreten. In verschiedenen Fällen kann es erwünscht sein, die Reaktionsmischung 30 Min. bis mehrere Stunden oder länger zu rühren oder stehenzulassen. Zur Isolierung des Polymeren kann man die Reaktionsmischung mit einem Nichtlöser für das Polymere, z. B. Wasser, auf einem entsprechenden Mischer bewegen. Vor der Lagerung oder nachfolgenden Verarbeitung zur Masse wird das Polymere gesammelt, gewaschen und getrocknet.

Die Herstellung weiterer wertvoller Polymerer und Mischpolymerer ist in den folgenden Beispielen erläutert. Diese Darstellungen können auch eine in-situ-Synthese direkt extrudierbarer, anisotroper Massen mit umfassen (z. B. wie in Beispiel 4 gezeigt).

Zu den flüssigen Medien für die Bildung der anisotropen Massen gemäss der Erfindung gehören

1. bestimmte Amide, Harnstoffe oder deren Mischungen, einschliesslich N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylpropionamid, N,N-Dimethylbutyramid, N,N-Dimethylisobutyramid, N,N-Dimethylmethoxyacetamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon-2, N-Methylpiperidon-2, N-Methylcaprolactam, N-Ethylpyrrolidon-2, N-Acetylpyrrolidon, N-Acetylpiperidin, N,N'-Dimethyläthylenharnstoff, N,N'-Dimethylpropylenharnstoff, Hexamethylphosphoramid und N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff, wobei man diese allein für sich oder in Kombination mit Lithiumchlorid und bzw. oder Calciumchlorid einsetzen kann,
2. konzentrierte Schwefelsäure mit einer Konzentration von über etwa 90 Gew.%, gewöhnlich > 98 bis 100 Gew.% H_2SO_4 oder Oleum (z. B. Schwefelsäure mit einem Gehalt an freiem SO_3 von bis zu 20 % oder darüber), die Salz enthalten kann (z. B. $NaHPO_4$, Na_2SO_4 , Kaliumacetat, das in einer Menge von 2 bis 3 % vom Gesamtgewicht der Masse vorliegen kann), wobei die Wahl der für eine Herstellung einer gegebenen Masse günstigsten Schwefelsäurekonzentration zum Teil auf Basis der inhärenten Viscosität des eingesetzten Polymeren erfolgt,
3. Fluorwasserstoff(säure) allein für sich oder in Kombination mit Zusatzmitteln, wie Wasser (1 bis 2 % vom Gesamtgewicht der Mas-

se), NaF oder KF (1 bis 2 % vom Gesamtgewicht der Masse), inerte Chlorkohlenwasserstoff (z. B. CH_2Cl_2) oder Mischungen derselben (in einer Menge von bis zu 5 % vom Gesamtgewicht der Masse),

4. Chlor- oder Fluorsulfonsäuren.

Herstellung der Masse:

Polymere und Mischpolymere, die nach den oben beschriebenen Methoden hergestellt und nach ihrer Bildung isoliert worden sind, können zur Bildung der Zusammensetzungen oder Massen mit einem zweckentsprechenden, flüssigen Medium vereinigt werden (Ausführungsformen dieser Art sind nachfolgend als Isoliertpolymer-Massen bezeichnet). Bei bestimmten anderen Ausführungsformen wird zur Bildung solcher Zusammensetzungen oder Massen in einem Polymerisations-Spinn-"Verbund"-Verfahren das Polymerisationsmedium ausgenutzt (solche Ausführungsformen sind nachfolgend als In-situ-Polymer-Massen bezeichnet). In der Masse können auch weitere Stoffe vorliegen, wie kleine Mengen an inerten, organischen Flüssigkeiten (z. B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol oder Acetonitril), die zur Dispergierung des Monomeren eingesetzt werden, andere Amid- oder Harnstoffmedien (z. B. Hexamethylphosphoramid oder N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff), Wasser (das gewollt eingeführt wurde oder beiläufig vorliegt) und das saure Nebenprodukt der Polymerisationsreaktion (z. B. beim Arbeiten mit einer unterstöchiometrischen Menge eines Neutralisierungsmittels).

Die üblichen Zusatzmittel, wie Farbstoffe, Füllstoffe, Mattierungsmittel, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien usw., können zur Erzielung ihrer jeweiligen Funktion mit dem Polymeren oder Mischpolymeren eingeführt oder in den Massen gemäss der Erfindung vor der Herstellung geformter Gebilde aus diesen dispergiert werden.

Die anisotropen Massen gemäss der Erfindung können von einer anisotropen Einzelphase oder einer Emulsion von anisotropen und isotropen Phasen in jeglichem Verhältnis oder von jeglichem Dispersionsgrad gebildet werden. Die ebenfalls zur Herstellung von Fasern und Fäden gemäss der Erfindung geeigneten isotropen Massen weisen eine

isotrope Einzelphase auf. In diesen Phasen oder in der Emulsion können auch, insbesondere bei der Herstellung der Masse durch Auflösen von isoliertem Polymerem, sehr kleine Mengen an ungelöstem Polymerem vorliegen. Unter der Masse ist hier ein geformte Gebilde lieferndes (z. B. faden- bzw. faserbildendes, filmbildendes oder fibrillenbildendes) Polymer-Lösungsmittel-System zu verstehen, das auch mehr als eine der obigen Phasen enthalten kann.

Anisotrope Massen:

Werden die die Masse bildenden Bestandteile gemäss der Erfindung in besonderen Konzentrationsbereichen vereinigt, fallen optisch anisotrope Massen an, d. h. mikroskopische Bereiche einer gegebenen Masse sind doppelbrechend; eine grössere Probe der Masse depolarisiert linear polarisiertes Licht (nachfolgend beschrieben, hier auch einfach als Licht oder polarisiertes Licht bezeichnet), da die Lichtdurchlässigkeitseigenschaften der mikroskopischen Bereiche der Masse mit der Richtung variieren. Diese Charakteristik steht mit dem Vorliegen mindestens eines Teils der Masse im flüssigkristallinen oder mesomorphen Zustand in Zusammenhang. Flüssigkristalle liegen, wie von G. H. Brown, Industrial Research, Mai 1966, S. 53 bis 57, beschrieben, mit vielen ihrer Eigenschaften zwischen den Flüssig- und Festzuständen. Sie besitzen somit eigenartige strukturelle Anordnungen, welche ihnen zum Teil die Ordnung von Kristallen und die Fluidität von Flüssigkeiten erteilen.

Die in den anisotropen Massen gemäss der Erfindung vorliegenden, steifkettigen, aromatischen Polymeren dürften in dem flüssigen Medium im wesentlichen stabartige Gebilde darstellen. Die stabartige Konfiguration zeigt eine Untersuchung verdünnter Lösungen, bei denen der Exponent (α) der Beziehung $[\eta] = KM^\alpha$ nach Mark und Houwink ($[\eta]$ = Intrinsic-Viscosität, M = Molekulargewicht, K eine Konstante, so dass α leicht bestimmbar ist) verhältnismässig hoch ist. Die überwiegende Mehrzahl von Polymeren, für welche diese Beziehung bestimmt worden ist, sind in der Literatur beschrieben und haben Werte unter 0,9 ergeben. Von den in den Massen gemäss der Erfindung eingesetzten Polymeren bestimmt sich α von Poly-(p-benzamid) zu 1,6, wobei dieser am nichtfraktionierten Polymeren

bestimmte Wert auf einer inhärenten Viscosität im Bereich von 0,4 bis 2 und Gewichts-durchschnitt-Molekulargewichts-Bestimmungen in Schwefelsäure (95 bis 98 Gew.%) basiert. Wenn ein gegebenes System einen bestimmten, kritischen Konzentrationspunkt überschreitet, bildet sich eine anisotrope Phase, die zu den Charakteristiken der anisotropen Massen gemäss der Erfindung führt.

Für eine gegebene Polyamid/Flüssigmedium-Masse gemäss der Erfindung besteht unterhalb einer bestimmten Polyamidkonzentration eine Isotropie der Masse. Mit zunehmender Polyamidkonzentration steigt die Viscosität der Masse an. An einem nachfolgend als "kritischer Konzentrationspunkt" bezeichneten Punkt jedoch ergibt sich in der Neigung der Kurve der Viscosität als Funktion der Konzentration eine starke Unstetigkeit, wenn die Masse aus dem isotropen in den partiell anisotropen Zustand übergeht. Ein weiterer Polyamidzusatz führt zu einem Absinken der Viscosität der Masse, während die Massen stärker anisotrop werden. Eine beispielhafte Kurve der Viscosität als Funktion der Konzentration ist in Beispiel 73 beschrieben und in Fig. II erläutert.

Eine gegebene Masse gemäss der Erfindung ist, wie oben erwähnt, anisotrop, wenn die Bestandteile der Masse in besonderen Konzentrationsbereichen vorliegen. Zwischen der Konzentration des Polymeren oder Mischpolymeren und seiner inhärenten Viscosität und der Temperatur, die allgemein die Bereiche bestimmt, in denen eine gegebene Polymer/ oder Mischpolymer/Flüssigmedium-Masse anisotrop ist, besteht eine verwickelte Beziehung. Beispielhafte Phasenbeziehungen sind in Beispiel 64 und Fig. I und in Beispiel 74 und Fig. IV und V gezeigt. Die Bestimmung solcher Beziehungen für andere Massen gemäss der Erfindung kann leicht in Routineversuch erfolgen.

Der kritische Konzentrationspunkt verändert sich mit den jeweiligen Polyamid wie auch dessen Gewichtsprozentanteil und inhärenter Viscosität, dem jeweiligen Flüssigmedium und der Temperatur. Die Auswirkung des Gewichtsprozentsatzes des Polymeren und der Temperatur auf Massen aus zwei verschiedenen Polyamiden zeigt das Beispiel 75. Die Auswirkung der inhärenten Viscosität auf zwei verschiedene Polyamide ist in Beispiel 74 und den Fig. VI und VII gezeigt,

Gemäss der Erfindung sind anisotrope Massen herstellbar, die Polymere und Mischpolymere der oben beschriebenen Art mit einem Gehalt von bis zu etwa 10 Mol% an aromatischen Einheiten enthalten, deren kettenverlängernden Bindungen nicht im wesentlichen koaxial oder parallel und entgegengesetzt gerichtet verlaufen. Z. B. kann ein regellooses, hochmolekulares Mischpolyamid in Form des 95/5-Mischpoly-(p-benzamid/m-benzamids) aus p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid und m-Aminobenzoylchloridhydrochlorid nach den oben beschriebenen Niedertemperatur-Lösungspolymerisationstechniken hergestellt werden. Eine aus einem solchen Mischpolyamid in z. B. N,N-Dimethylacetamid und Lithiumchlorid hergestellte Masse zeigt die optische Anisotropie.

Anisotrope Massen aus aromatischen Mischpolyamiden, bei denen sich alle kettenverlängernden Bindungen in p-Stellung befinden, liegen ebenfalls im Rahmen der Erfindung. Z. B. kann ein geordnetes, aus 4,4'-Diaminobenzanilid und Terephthaloylchlorid oder 2,6-Naphthaloylchlorid hergestelltes Mischpolyamid einer anisotropen Masse einverleibt sein, welche 1. das Mischpolymere, eine Amidmischung und Lithiumchlorid oder 2. das Mischpolymere, eine geeignete Schwefelsäure oder Oleum enthält.

Eine gut spinnfähige Gruppe anisotroper Massen enthält etwa 6 bis 15 Gew.% Poly-(p-phenylenterephthalamid) mit einer inhärenten Viskosität im Bereich von etwa 0,7 bis 2,1, 0,5 bis zu 5 Gew.% Lithiumchlorid, Rest eine Amidmischung von Hexamethylphosphoramid und N-Methylpyrrolidon-2 mit einem Gehalt von über 45 Vol% an Hexamethylphosphoramid. Die relativen Mengen dieser Bestandteile, besonders des Hexamethylphosphoramids und N-Methylpyrrolidons-2, tragen zu der Leichtigkeit bei, mit der diese Spinnmassen erhalten werden. Z. B. wird, wie in den folgenden Beispielen erläutert, aus diesen Bestandteilen bei Raumtemperatur ein Spinnmassefluid erhalten, wenn eine bestimmte Amidmischung eingesetzt wird. Setzt man dagegen unter Verwendung der gleichen Mengen des Polymeren und Salzes eine andere, mehr Hexamethylphosphoramid enthaltende Amidmischung ein, müssen die vereinigten Bestandteile zur Erzielung einer flüssigen, anisotropen Masse, deren Doppelbrechung beobachtbar ist, auf mindestens etwa 35° C erhitzt werden. Die Herstellung der Massen

erfolgt vorzugsweise durch kräftiges Mischen der Bestandteile und bei niederen Temperaturen, z. B. derart niedrigen Temperaturen wie 0 bis -10° C.

Eine andere gut spinnfähige Gruppe anisotroper Massen enthält etwa 5 bis 25 Gew.% Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid) mit einer inhärenten Viscosität im Bereich von etwa 0,7 bis 3, 0,5 bis 8 Gew.% Lithiumchlorid, Rest N,N-Dimethylacetamid. Darüberhinaus sind anisotrope Massen herstellbar, die 1. Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid), Lithiumchlorid und N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff (abgekürzt TMU) und 2. das gleiche Polymere zusammen mit N,N-Dimethylacetamid und Calciumchlorid enthalten. Eine anisotrope Masse wird z. B. erhalten, indem man 2,5 g Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid) ($\eta_{inh} = 1,27$) mit 25 ml einer aus 3,56 g Lithiumchlorid und 100 ml TMU zubereiteten Mischung vereinigt. Diese Masse ergibt unter dem Polarisationsmikroskop ein Hellfeld und zeigt, in der hier beschriebenen Weise bestimmt, einen Durchlässigkeitswert (T) von 81.

Zwischen der Menge des Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamides) und seiner inhärenten Viscosität, der Menge des Salzes und der bzw. den Menge(n) an Amid(en), welche dafür bestimmend sind, ob eine gegebene Massepräparation bei sonst konstanten Bedingungen optisch anisotrop ist oder nicht, besteht eine verwickelte Beziehung. Z.B. kann eine isotrope Masse durch Veränderung der Polymerkonzentration in eine anisotrope umgewandelt werden. Eine klare Masse z. B. aus 10 g Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid) mit $\eta_{inh} = 1,13$ in 100 ml einer Mischung von 100 ml N,N-Dimethylacetamid und 4,3 g Lithiumchlorid ist isotrop, wird jedoch trüb und, wie Lichtdepolarisationsuntersuchungen zeigen, anisotrop, wenn man zu ihr weitere 10 g des Polymeren hinzugibt. Dass die in der Masse vorliegende Menge an Salz zur Natur der Masse beiträgt, zeigt die Beobachtung, dass eine Masse aus 20 g Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid) mit $\eta_{inh} = 1,13$ und 100 ml einer Mischung von 100 ml N,N-Dimethylacetamid und 7 g Lithiumchlorid isotrop ist.

Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid) enthaltende Massen lassen sich in zwei Schichten zerlegen, deren obere isotrop und untere dichter und anisotrop ist. Diese Trennung kann z. B. erreicht

werden, indem man eine Spinnmasse eine entsprechende Zeit (z. B. eine Woche) stehenlässt oder indem man schleudert. Entsprechend der Umwandelbarkeit einer isotropen Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid)-Masse in eine anisotrope Masse durch Veränderung der Polymerkonzentration bei konstanter inhärenter Viscosität des Polymeren lässt sich eine Veränderung des Volumens einer gegebenen anisotropen Phase in einem 2-Schichten-Masse-System erreichen, indem man der Masse ein Polymeres höherer inhärenter Viscosität einverleibt. Z. B. trennt sich eine Masse, die 10 g Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid) mit einem $\eta_{inh} = 1,13$ in 100 ml einer durch Vereinigen von 100 ml N,N-Dimethylacetamid und 3,12 g Lithiumchlorid erhaltenen Mischung enthält, bei langem Stehen in zwei Schichten, von denen die Bodenschicht 20 % des Gesamtvolumens ausmacht. Wird die Masse mit 10 g dieses Polymeren mit einer inhärenten Viscosität von 1,85 hergestellt, bildet die anisotrope Bodenschicht 33 % des Gesamtvolumens.

Es hat sich gezeigt, dass die Höchstmenge an Salz, die in einer anisotropen Masse dieses Polymeren vorliegen kann, mit zunehmender inhärenter Viscosität des zur Herstellung der Masse eingesetzten Polymeren zunimmt.

Die Kombinationen der obengenannten Bestandteile werden so gewählt, dass eine anisotrope Masse anfällt; bei bestimmten Bestandteilkombinationen kann der Fall eintreten, dass dieses Ergebnis nicht erhalten wird. Z. B. bildet zwar Oleum mit allen Polymeren gemäss der Erfindung Massen, aber all diese möglichen Massen müssen nicht zwangsläufig anisotrop sein (vergl. z. B. Beispiel 39). In ähnlicher Weise bilden Poly-(p-phenylen-p,p'-biphenyldicarboxamid) und Poly-(p,p'-phenylenbenzamid) in Oleum anisotrope Massen, nicht aber in HF oder in den Amiden und Harnstoffen, die bei anderen Polymeren gemäss der Erfindung geeignet sind. Die nachfolgend beschriebenen Methoden erlauben eine leichte Bestimmung, ob eine gegebene Masse anisotrop ist.

Bestimmung der optischen Anisotropie: In den folgenden Beispielen ist der anisotrope Charakter der Massen gemäss der Erfindung an Hand z. B. 1. einer visuellen Bestimmung der "Rührpaleszenz", 2. einer Beobachtung des Hellfeldes beim Polarisationsmikroskop

oder 3. von numerischen Werten der Lichtdurchlässigkeit durch gekreuzte Polarisatoren, als "T" oder "DDA" bezeichnet, beschrieben.

Zur Bestimmung des T-Wertes kann man eine anisotrope Amid- oder Harnstoffmasse gemäss der Erfindung, die in der hier beschriebenen Weise hergestellt ist und keinen suspendierten Feststoff enthält, zwischen einen Polarisator und einen Analysator bringen, die sich in Kreuzstellung befinden. Die Anordnung der Masseprobe als 80 μ dicke Schicht erlaubt ein bequemes Arbeiten. Man gibt somit einen aus dem Inneren einer Masseprobe gemäss der Erfindung genommenen Tropfen auf einen trockenen, sauberen, spannungsfreien Glasobjektträger, presst auf den Tropfen unter Ausbildung des "Dachs" eines Flüssigkeitskeils ein quadratisches Deckglas auf, das an einem Rand auf einem Glasrohr oder -stab bekannter Dicke (ein Durchmesser von 1,3 mm ergibt ein bequemes Arbeiten) ruht und verschliesst die Ränder mit einem schnelltrocknenden Bindemittel (z. B. "Duco"-^(R)-Kitt, ein transparenter, flexibler, wasserfester Klebstoff der Anmelderin), wobei ein direktes Zusammenkommen mit der Masse vermieden wird, und die Keilschneide mit überschüssiger Masse, die ausgepresst wird. Während des Arbeitens sollen mit der üblichen Sorgfalt Abdampfung, Feuchtigkeitsaufnahme, überhöhte Schervorgänge, Schmutz und jegliche suspendierte Feststoffteilchen vermieden werden.

Der Keil wird auf einem Objektisch zwischen gekreuzten Polarisator und Analysator im Lichtstrahl angeordnet, der die bei mikroskopischen Untersuchungen gewöhnlich angewandte Intensität aufweist. Der Keil wird so angeordnet, dass die Dicke der Mitte der Masseschicht, durch welche der Lichtstrahl hindurchfällt, 80 μ beträgt. Man misst die Intensität bei gekreuztem Polarisator und Analysator (I_+^S , wobei das hochgestellte s das Vorliegen der Probe im Keil angibt) und bei entferntem Analysator (I_-^S) und bestimmt die Differenz $I_+^S - I_-^S$. Das hindurchtretende Licht kann mit herkömmlichen lichtempfindlichen Messgeräten (z. B. Photovervielfacherröhren, Selen- oder Cadmium-Lichtmessgeräten, Bolometern usw.) gemessen werden. Die gleichen Messungen erfolgen dann an einem entsprechend aufgebauten, Luft enthaltenden Keil, wobei man die Differenz $I_-^C - I_+^C$ (wobei das hochgestellte c "Kontrollversuch" bedeutet)

ermittelt. Bringt man in den Keil die Amid- oder Harnstoffmassen gemäss der Erfindung ein, so nimmt die Grösse $(I_-^c - I_+^c) - (I_-^s - I_+^s)$ einen Wert grösser als Null an, der auch grösser als unter Anwendung angemessener Sorgfalt und genauer apparativer Technik durch Versuchsfehler erklärbar ist. Dieser Wert gibt die Verstärkung des Lichthindurchtritts durch den Analysator auf Grund des Vorliegens der Probe wieder. Die Grössenordnung von $(I_-^c - I_+^c) - (I_-^s - I_+^s)$ ändert sich mit dem verwendeten Lösungsmittel, der Polymerkonzentration, der Konzentration des gelösten Salzes und der Einheit, in der die Lichtintensität gemessen wird.

Die in den Beispielen eingesetzte Vorrichtung zur Bestimmung des anisotropen Charakters oder T-Wertes der Amid- oder Harnstoffmassen besteht im wesentlichen aus einer Lichtquelle der Bauart "A. O. Spencer Orthoscope Illuminator" mit einer Wolfram-Überspannungsmikroskoplampe (Farbtemperatur 3800° K), einem optischen Keil, der die Probe aufnimmt, einem Luft enthaltenden, optischen Keil, einem Polarisationsmikroskop der Bauart Bausch und Lomb mit einem 10x Leitz-Objektiv und einem 10x Leitz-Periplan-Okular (R), einer Kamera der Bauart "Polaroid MP3 Industrial Land Camera" und einem Gossen-Belichtungsmesser der Bauart "Sinarsix". Der die Probe enthaltende Keil wird in der oben beschriebenen Weise gebildet und auf dem Objektisch (d. h. zwischen Polarisator und Analysator) so angeordnet, dass im Weg jedes Lichtes, das den Analysator und den Belichtungsmesser erreicht, eine Probendicke von 80μ vorliegt. Polarisator und Analysator werden so eingestellt, dass um 90° gekreuzte Polarisations Ebenen erhalten werden. Das den Analysator auf dem oben beschriebenen Weg passierende Licht der Lampe wird in die Kamera gerichtet und mit dem Belichtungsmesser in der Bildebene (auf der Mattglashöhe) gemessen (I_+^x). Die gleiche Bestimmung erfolgt bei entferntem Analysator (I_-^s). Durch Wiederholung der Bestimmung mit dem Luft-Kontrollkeil bei 80μ Dicke werden I_+^c und I_-^c erhalten. Die von dem Belichtungsmesser angezeigten Werte, die in logarithmischer Einheit zur Basis 2 ausgedrückt sind, lassen sich durch Multiplikation mit 0,501 (d. h. $\lg 2$) auf eine logarithmische Einheit zur Basis 10 umrechnen, worauf man den Numerus (Basis 10) dieser Produkte, als $I_+^{s'}$, $I_-^{s'}$, $I_+^{c'}$ und $I_-^{c'}$ bezeichnet, bestimmt. Der Ausdruck $I_+^{s'}/I_-^{s'}$ ist gleich dem Verhältnis der Intensitäten des

durch die der Untersuchung unterworfenen Masse hindurchtretenden Lichtes, und das Verhältnis $I_+^{c'}/I_-^{c'}$ gibt den entsprechenden Wert für den Kontrollkeil wieder. Die Differenz $(I_+^{s'}/I_-^{s'}) - (I_+^{c'}/I_-^{c'})$ gibt die Zunahme der Intensität des auf Grund des Vorliegens der der Untersuchung unterworfenen Masse in dem Keil hindurchtretenden Lichtes wieder.

Da für eine depolarisierende Probe der Höchstwert von $I_+^{s'}/I_-^{s'} - I_+^{c'}/I_-^{c'}$ theoretisch gleich 0,5 ist als Index für die Zunahme der Lichtdurchlässigkeit (T) die Grösse $2 (I_+^{s'}/I_-^{s'} - I_+^{c'}/I_-^{c'}) \times 100$ zweckmässig, da auf diese Weise der Höchstwert gleich 100 ist. Bei der Messung nach den obigen Arbeitsweisen werden Massen mit Werten von über 4 hier als anisotrop geartet betrachtet.

Eine andere Messung, die eine anisotrope von isotropen Massen unterscheidende numerische Grösse liefert, ist in den Beispielen beschrieben; diese auf den Depolarisationsanisotropiegrad (Degree of Depolarization Anisotropy, abgekürzt DDA) gerichtete Bestimmung wird hier bei anisotropen Amid- und Oleummassen angewandt. Die hierbei erhaltene Grösse stellt ein Mass für die Depolarisation durch eine Probe hindurchtretenden, linear polarisierten Lichts dar und ist durch die Formel

$$DDA = \frac{\epsilon_{\pi}'/\epsilon_{\pi} - \epsilon_{\sigma}'/\epsilon_{\sigma}}{\epsilon_{\sigma}'/\epsilon_{\sigma} - 1} \times 100$$

definiert, in welcher Bestimmung an einer Blindprobe (vollständig isotrop) angibt, ϵ einen Opazitätsfaktor in dem Sinne darstellt, dass ein gegebener Absorber doppelter Dicke einen ϵ -Wert gleich dem Zweifachen desjenigen bei einfacher Dicke ergibt, und π und σ Bestimmungen bei parallel bzw. senkrecht angeordnetem Polarisator und Analysator bezeichnen, wobei diese Formel in der Tat eine Prozentdifferenzgleichung darstellt. In der Praxis wird die Intensität des einfallenden Lichtes stets so eingestellt, dass man mit parallelen Polarisatoren sowohl bei 1. der Blindprobe als auch 2. der eigentlichen Probe eine der Einheit (d. h. einer Durchlässigkeitsanzeige von 100 %) entsprechende Messung von ϵ_{π} (und ϵ_{π}') erhält, was für 1. eine vollständige Abwesenheit von Depolarisation und

für 2. eine vollständige Depolarisation für das beobachtete Feld bedeutet. Die Gleichung vereinfacht sich in diesem Falle wie folgt:

$$DDA = \frac{\epsilon'_\sigma - \epsilon_\sigma}{\epsilon'_\sigma - 1} \times 100$$

Der Bereich reicht von 0 bis 100, wobei der erstere Wert eine vollständige Isotropie und der letztere eine vollständige Anisotropie für das beobachtete Feld angibt.

Als Apparatur für die DDA-Bestimmungen dient ein Polarisationsmikroskop der Bauart Bausch und Lomb (drehbarer Polarisator, feststehender Analysator) und als Lichtquelle ein Gerät der Bauart "Silge and Kuhne Ortho-Illuminator B" mit einer konstant bei 115 V betriebenen 100-W-Lampe der Bauart "G.E. BMY". Die Veränderung der Lichtintensität zur Regelung von ϵ_σ (und ϵ'_σ) erfolgt mittels der Neutralfilter und der Irisblende der Lichtquelle. Das hindurchtretende Licht wird mit einem bei 22 1/2 V betriebenen, lichtempfindlichen Widerstand (Bauart "G.E. B-1036") aufgenommen, während die Anzeige der relativen Intensität mit einem 50-mA-Milliamperemeter erfolgt. Das Licht durchläuft die Teile wie folgt: Lichtquelle, Polarisator, Kondensator, Probe, Mikroskopobjektiv (20x Leitz, N.A. 0,33, F.L. lang), Analysator, Okular (10x, kompensierend) zum Photowiderstand.

Alle Bestimmungen erfolgen in dem mit den Rotfiltern der Lichtquelle erhaltenen Rotlicht. Der Photowiderstand wird mit einer Reihe von Kompensatorfilterfarbfilmern (Kodak Color Compensating Filter Films CC50R) geeicht, wobei man einem Einzelfilm eine Opazität von 1 (Durchlässigkeitsanzeige des Belichtungsmessers 100 %), zwei Filmen von 2 zuordnet usw. Während der Eichung werden die Filme auf den Objektisch aufgegeben, während das Mikroskop ungefähr auf die Mitte des Filterfilmstapels (vertikal) scharf eingestellt wird. Die für den Photowiderstand vorgesehenen Arbeitsbedingungen sind auf die Gewinnung einer linearen Eichkurve unter Auftragung der logarithmischen Messwerte gegen die Opazität ausgelegt. Die Opazitätswerte der Probe werden dann direkt an der Eichkurve abgelesen. Auf diese Weise wird ein relativer "Rotopazitätswert" für die Probe erhalten.

Zur Vorbereitung der Proben für die Bestimmung entnimmt man einen Tropfen der Masse aus dem Inneren der ein grösseres Volumen auf-

weisenden Probe und bringt ihn auf eine Glasscheibe aus hitzebeständigem Glas ("Pyrex") auf, legt auf die Scheibe einen ringförmigen Abstandhalter von 51 μ Dicke aus Fluorkohlenstoffharz ("Teflon" (R)) auf und schliesst die Zelle mit einer zweiten Glasscheibe. Dieser Aufbau wird in eine Schraubspezialanordnung eingesetzt, welche unter Sicherstellung einer konstanten Probedicke von 51 μ das Glas zur Anlage an den Abstandsring bringt. Diese Proben werden dann 1 bis 1 1/2 Std. der Entspannung überlassen, bevor die Messungen erfolgen. In der gleichen Weise werden mit reinem Lösungsmittel Blindproben hergestellt.

Bei visuellen Beobachtungen (unter dem Mikroskop bei gekreuzten Polarisatoren) der Massen, für welche der DDA-Wert bestimmt wird, zeigt jeglicher positive Wert des DDA das Vorliegen anisotroper Phase. Von den Extremfällen abgesehen, in denen weniger als etwa 5 % an einer Phase vorliegen, ist die in der Masse vorliegende Menge an anisotroper Phase umso grösser, je höher der DDA-Wert ist, wobei in den Extremfällen zum Teil die Empfindlichkeit der Vorrichtung eine Rolle spielt. Auch ist bei geringem Anteil an anisotroper Phase und bei nicht gleichförmiger Verteilung oder Dispergierung eine Wahl kleiner Gesichtsfelder möglich, die anisotrope Phase in einer unterdurchschnittlichen Menge oder überhaupt nicht enthalten. Eine zu 100 % anisotrope Masse ergibt nicht immer einen DDA-Wert von 100, was wahrscheinlich auf Texturunregelmässigkeiten beruht.

Mit der "Rührpalesenz" wird hier eine Eigenschaft anisotroper Massen bezeichnet, deren Art durch visuelle Beobachtung mit dem unbewaffneten Auge bestimmt wird.

Viele Massen gemäss der Erfindung erscheinen bei der Beobachtung in massiger Form in einem durchsichtigen Behälter trübe oder nicht ganz klar und enthalten doch keinen oder praktisch keinen ungelösten Feststoff. Wird die Masse bei Betrachtung im reflektierten, gewöhnlichen Licht durch Kippen oder Wälzen des Behälters oder auch nur durch langsames bis mässiges Rühren gestört, ist ein charakteristischer, leicht zu beobachtender, satinartiger Schimmer oder Schein festzustellen, der nach Wegfall der Störung in seiner Intensität langsam nachlässt. Eine Beobachtung verschiedener

Massen vermittelt keine Farbempfindung, während andere einen bläulichen Ton oder sogar einen Buntheitsgrad zeigen können, den Betrachter als perlenartig oder opalisierend beschreiben. Fremdfarbe in der Masse, wie Gelbfärbungen durch kleinere Mengen an Verunreinigungen oder als Eigenfarbe einiger Polymerer, modifizieren die sich bei Scherkrafteinwirkung ergebende Farbebeobachtung. In der obigen Weise einer Störeinwirkung unterworfenen Massen zeigen an der Oberfläche oft den Anschein einer Streifigkeit und bzw. oder Körnung. Alle diese visuellen Effekte dürften auf der doppelbrechenden oder anisotropen Natur zumindest eines Teils der Masse und der nicht gleichmässigen Ausrichtung einer Vielzahl kleiner, geordneter Bereiche beruhen. Im Interesse der Kürze ist die visuelle Beobachtung all der Variationen der obigen Erscheinung in den Beispielen als Inerscheinungtreten der "Rühpaleszenz" bezeichnet. Eine Beschreibung der Massen als anisotrop kann besagen, dass sie diesen Effekt gezeigt haben oder dass sie sich bei Beobachtung nach an anderen Stellen beschriebenen Methoden zwischen lichtpolarisierenden Elementen, wie unter dem Mikroskop, qualitativ oder quantitativ als doppelbrechend und linear polarisiertes Licht entpolarisierend erwiesen haben.

Nachfolgend ist der Einsatz der Massen und ihre Eignung sowie die Faden- und Faserherstellung beschrieben.

Die oben beschriebenen Zusammensetzungen oder Massen gemäss der Erfindung lassen sich leicht zur Herstellung von Fasern und Fäden, Folien, Fibrillen und Übersügen einsetzen.

Die Massen werden nach herkömmlichen Nass- und Trockenspinntechniken mit herkömmlichen Vorrichtungen zu Fäden ausgestossen. Beim Nassspinnen wird eine in entsprechender Weise zubereitete, das Polymere enthaltende Masse, deren Temperatur 0 bis etwa 100° C betragen kann, in ein auf das bei der Herstellung der Masse eingesetzte Lösungsmittel abgestimmtes Fällbad, z. B. ein auf 0 bis 90° C gehaltenes Wasserbad, ausgestossen. Zu anderen Fäll- oder Koaguliermitteln für die Zwecke der Erfindung gehören Äthylenglykol, Glycerin, Mischungen von Wasser, Methanol und einem Amid- oder Harnstoff-Lösungsmittel, Mischungen von Wasser und Alkoholen und wässrige Salzbäder, wobei man diese z. B. auf einer Temperatur von etwa

-20 bis +90° C hält. Zum Trockenspinnen kann man die Massen gemäss der Erfindung in einen beheizten Gasstrom austossen, wodurch sich eine Verdampfung ergibt und Fäden aus dem Polyamid entstehen.

Nach ihrer Bildung können die Fäden über eine Schlichtewalze geführt und auf Spulen aufgewickelt werden. Die Ausbildung maximaler Faden- und Garneigenschaften lässt sich unterstützen, indem man die Spulen in Wasser oder in Mischungen von Wasser und mit Wasser mischbaren, inerten, organischen Flüssigkeiten (s. B. Aceton, Äthylalkohol, Glycerin, N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff und N,N-Dimethylacetamid) tränkt, um restliche Amidflüssigkeit und Salz oder saure Lösungsmittel zu entfernen, und darauf trocknet. Zur Entfernung von Restlösungsmitteln und bzw. oder -salzen kann man auch die Fäden oder das Garn auf ihrem Weg durch wässrige Bäder führen, die Spulen bei der Garnbildung mit Wasser spülen und eine Wasch- oder Tränkbehandlung an den Garnsträngen anstatt den Spulen durchführen. Trockengesponnenes Fadengut erlangt durch Waschen selbst mit einer kleinen Menge Wasser eine erhöhte Festigkeit.

Die aus den Massen gemäss der Erfindung erhältlichen Fäden und Fasern besitzen ausgezeichnete Zugfestigkeitseigenschaften, insbesondere einen hohen Anfangsmodul, der über 100 g/den beträgt und oft 200 g/den bei der Faser im ersponnenen Zustand überschreitet. Die so erhaltenen Fäden können etwas kristallin sein; viele besitzen einen Orientierungswinkel von unter etwa 35°. Aus den Massen gemäss der Erfindung hergestellte Fäden und Fasern besitzen, wie in den Beispielen gezeigt, allgemein solche Zugfestigkeitseigenschaften, ohne verstreckt worden zu sein. Eine Steigerung der Zugfestigkeitseigenschaften sowohl der nass- als auch der trocken- gesponnenen Fäden im ersponnenen Zustand kann erfolgen, indem man das unverstreckte Material einer Wärmebehandlung unterwirft. Für solche Behandlungen eignen sich Heissluftöfen, beheizte Stäbe, Schlitze und Platten und Flüssigkeits-Erhitzungsbäder. Vorzugsweise werden die Zugfestigkeitseigenschaften der ersponnenen Fäden gesteigert, indem man die straff gehaltene oder gestreckte Faser in einer auf einer Temperatur im Bereich von etwa 300 bis 1000, vorzugsweise 500 bis 600° C gehaltenen Stickstoffatmosphäre 0,1 Sek. bis 5 Min., vorzugsweise 0,1 bis 10 Sek., erhitzt; diese Behandlung ist später erläutert.

Die aus den Massen gemäss der Erfindung erhaltenen Fäden und Fasern wie Garne besitzen ausgezeichnete chemische und thermische Eigenschaften. Sie behalten ihre Zugfestigkeitseigenschaften bei halbstündiger Erhitzung und Abkochung in wässriger 1%iger Salzsäure und Ntzalkalilösung bei. Sie erweisen sich nach einstündiger Tränkung in kommerziell verwendeten Trockenreinigungs-Lösungsmitteln, wie Perchloräthylen und Trichloräthylen, bei 60° C als im wesentlichen unbeeinflusst. Sie unterhalten beim Herausnehmen aus einer offenen Flamme die Verbrennung nicht. Sie eignen sich auf Grund ihrer ausgezeichneten Zugfestigkeitseigenschaften besonders als Verstärkung für Kunststoffe.

Aus den Massen gemäss der Erfindung sind nach der herkömmlichen Nassextrudierttechnik Folien herstellbar, wobei man solche Folien beim nachfolgenden Trocknen und Waschen gewöhnlich unter einer Haltekraft hält. Die in der obigen Weise hergestellten Massen können auch nach Scherfälltechniken (z. B. wie in der USA-Patentschrift 2 999 788 beschrieben) zu Fibrillen geformt werden; sie sind weiter flüssig als Überzug auf eine Vielfalt von Unterlagen auftragbar, welche die Form von flächenhaftem Material, Papier, Draht, Netzen, Fasern und Fäden, Geweben und dergleichen, Schaumstoffen, Feststoffkörpern oder mikroporösen Körpern usw. haben und von Glas, Keramik, Ziegeln, Beton, Metall (z. B. Kupfer, Stahl, Aluminium und Messing), Holz und anderen celluloseartigen Stoffen, Wolle, Polyamiden, Polyestern, Polyacrylnitril, Polyolefinen, Polyvinylhalogeniden, gehärteten Epoxyharzen, gehärteten Aldehyd-Harnstoff-Harzen usw. gebildet werden können.

Allgemein ist mit einer anisotropen Masse eine Faser erzielbar, deren Eigenschaften im ersponnenen Zustand denjenigen von aus einer sonst ähnlichen Masse, die isotrop oder weniger anisotrop ist (d. h. eine Emulsion von isotropen und anisotropen Phasen, in der die isotrope Phase überwiegt), erhaltenen überlegen sind. Gegenüberstellungen der Eigenschaften einer Faser aus einer hochanisotropen Masse und derjenigen einer aus einer leicht anisotropen oder isotropen Masse erhaltenen finden sich in den Beispielen.

Die inhärente Viscosität ist durch die Gleichung

$$(\eta_{inh}) = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C}$$

definiert, worin η_{rel} die relative Viscosität und C eine Konzentration von 0,5 g des Polymeren/100 ml Lösungsmittel bedeuten. Die relative Viscosität (η_{rel}) wird bestimmt, indem man die Durchflusszeit einer verdünnten Lösung des Polymeren durch ein Kapillarviskosimeter durch diejenige des reinen Lösungsmittels dividiert. Die hier zur Bestimmung der relativen Viscosität eingesetzten, verdünnten Lösungen haben die oben für C genannte Konzentration; die Durchflusszeiten werden bei 30° C unter Verwendung konzentrierter (95- bis 98%iger) Schwefelsäure als Lösungsmittel bestimmt.

Zugfestigkeitseigenschaften der Faser: Die Fasereigenschaften Festigkeit, Dehnung und Anfangsmodul werden mit der Kurzbezeichnung T/E/Mi angegeben und sind in ihren herkömmlichen Einheiten, d. h. g/den, % und g/den, ausgedrückt. Die Faserproben werden nicht abgekocht (ausgewaschen), sondern im allgemeinen mindestens 16 Std. bei 21° C und 65 % relativer Feuchte konditioniert (nachfolgend auch als "Eigenzustand" bezeichnet), soweit nicht anders angegeben.

Wärmebehandlung der Faser: Soweit nicht in den Beispielen anders angegeben, besteht die Wärmebehandlung nach dem Spinnen, der die aus den fluiden Zusammensetzungen und Massen gemäß der Erfindung erhaltenen Fäden und Garne unterworfen werden, im Waschen oder Tränken des im ersponnenen Zustand vorliegenden Fadenmaterials oder Garns in Wasser, bis es im wesentlichen von den Spinmedien und bzw. oder Salz frei ist, Trocknen und dann Erhitzen in einer der folgenden Vorrichtungen A bis D:

A) Diese Vorrichtung besteht aus einem Innenrohr aus rostfreiem Stahl von 81,3 cm Länge und 7,94 mm Innendurchmesser, das konzentrisch in einem zweiten Rohr von 2,69 cm Aussendurchmesser angeordnet ist, wobei der gesamte Aufbau mittig in einem 30,48-cm-Elektroofen angeordnet ist. Durch zwei Nippel im Außenrohr, die im Abstand von 25,4 cm von der Rohrmitte beidseitig dieser angeordnet sind, wird Stickstoffgas so eingeführt, dass es den Ringraum zwischen den Rohren durchströmt. Der Stickstoff strömt aus dem Ringraum durch eine kleine,

in der Innenrohrwand angeordnete Öffnung in die Mitte des Innenrohrs und weiter aus den Innenrohrenden mit einer solchen Geschwindigkeit nach aussen, dass die Atmosphäre in der beheizten 30,48-cm-Zone des Innenrohrs mindestens einmal in der Minute verdrängt wird. Die aus dem Ofen hervorstehenden Aussenenden der Vorrichtung sind bis auf etwa 5,08 cm von jedem Ende aus mit Asbestfaser-Glas-Band bewickelt. Die Ofentemperatur wird von einem Thermopaar gelenkt, das in der Mitte der Aussenwand des Aussenrohrs durch Hartlötlung befestigt ist und mit einem Regler der Bauart "Minneapolis Honeywell 'Pyrovent'" in Verbindung steht. In dem beheizten Rohr liegt ein Temperaturprofil mit im Mittelbereich maximaler Temperatur vor. Die Wärmebehandlungs-Nenntemperatur wird von einem durch Hartlötlung an der Aussenmittelfläche des Innenrohrs befestigten Thermopaar bestimmt. Die Fäden werden beim Durchlaufen des Rohrs von Führungen zentriert und vor einer Berührung mit den Rohrwänden abgehalten.

- B) Diese Vorrichtung ist mit der Vorrichtung A bezüglich Rohrabmessungen, Ofenart usw. identisch und wird in der gleichen allgemeinen Weise betrieben und unterscheidet sich von der Vorrichtung A in der Menge der auf den Enden aufgewickelten Isolierung und der Anordnung der Stickstoffeinlässe auf der gleichen Aussenrohrseite - anstatt auf gegenüberliegenden Seiten wie bei der Vorrichtung A. Zwischen diesen beiden Vorrichtungen können sich Unterschiede in den Stickstoff-Strömungsgeschwindigkeiten ergeben.
- C) Diese Vorrichtung besteht aus einem Innenrohr aus rostfreiem Stahl von 89 cm Länge und 1,27 cm Innendurchmesser, das konzentrisch in einem zweiten Rohr aus rostfreiem Stahl von 2,54 cm Durchmesser und 45,7 cm Länge angeordnet ist, wobei der gesamte Aufbau mittig in einem 30,48-cm-Elektroofen angeordnet ist. Durch einen an jedem Ende des Aussenrohrs angesetzten Nippel tritt Stickstoffgas so ein, dass der einströmende Stickstoff den Ringraum zwischen den beiden Rohren durchströmt. Aus dem Ringraum strömt der Stickstoff durch zwei kleine, in der Innenrohrwand in deren Mitte angeordnete

909887/1693

Quelle: Forschungsbericht

9. April 1969

Öffnungen in das Innenrohr und weiter aus den Innenrohrenden mit solcher Geschwindigkeit nach aussen, dass die Atmosphäre in der beheizten 30,48-cm-Zone des Innenrohrs mindestens einmal in der Minute gewechselt wird. Die aus dem Ofen hervorstehenden Aussenenden der Vorrichtung sind auf einer Strecke von etwa 5,08 cm von jedem Ende aus mit Glaswolle bewickelt. Die Ofentemperatur wird mittels eines Reglers der Bauart "Minneapolis-Honeywell 'Pyrovane'" über ein mit der Mitte der Aussenfläche des Innenrohrs in Berührung stehendes Thermopaar gelenkt. In dem beheizten Rohr liegt ein Temperaturprofil mit im Mittelbereich maximaler Temperatur vor. Die Wärmebehandlungs-Nenntemperatur wird von einem zweiten, mit der Aussenmittelfläche des Innenrohrs in Berührung stehenden Thermopaar bestimmt. Die Fäden werden beim Durchlauf des Rohrs von Führungen zentriert und von einer Berührung der Rohrwände abgehalten.

- D) Die Vorrichtung besteht aus einem Rohr aus rostfreiem Stahl von 7,26 mm Innendurchmesser und 81,3 cm Länge. In die Rohrmitte wird über eine Rohrleitung ein Heissstickstoffstrom eingeführt, der mit solcher Geschwindigkeit aus den Rohrenden austritt, dass die Atmosphäre im Rohr einmal in der Minute gewechselt wird. Das Rohr befindet sich in einem konzentrischen Stahlrohr, das der Stickstoff vor dem Eintritt in die Fadenbehandlungszone durchströmt. Der gesamte Aufbau ist in einem kleinen Verbrennungsofen von 0,3 m Länge angeordnet. Mittels eines an der Aussenfläche des Stahlrohrs durch Hartlötung befestigten und nahe der Ofenelemente angeordneten Thermopaars und eines mit diesem in Verbindung stehenden Reglers der Bauart "Minneapolis-Honeywell 'Pyrovane'" wird die Ofen- und Rohrtemperatur auf einen solchen Wert geregelt, dass ein durch Hartlötung an der Aussenflächenmitte des inneren Wärmebehandlungsrohrs befestigtes Thermopaar die Temperatur in diesem Bereich anzeigt. Der aus dem Verbrennungsofen hervorstehende Teil des Wärmebehandlungsrohrs ist mit zusätzlichen Heizelementen bewickelt. Ein durch Veränderung der Lage eines Prüfthermopaars erhaltenes, typisches Temperaturprofil in dem Rohr (für eine Mitte- oder "Nenn"-Temperatur von 536 °C) nennt die folgende Tabelle.

- Neue Beschreibungsseite 28 -

909887/1693

Temperaturprofil des Wärmebehandlungsrohrs

<u>Abstand vom Ein- gang, cm x 2,54</u>	<u>Tempera- tur, °C</u>
0	135
6	179
10	336
12	452
14	515
15	532
16	537
17	536
18	527
20	474
22	368
24	270
28	213
32	184

Der Einsatz der Vorrichtungen A, B, C und D ist in den Beispielen jeweils mit diesem Kennbuchstaben zusammen mit der bei dem Mittelabschnitt (ungefähr 2,5 bis 5,1 cm) des jeweiligen Innenrohrs beobachteten Wärmebehandlungs-Nenntemperatur genannt.

Das Peakhöhenverhältnis stellt ein Mass für die relative Intensität der beiden äquatorialen Beugungshauptpeaks bei Poly-(p-benzamid) dar. Eine zweckmässige Bestimmung dieses Wertes (abgekürzt PHR) ist unter Anwendung einer Reflexionstechnik zur Aufzeichnung der Intensitätskurve des Röntgenbeugungsbildes mit einem Röntgendiffraktometer möglich.

Die Bestimmung wird unter Verwendung von isoliertem Poly-(p-benzamid) folgendermassen durchgeführt: Man vereinigt die Polymerisationsmischung langsam mit einem grossen Überschuss an Nichtlöser für das Polymere, z. B. Wasser, rührt kräftig auf einem entsprechenden Mischer und überführt hierdurch in eine pulvrige oder feinkörnige Form, wäscht das gepulverte Polymere durch wiederholtes Rühren auf dem Mischer und darauf Filtration gründlich mit Wasser, wenn gewünscht, auch Athanol, und trocknet im Vakuumofen bei 60

bis 90° C, bevor das Material aufbewahrt oder für die folgende Verarbeitung behandelt wird.

Unter Einwirkung eines Drucks von 219,8 kg/cm² werden ungefähr 0,5 g wasser- und amid- oder harnstofffreies Polymeres in einen Probehälter gepresst. Unter Verwendung von CuK α -Strahlung und Einsatz von 0,5°-Schlitzen zeichnet man bei einer Abtastgeschwindigkeit von 1°, 2 θ , pro Minute, einer Registrierblattgeschwindigkeit von 2,54 cm/Min. und einer Zeitkonstante von 2 eine Intensitätskurve von 6 bis 40°, 2 θ , auf (2 θ gleich dem Winkel zwischen dem nichtgebeugten und dem gebeugten Bündel), wobei der Vollausschlag des Registriergerätes so eingestellt wird, dass der Peak maximaler Intensität mindestens 50 % des (linearen) Massstabes beansprucht. Zur Errrechnung des PHR-Wertes wird bei der Diffraktometerkurve zunächst eine Grundlinie gewonnen, indem man die Kurvenpunkte bei 8 und 38°, 2 θ , mit einer Geraden verbindet. Man fällt dann von den Peaks in der Nähe von 20,3°, 2 θ , Senkrechte (bei konstanten 2 θ Werten) auf die Grundlinie und ermittelt die Peakhöhe (in Form der Registrierblattunterteilung) über der Grundlinie. Der PHR-Wert wird dann aus der Gleichung $PHR = A/B$ ermittelt, worin A die Höhe des ungefähr bei 20,3°, 2 θ , befindlichen Peaks über der Grundlinie in Blattunterteilungseinheiten und B die entsprechende Höhe des ungefähr bei 23,4°, 2 θ , befindlichen Peaks bedeutet.

Eine typische Kurve eines an einem gepulverten, aus Präparationen in Amid- oder Harnstoffmedien gemäss der Erfindung isolierten Poly-(1,4-bensamid)-Homopolymeren zeigt Fig. VI. In der aus der Zeichnung zu ersiehenden Weise wird zum Ausgleich von Gerätestöreffekten eine Annäherungsgerade gezogen, an der dann die Messungen erfolgen.

Sedimentationsprüfung: Man versetzt eine Lösung von 1,0 g trockenem Lithiumchlorid in 30 ml trockenem N,N-Dimethylacetamid mit 0,5 g trockenem Polymerpulver, zerkleinert auf eine Teilchengrösse von etwa 20 μ oder darunter, verschliesst das Rohr mit einem Stöpsel und unterwirft den auf 60 bis 80° C erhitzten Rohrinhalt mit einer mechanischen Einrichtung 10 Min. bis zu 4 bis 5 Std. dem Röhren. Verbleiben sichtbare Polymerteilchen, wird der Rohr-

Inhalt auf -70° C abgekühlt (z. B. durch Eintauchen in ein Bad aus festem Kohlendioxid und Aceton), dann sich erwärmen gelassen, bis das Röhren wieder aufgenommen werden kann, und wie oben erhitzt. Das Rohr wird dann ohne Röhren weitere 24 Std. aufrecht stehengelassen. Nach diesem Zeitraum sind keine abgesetzten Polymerrückstände am Rohrboden feststellbar.

Orientierungswinkel: Der Orientierungswinkel der Faser wird nach der allgemeinen Arbeitsweise nach Krimm und Tobolsky, Textile Research Journal, Vol. 21, S. 805 bis 822 (1951), bestimmt. Man gewinnt unter Einsatz von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei einer Faserproben-dicke von 0,05 cm, einem Probe-Film-Abstand von 5 cm und einer Expositionszeit von 45 Min. ein Weitwinkel-Röntgenbeugungsdiagramm (Durchlichtdiagramm) der Faser und misst zur Ermittlung des Orientierungswinkels der Probe die Bogenlänge (in Grad) bei der halben maximalen Intensität eines Äquatorialen Beugungshauptpunktes (der bei Poly-(p-benzamid) bei $20,3^{\circ}$, 2θ , liegt). Da die Intensitätskurve im wesentlichen eine Gauss'sche Kurve darstellt und die Messung bei der halben Maximalintensität erfolgt, liegt die physikalische Aussage des durch die Bestimmung erhaltenen Orientierungswinkels darin, dass ungefähr 77 % der Kristallite innerhalb dieses Winkels um die Faserachse herum ausgerichtet sind.

Die zur Bestimmung des Orientierungswinkels an in den Beispielen beschriebenen Fasern (entsprechend der folgenden Reihenfolge) herangezogenen, spezifischen Bögen haben sich bei den folgenden Positionen, 2θ , ergeben:

<u>Faser nach Beispiel</u>	<u>Grad (2θ)</u>	<u>Faser nach Beispiel</u>	<u>Grad (2θ)</u>
1 (A-1)	22,56	4 (A)	24,35
1 (H-1)	22,41	4 (H)	15,59
1 (A-2)	22,56	6 (A)	22,73
1 (H-2)	22,51	7 (A)	22,44
2 (A)	22,49	7 (H)	21,45

<u>Faser nach Beispiel</u>	<u>Grad (20)</u>	<u>Faser nach Beispiel</u>	<u>Grad (20)</u>
8 (A)	22,10	25 (H)	21,95
8 (H)	22,19	26 (A)	20,38
9 (A)	21,20	26 (H-1)	21,95
9 (H)	22,00	26 (H-2)	22,15
10 (A)	22,32	27 (A)	22,10
10 (H)	21,82	27 (H)	21,93
11 (A)	21,55	28 (H)	21,95
11 (H)	21,78	29 (H)	22,17
13 (A)	22,39	30 (H)	22,93
13 (H)	22,22	31 (A)	22,27
14 (A)	22,34	31 (H)	22,34
14 (H)	22,12	32 (A)	21,88
15 (A)	22,44	32 (H)	22,20
15 (H)	22,46	33 (A)	21,48
16 (A)	22,44	33 (H)	22,17
16 (H)	22,32	34 (A)	20,98
17 (A)	22,93	34 (H)	22,10
17 (H)	22,59	35 (A)	21,50
18 (A)	22,51	35 (H)	22,17
18 (H)	22,15	36 (A)	21,16
19 (A)	22,68	36 (H)	22,19
19 (H)	22,29	37 (A)	22,54
20 (A)	22,17	37 (H)	22,39
20 (H)	22,15	38 (A)	22,71
21 (A)	21,60	38 (H)	22,24
21 (H-1)	21,93	39 (A)	22,27
21 (H-2)	22,00	39 (H)	22,34
22 (A)	20,83	40 (H)	23,41
22 (H)	22,12	41 (A)	23,39
23 (A)	20,68	41 (H)	23,36
23 (H)	22,00	42 (H)	21,93
24 (A)	21,31	43 (H)	21,93
24 (H)	20,28	44 (A)	22,98
25 (A)	20,83	44 (H)	22,44

<u>Faser nach Beispiel</u>	<u>Grad (20)</u>	<u>Faser nach Beispiel</u>	<u>Grad (20)</u>
45 (A)	23,51	54 (A)	25,69
45 (H)	22,59	54 (H)	19,97
46 (A)	23,46	55 (A-1)	26,08
46 (H)	22,51	55 (H)	18,47
47 (A)	22,39	55 (H)	18,47
47 (H)	22,05	55 (A-2)	26,06
48 (H)	22,78	56 (A-1)	22,98
51 (A)	22,29	56 (A-2)	22,93
51 (H)	20,20	57 (A)	23,07
52 (A)	22,69	57 (H)	22,44
52 (H)	22,07	67A(A)	22,64
53 (A)	23,22	67D(A)	22,56
53 (H)	22,34	68 (H)	22,12

Hierin haben die Kurzzeichen folgende Bedeutung:

A = Faser im ersponnenen Zustand

H = wärmebehandelte Faser

A-1 = erste Faser im Beispiel im ersponnenen Zustand

A-2 = zweite Faser im Beispiel im ersponnenen Zustand

H-1 = erste wärmebehandelte Faser im Beispiel

H-2 = zweite wärmebehandelte Faser im Beispiel

Fasern, Fäden oder Garne gemäss der Erfindung "im ersponnenen Zustand" sind als solche definiert, die bei normalen Spinnverfahren (d. h. den Bildungs-, Formungs- oder Ausrüstungsstufen) gebildet werden, jedoch noch keiner Streck- (Dehn-) oder Wärmebehandlung unterliegen haben, welche die molekulare Ordnung oder Anordnung der Polymermoleküle verändert. Das Material kann jedoch zur Entfernung von Lösungsmitteln oder Verunreinigungen benötigten Wasch- und Trockenarbeiten unterworfen worden sein. Zu anderen Arbeiten, die ohne Veränderung des grundlegenden Charakters des Materials durchgeführt werden können, gehören 1. die Aufbringung von Schichten und Präparationen, Farbstoffen, Überzügen oder Klebstoffen, 2. die physikalische Behandlung durch Drehen, Kräuseln, Schneiden auf Stapel und 3. der Einsatz der Faser bei der Erzeugung geformter Gebilde, von Geweben und dergleichen, Papier, Harz- oder Kautschukverbundstoffen usw.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der praktischen Durchführung der Erfindung, ohne dass diese auf sie beschränkt ist.

Beispiel 1

Dieses Beispiel erläutert 1. die Herstellung von Poly-(p-phenylen-terephthalamid), 2. die Herstellung von anisotropen und isotropen Oleummassen desselben und 3. Fasern aus demselben.

Polymerherstellung: 71,1 g (0,35 Mol) gepulvertes Terephthaloylchlorid werden auf einmal zu einer Lösung von 37,8 g p-Phenylen-diamin (0,35 Mol) in einer Mischung von 420 ml Hexamethylphosphoramid und 210 ml N-Methyl-2-pyrrolidon in einem mit einem luftgetriebenen Rührer und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteten 1-1-Harzherstellungskessel hinzugefügt. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird mit einem Wasserbad von Raumtemperatur moderiert. Das innerhalb Minuten vorliegende, feste Material wird 4 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen, dann mit Wasser vereinigt und rasch auf einem 3,785-l-Mischer gerührt; das Polymere wird unter Rühren auf einem Mischer dreimal mit Wasser gewaschen und durch Filtration auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnertrichter isoliert und dann übernacht im Vakuumofen bei etwa 70° C getrocknet. Die inhärente Viscosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 95- bis 98gew.%iger Schwefelsäure, beträgt 2,64.

Herstellung der anisotropen Masse: Eine Mischung von 36,0 g des obigen Polymeren und 264 g rauchender Schwefelsäure (3 % freies SO₂) wird unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 500-ml-Harzherstellungskessel wasserfrei mit einem luftgetriebenen Rührer der Scheibenbauart gemischt. Man rührt übernacht und lässt die Mischung 15 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die anfallende Masse zeigt die Rührpaleszenz und depolarisiert linear polarisiertes Licht.

Faserherstellung durch Nassspinnen der anisotropen Masse: Ein Teil der in der obigen Weise hergestellten Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Luft geschleudert und dann mittels einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze durch eine 0,0254 cm dik-

909887/1693

ke Edelmetallspinndüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in ein wässriges Fällbad von etwa 5,1 cm Breite und etwa 2,54 cm Tiefe ausgestossen, das eine Temperatur von 41° C aufweist. Nach Durchlaufen einer Strecke von etwa 0,61 m im Bad wird das Vorfadengut unter einem Winkel von etwa 45° aus dem Wasser heraus und zu einer elektrisch angetriebenen Aufwickelvorrichtung geführt und auf einer perforierten Spule mit 19,8 m/Min. gesammelt, worauf man es 3 Stunden in kaltem, laufendem Wasser wäscht und in Luft bei Raumtemperatur trocknet. Die Fäden zeigen eine geringe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 34° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt); T/E/M₁/den 5,3/10,4/171/5,0 den.

Wärmebehandlung der Faser aus der anisotropen Masse: Das obige Fadengut wird mit 7,63 m/Min. durch das auf 600° C aufgeheizte Rohr der Vorrichtung A geführt und mit 8,34 m/Min. gesammelt. Die anfallende Faser zeigt eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 15° ; T/E/M₁/den 12,8/1,9/817/4,84.

Herstellung einer isotropen Masse: Eine Mischung von 9,0 g des obigen Polymeren und 111,0 g rauchender Schwefelsäure (2 % freies SO₃) wird unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 500-ml-Harzherstellungskessel wasserfrei mit einem luftgetriebenen Rührer der Scheibenbauart gemischt. Die Mischung wird übernacht oder bis zum Vorliegen einer klaren, viscosen Masse gerührt, wobei man das Kühlbad sich während dieses Zeitraums auf Raumtemperatur erwärmen lässt.

Faserherstellung durch Nassspinnen der isotropen Masse: Ein Anteil der wie oben erhaltenen, klaren Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Luft geschleudert und dann mit einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze durch eine Edelmetallspinndüse von 0,0254 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in ein etwa 5,1 cm breites und etwa 2,54 cm tiefes, wässriges Fällbad von Raumtemperatur ausgestossen. Nach Durchlaufen einer Badstrecke von etwa 0,61 m führt man das Vorfadengut unter einem Winkel von etwa 45° aus dem Wasserbad heraus und zu einer elektrisch angetriebenen Aufwickelvorrichtung und sammelt es auf einer perforierten Spule mit 11,3 m/Min., worauf man 3 Std. in kaltem, laufendem Wasser wäscht und in Luft bei Raumtemperatur trocknet. Die Fäden zeigen

eine geringe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von etwa 50° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt); $T/E/M_1$ /den 3,1/20,8/106/7,0.

Wärmebehandlung der Faser aus der isotropen Masse: Das obige Fadengut wird mit 7,63 m/Min. durch das auf 550° C aufgeheizte Rohr der Vorrichtung A geführt und mit 8,4 m/Min. gesammelt. Die anfallende Faser zeigt eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 19° ; $T/E/M_1$ /den 5,3/1,4/401/5,7.

Beispiel 2

Dieses Beispiel erläutert 1. die Herstellung von Poly-(p-phenylenterephthalamid), 2. eine anisotrope Oleummasse desselben und 3. eine einen hohen Modul aufweisende Faser aus denselben.

Polymerherstellung: Man gibt 101,55 g (0,5 Mol) gepulvertes Terephthaloylchlorid zu einer Lösung von 54,0 g (0,5 Mol) p-Phenyldiamin in einer Mischung von 600 ml Hexamethylphosphorimid und 300 ml N-Methyl-2-pyrrolidon und rührt bei hoher Geschwindigkeit auf einem Mischer; das innerhalb Minuten vorliegende, feste Material wird nach 20 Min. mit Wasser vereinigt und bei hohen Geschwindigkeiten auf einem 3,785-l-Mischer gerührt. Das Polymere wird unter Rühren auf einem Mischer viermal mit Wasser, einmal mit Alkohol und schliesslich mit Aceton gewaschen und durch Filtrieren auf einem Buchnertrichter isoliert, worauf man übernacht in einem Vakuumofen bei etwa 100° C trocknet. Ausbeute an Polymeren 116 g (97,5 % der Theorie); inhärente Viskosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 95- bis 98gew. %iger Schwefelsäure, 3,8.

Herstellung der anisotropen Masse: Eine Mischung von 50,0 g des obigen Polymeren und 450,0 g rauchender Schwefelsäure (0,8 % freies SO_3) wird unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 500-ml-Harzherstellungskessel wasserfrei mit einem luftgetriebenen Rührer der Scheibenbauart gemischt. Die Mischung wird übernacht gerührt, wobei man das Kühlbad sich während dieses Zeitraums auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Die anfallende Masse zeigt die Rühr-opaleszenz und depolarisiert linear polarisiertes Licht. Ihre

Lösungsviscosität bei Raumtemperatur, bestimmt mit einem Brookfield-Viscosimeter (Modell RVF) unter Verwendung einer Spindel Nr. 7 bei einer Spindelgeschwindigkeit von 2 U/Min., beträgt 5000 P; bei einer Geschwindigkeit von 20 U/Min. zeigt die Masse eine Lösungsviscosität von nur 1660 P.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die in der obigen Weise hergestellte Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Luft geschleudert und dann mit etwa 0,8 ml/Min. bei einem Druck von 26 kg/cm² durch eine Edelmetallspinnndüse von 0,064 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,0051 cm Durchmesser in ein wässriges, auf 43° C gehaltenes Fällbad von etwa 40 cm Breite, 14 cm Tiefe und 94 cm Länge ausgestossen, das in einem Abstand von etwa 0,61 m voneinander angeordnete Walzen aus rostfreiem Stahl aufweist. Das Vorfadengut wird so durch das Bad und um die Walzen herumgezogen, dass es das Wasserbad dreimal durchläuft, und dann unter einem Winkel von etwa 45° aus dem Bad heraus und zu einer elektrisch angetriebenen Aufwickelvorrichtung geführt und auf einer perforierten Spule mit 8,24 m/Min. gesammelt, während es auf der Spule durch Hindurchlauf durch einen am unteren Spulenteil angeordneten Wasserbehälter benetzt wird. Das Fadengut wird nun übernacht in kaltem, laufendem Wasser gewaschen, worauf man einen Teil für die Wärmebehandlung abnimmt und den Rest auf der Spule in Luft bei Raumtemperatur trocknet. Die trocknen Fäden zeigen eine geringe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 31° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt); T/E/M₁/den 7,0/9,1/173/1,93.

Wärmebehandlung der nassen Faser: Das in der obigen Weise hergestellte, nasse (gewaschene) Fadengut wird mit 7,63 m/Min. durch das auf 500° C aufgeheizte Rohr der Vorrichtung B geführt und mit 8,09 m/Min. gesammelt. Die anfallenden Fäden zeigen eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 11° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt); T/E/M₁/den 13,7/1,6/888/3,23.

Beispiel 3

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von Poly-(2-methyl-p-phenylen-2,6-naphthalamid) und eine anisotrope Masse desselben.

Polymerherstellung: Man gibt 12,65 g (0,05 Mol) 2,6-Naphthaloylchlorid auf einmal zu einer Aufschlammung von 2-Methyl-p-phenylen-diamin-dihydrochlorid (9,75 g, 0,05 Mol) in N,N-Dimethylacetamid (120 ml, aus CaH_2 bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) in einem mit einem luftgetriebenen Rührer und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgerüsteten 500-ml-Harzherstellungskessel zu. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird mit einem Wasserbad von Raumtemperatur moderiert. Innerhalb von Minuten liegt ein pastenartiges Material vor, das man übernacht bei Raumtemperatur stehenlässt, wobei die Paste in ein hartes, steifes Material übergeht, worauf man mit einer Spachtel 3,0 g (0,1 Mol) Lithiumoxid einmischt und die anfallende Mischung mit Wasser vereinigt und bei hoher Geschwindigkeit auf einem 3,785-l-Mischer rührt; das Polymere wird unter Rühren auf einem Mischer dreimal mit Wasser gewaschen und durch Filtrieren auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnertrichter isoliert und im Vakuumofen bei etwa 70°C übernacht getrocknet. Polymerausbeute 13,9 g (92,2 % der Theorie); inhärente Viscosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 95- bis 98gew.%iger Schwefelsäure, 2,08.

Herstellung der anisotropen Masse: Eine Mischung von 7,5 g des obigen Polymeren und 45,0 g 99,5gew.%ige Schwefelsäure wird unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 200-ml-Rundkolben wasserfrei mit einem mechanisch angetriebenen Rührer der Paddelbauart gemischt. Die Mischung wird übernacht gerührt, wobei man das Kühlbad während dieses Zeitraums sich auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Die anfallende, fluide Masse zeigt Röhropaleszenz und depolarisiert linear polarisiertes Licht.

Beispiel 4

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von Poly-(2,6-dichlor-p-phenylen-2,6-naphthalamid) und die direkte Faserherstellung aus der anisotropen N,N-Dimethylacetamid/Lithiumchlorid-Reaktionsmischung.

Polymer- und Spinnmasse-Herstellung: Man gibt 12,65 g (0,05 Mol) 2,6-Naphthaloylchlorid auf einmal zu einer Lösung von 8,85 g 2,6-Dichlor-p-phenylen-diamin (0,05 Mol, sublimiert) in N,N-Dimethylacetamid (120 ml, aus CaH_2 bei vermindertem Druck überdestilliert

909887/1693

- 38 -

und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) in einem mit einem luftgetriebenen Rührer und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteten 500-ml-Harzherstellungskessel, rührt kräftig und moderiert die Temperatur mit einem kalten (d. h. eine Temperatur von 20° C aufweisendem) Wasserbad. Nach etwa 35 Min. Rühren liegt ein steifes Material vor, das man übernacht bei Raumtemperatur stehenlässt, worauf mit einer Spachtel 1,50 g (0,053 Mol) Lithiumoxid eingemischt werden. Die innerhalb weniger Minuten erhaltene, fluide Masse zeigt Rühr-opaleszenz und depolarisiert linear polarisiertes Licht. Ein kleiner Teil der Masse wird mit Wasser vereinigt und bei hoher Geschwindigkeit auf einem 0,946-l-Mischer gerührt. Das Polymere wird unter Rühren auf einem Mischor dreimal mit Wasser gewaschen und durch Filtrieren auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnertrichter isoliert, worauf man übernacht im Vakuumofen bei etwa 70° C trocknet. Die inhärente Viscosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 95- bis 98gew.%iger Schwefelsäure, beträgt 1,99.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die obige Masse wird zur Entfernung eingeschlossener Gase geschleudert und dann mit etwa 3,5 ml/Min. bei einem Druck von $3,52 \text{ kg/cm}^2$ durch eine Edelmetallspinnndüse von 0,0254 cm Dicke mit 100 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in ein wässriges, auf etwa 51° C gehaltenes Fällbad von etwa 40 cm Breite, 14 cm Tiefe und 94 cm Länge ausgestossen, das in einem Abstand von etwa 0,61 m voneinander angeordnete Walzen aus rostfreiem Stahl aufweist. Das Vorfadengut wird so durch das Bad und um die Walzen herum gezogen, dass es das Wasserbad dreimal durchläuft, und dann unter einem Winkel von etwa 45° aus dem Bad heraus und zu einer elektrisch angetriebenen Aufwickelvorrichtung geführt und auf einer perforierten Spule mit 11,9 m/Min. gesammelt, worauf man es 3 Std. in kaltem, laufendem Wasser wäscht und in Luft von Raumtemperatur trocknet. Die Fäden zeigen eine geringe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von etwa 50° (bestimmt am Weitwinkel-Röntgendiagramm); T/E/M₁/den 8,7/8,6/222/3,75.

Wärmebehandlung der Faser: Das in der obigen Weise hergestellte Fadengut wird mit 7,63 m/Min. durch das auf 500° aufgeheizte Rohr der Vorrichtung B geführt und mit 8,49 m/Min. gesammelt. Die anfallenden Fäden zeigen eine mittlere Kristallinität und einen

Q-1031

Orientierungswinkel von 10° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt); $T/E/M_1$ /den 10,5/2,2/518/3,43.

Beispiel 5

Dieses Beispiel erläutert 1. die Herstellung von Poly-(p-phenylen-2,6-naphthalamid), 2. eine anisotrope Schwefelsäuremasse desselben und 3. Fasern aus denselben.

Polymerherstellung: Man gibt 25,3 g (0,10 Mol) 2,6-Naphthaloylchlorid zu einer Lösung von 10,80 g (0,10 Mol) p-Phenyldiamin (durch Silicagel sublimiert) in einer Mischung von 120 ml Hexamethylphosphoramid (aus CaH_2 überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) und 80 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (aus CaH_2 überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) in einem mit einem luftgetriebenen Rührer und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteten 500-ml-Narzherstellungskessel hinzu, rührt die Mischung kräftig und moderiert die Temperatur mit einem kalten Wasserbad (20°C). Nach 3 Minuten wird die trübe Lösung mit einer kleinen Menge (z. B. unter 0,10 g) 2,6-Naphthaloylchlorid versetzt. Innerhalb weniger Sekunden liegt ein steifes Material vor, das man übernacht bei Raumtemperatur steinhärtet. (In einem anderen, ähnlichen, jedoch verschiedenen Versuch ist ein steifes Material innerhalb einer Minute erhalten worden; ohne dass ein Zusatz von zusätzlichem 2,6-Naphthaloylchlorid notwendig war). Das feste Material wird dann mit Wasser vereinigt und bei hoher Geschwindigkeit auf einem 3,785-l-Mischer gerührt. Das Polymer wird unter Rühren auf einem Mischer dreimal mit Wasser gewaschen und durch Filtrieren auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnortrichter isoliert und hierauf übernacht im Vakuumofen bei etwa 70°C getrocknet. Die Ausbeute an Poly-(p-phenylen-2,6-naphthalamid) beträgt 27,6 g (95,7 % der Theorie); inhärente Viskosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymeren in 25,0 ml 95- bis 98gew.%iger Schwefelsäure, 2,48.

Herstellung der Masse: Eine Mischung von 7,5 g des obigen Polymeren und 67,5 g 98,7gew.%iger Schwefelsäure wird unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 200-ml-Rundkolben wasserfrei mit einem mechanisch angetriebenen Rührer der Paddelbauart gemischt.

909887/1693

- 40 -

BAD ORIGINAL

Die Mischung wird übernacht gerührt, wobei man das Kühlbad während dieses Zeitraums sich auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Die anfallende, fluide Masse zeigt Röhropaleszenz und depolarisiert linear polarisiertes Licht.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die in der obigen Weise hergestellte Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Gase geschleudert und dann mittels einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze durch eine Edelmetallspinnndüse von 0,064 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in ein wässriges Fällbad von 25° C ausgestossen. Nach Durchlaufen einer Strecke von etwa 0,61 m durch das etwa 5,1 cm breite und etwa 2,54 cm tiefe Wasserbad wird das Vorfadengut unter einem Winkel von etwa 45° aus dem Wasser heraus und zu einer elektrisch getriebenen Aufwickelvorrichtung geführt und auf einer perforierten Spule mit 6,7 m/Min. gesammelt, während es auf der Spule durch Durchlauf durch einen am unteren Spulenteil angeordneten Wasserbehälter benetzt wird, worauf man es übernacht in kaltem, laufendem Wasser wäscht und in Luft bei Raumtemperatur trocknet. T/E/M₁/den der Fäden 3,9/6,3/195/3,20.

Wärmebehandlung der Faser: Das obige Fadengut wird mit 7,63 m/Min. durch das auf 533° aufgeheizte Rohr der Vorrichtung B geführt und mit 8,59 m/Min. gesammelt. T/E/M₁/den der anfallenden Fäden 7,6/1,7/540/6,50.

Beispiel 6

Dieses Beispiel erlutert 1. die Herstellung eines regellosen Mischpolymeren aus 54,7 Gew.-% Poly-(p-phenylen-2,6-naphthalamid) und 44,3 Gew.-% Poly-(p-phenylenterephthalamid), 2. eine anisotrope Masse desselben und 3. Fasern aus demselben.

Polymerherstellung: Man gibt 5,08 g (0,025 Mol) gepulvertes Terephthaloylchlorid (sublimiert) auf einmal zu einer Lösung von p-Phenylendiamin (5,40 g, 0,050 Mol; durch Silicagel sublimiert) in einer Mischung von 60 ml Hexamethylphosphoramid (aus CaH₂ bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) und 40 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (aus CaH₂ bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) in einem mit

einem luftgetriebenen Rührer und einem Calciumchlorid-Trockenrohr versehenen 500-ml-Harzherstellungskessel zu und versetzt nach etwa 5 Min. Mischen auf einmal mit 6,33 g (0,025 Mol) 2,6-Naphthaloylchlorid. Die Mischung wird kräftig gerührt und die Temperatur mit einem kalten Wasserbad (20° C) moderiert. Das nach etwa 4 Min. vorliegende, krümelartige Gut wird übernacht bei Raumtemperatur stehengelassen und dann mit Wasser vereinigt und auf einem 3,785-l-Mischer rasch gerührt. Das Polymere wird unter Rühren auf einem Mischer dreimal mit Wasser gewaschen und durch Filtrieren auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnertrichter isoliert. Die inhärente Viscosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 95- bis 98gew.%iger Schwefelsäure, beträgt 5,51.

Die inhärente Viscosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 95- bis 98gew.%iger Schwefelsäure, beträgt 5,51.

Herstellung der Masse: Eine Mischung von 7,5 g des obigen Polymeren und 67,5 g 99,2gew.%iger Schwefelsäure wird unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 200-ml-Rundkolben wasserfrei mit einem mechanisch angetriebenen Rührer der Paddelbauart gemischt. Man rührt die Mischung übernacht und lässt das Kühlbad sich während dieses Zeitraums auf Raumtemperatur erwärmen. Die anfallende Masse ist ausserordentlich viscos, zeigt Rührpalesenz und depolarisiert linear polarisiertes Licht.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die in der obigen Weise hergestellte Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Gase geschleudert und dann mittels einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze durch eine Edelmetallspinndüse von 0,064 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in ein wässriges Koagulierbad von 25° C ausgestossen. Nach Durchlauf einer Strecke von etwa 0,61 m durch das Wasserbad, das eine Breite von etwa 5,1 cm und eine Tiefe von etwa 2,54 cm aufweist, wird das Vorfadengut unter einem Winkel von etwa 45° aus dem Wasser heraus und auf eine elektrisch angetriebene Aufwickelvorrichtung geführt und auf einer perforierten Spule mit 6,1 m/Min. gesammelt, während es auf der Spule durch Durchlauf durch einen am Spulenboden angeordneten Wasserbehälter benetzt wird, worauf man übernacht in kaltem, laufendem Wasser wäscht, einen Teil für die Wärmebehandlung abnimmt und den Rest auf der Spule in Luft bei Raumtemperatur trocknet. Die trocknen Fäden zeigen Kristallinitätsspuren und einen Orientierungswinkel von 37° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt); T/E/M₁/den 8,7/8,4/327/4,79.

909887/1693

P 18 10 426. 2
E.I. du Pont de Nemours and Company

9. April 1969
Q-1031

Wärmebehandlung der nassen und der trocknen Faser: Das obige, nasse, im ersponnenen Zustand vorliegende (gewaschene) Fadengut wird mit 7,63 m/Min. durch das auf 547 °C aufgeheizte Rohr der Vorrichtung B geführt und mit 8,84 m/Min. gesammelt. Die anfallende Faser zeigt eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 11° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt); T/E/M₁/den des Fadengutes 12,7/1,8/895/87,3. Weiter wird das obige trockne, im ersponnenen Zustand vorliegende Fadengut mit 7,63 m/Min. durch den auf 535 °C aufgeheizten, stickstoffgefüllten Rohraufbau geführt und mit 8,54 m/Min. gesammelt; T/E/M₁/den der Fäden 9,5/1,8/633/4,67.

Beispiel 7

Dieses Beispiel erläutert die 1. Herstellung eines Mischpolyamides mit wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe -NH--CO-, -NH--NH- und -CO--CO (relatives Molverhältnis 1:1:1), 2. eine anisotrope Masse des Mischpolyamides und 3. Fasern aus dem Mischpolyamid.

Polymerherstellung: Man wägt in einer Trockenkammer, d.h. auf wasserfreien Bedingungen gehaltenen Kammer, in einen Polyäthylenbeutel 14,4 g (0,075 Mol) p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid ein, befestigt das offene Beutelende an einem Glasrohr von etwa 7,6 cm Länge, an dessen einem Ende sich ein 29/26 s Innenanschluss befindet, entnimmt Beutel und Rohr aus der Kammer und setzt sie über den Anschluss an einen mit einem Rührer und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteten 1000-ml-Harzherstellungskessel an, entleert den Beutelinhalt so rasch wie möglich in eine Lösung von 8,10 g (0,075 Mol) p-Phenylendiamin in einer Mischung von 405 ml Hexamethylphosphoramid (aus CaH₂ bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) und 135 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (aus CaH₂ bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) und gibt nach 5 Min. Mischen 19,18 g (0,075 Mol) 2,6-Naphthaloylchlorid auf einmal unter kräftigem Rühren ein. Die Reaktionsmischungstemperatur wird mit einem kalten Wasserbad (20 °C) moderiert. Nach weiteren 8 Min. wird weiteres 2,6-Naphthaloylchlorid in einer Menge von unter 0,1 g zugesetzt. Die Mischung, die in einer Stunde so fest wird, dass ein Rühren nicht mehr möglich ist, wird übernacht bei Raumtemperatur stengelassen.

909887/1693 - Neue Beschreibungsseite 43 -

BAD ORIGINAL

Q-1031

Die Mischung wird dann mit Wasser vereinigt und bei hoher Geschwindigkeit auf einem 3,785-l-Mischer gerührt. Der Feststoff wird unter Rühren auf einem Mischer dreimal mit Wasser gewaschen und durch Filtrieren auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnertrichter isoliert und dann übernacht in Vakuumofen bei etwa 70° C getrocknet. Polymerausbeute 30,5 g (99,6 % der Theorie); inhärente Viskosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 95- bis 98gew.%iger Schwefelsäure, 3,22.

Herstellung der Masse: Eine Mischung von 7,5 g des obigen Polymeren und 67,5 g 99,2gew.%ige Schwefelsäure wird unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 200-ml-Rundkolben wasserfrei mit einem mechanisch angetriebenen Rührer der Paddelbauart gemischt. Die Mischung wird übernacht gerührt, während man das Kühlbad während dieses Zeitraums sich auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Die anfallende, fluide Masse zeigt Röhropaleszenz und depolarisiert linear polarisiertes Licht.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die in der obigen Weise hergestellte Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Luft geschleudert und dann mittels einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze durch eine Edelmetallspinndüse von 0,064 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in ein wässriges Fallbad von 25° C ausgestossen. Nach Durchlauf einer Strecke von etwa 0,61 m durch das etwa 5,1 cm breite und etwa 2,54 cm tiefe Bad wird das Verfädengut aus dem Wasser unter einem Winkel von etwa 45° heraus und zu einer elektrisch angetriebenen Aufwickelvorrichtung geführt und auf einer perforierten Spule mit 9,15 m/Min. gewickelt, worauf man übernacht in kaltem, laufendem Wasser wäscht und einen Teil für die Wärmebehandlung abnimmt und den Rest in Luft bei Raumtemperatur trocknet. Die trocknen Fäden zeigen Kristallinitätserscheinungen und einen Orientierungswinkel von etwa 40° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt). T/E/M₁/den der Fäden 6,6/9,4/215/3,99.

Wärmebehandlung der nassen Faser: Das obige nasse (gewaschene) Fadengut wird mit 7,63 m/Min. durch das auf 130° C aufgeheizte Rohr der Vorrichtung B geführt und mit 8,34 m/Min. gewickelt. Die anfallende Faser zeigt eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 13°; T/E/M₁/den 10,0/2,2/580/2,93.

DDA-Bestimmung: Eine andere Probe des oben beschriebenen Polymeren (Ähnlich wie oben hergestellt; $\eta_{inh} = 1,3$) wird mit 99,2gew.-%iger Schwefelsäure zu einer Masse mit einem Polymergehalt von 12 Gew.-% vereinigt. Die anfallende Masse ergibt einen DDA-Wert von 32,2.

Beispiel 8

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung 1. von Poly-(p-phenylen-bis-(iminocarbonyl-p-phenylen)-terephthalamid), 2. eine anisotrope Oloumasse desselben und 3. Fasern aus denselben.

Polymerherstellung: Man gibt 5,0 g (0,0246 Mol) gepulvertes Terephthaloylchlorid zu einer Aufschlämmung von 17,3 g (0,05 Mol) N,N'-Bis-(p-aminobenzoyl)-p-phenyldiamin in 280 ml Hexamethylphosphorimid in einem mit einem luftgetriebenen Rührer mit geteilter Scheibe und einem Calciumchlorid-Trockenrohr versehenen 500-ml-Herstellungskessel, während mit einem Eis-Wasser-Bad gekühlt wird. Das Diamin geht mit dem Ablauf der Reaktion in Lösung; nach 10 Min. wird weiteres Terephthaloylchlorid (5,15 g, 0,0254 Mol) auf einmal zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird bei hoher Geschwindigkeit auf einem 3,785-l-Mischer gerührt. Der anfallende Feststoff wird unter Rühren in einem Mischer dreimal mit Wasser, einmal mit Alkohol und schliesslich mit Aceton gewaschen und durch Filtrieren auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnertrichter isoliert und hierauf 72 Std. im Vakuumofen bei etwa 70° C getrocknet. Die Ausbeute ist im wesentlichen quantitativ. Die inhärente Viscosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymeren in 25,0 ml 95- bis 98gew.-%iger H_2SO_4 , beträgt 2,4.

Herstellung der anisotropen Masse: Eine Mischung von 5,0 g des obigen Polymeren und 45,0 g rauchender Schwefelsäure (0,8 % freies SO_3) wird unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 200-ml-Rundkolben wasserfrei mit einem mechanisch angetriebenen Rührer der Paddelbauart gemischt. Die Mischung wird übernacht oder bis zu dem Punkt, an dem visuell keine Feststoffteilchen mehr zu beobachten sind, gerührt, wobei man das Kühlbad sich während dieses Zeitraums auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Die anfallende Masse ist fluid und zeigt Rührpaleszenz und depolarisiert linear polarisiertes Licht.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die in der obigen Weise hergestellte Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Gase geschleudert und dann durch eine Spinnflase aus rostfreiem Stahl von 0,064 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,0376 cm Durchmesser in ein wässriges Füllbad von 27° C ausgestossen. Nach Durchlaufen einer Strecke von etwa 0,61 m durch das etwa 5,1 cm breite und etwa 2,54 cm tiefe Bad wird das Vorfadengut aus dem Wasser unter einem Winkel von etwa 45° heraus und zu einer elektrisch angetriebenen Aufwickelvorrichtung geführt und auf einer perforierten Spule mit 10,7 m/Min. gesammelt, worauf man 3 Stunden in kaltem, laufendem Wasser wäscht und in Luft bei Raumtemperatur trocknet. Die Fäden zeigen eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von etwa 40° (an Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt); T/E/M₁/den 4,8/12,4/167/6,06.

Wärmebehandlung der Faser: Ein ähnliches Fadengut, das jedoch von den obigen verschieden ist, wird mit 7,6 m/Min. durch das auf 550° aufgeheizte Rohr der Vorrichtung A geführt und mit 8,54 m/Min. gesammelt. Die anfallende Faser zeigt eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 10° (an Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt); T/E/M₁/den 5,4/0,9/583/5,3.

Beispiel 2

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung eines regellosen Terpolymeren aus 34,3 Gew.-% Poly-(p-phenylen-2,6-naphthalamid), 28,3 Gew.-% Poly-(p-phenylen-terephthalamid) und 37,4 Gew.-% Poly-(p-phenylen-p,p'-biphenyldicarboxamid), die Herstellung einer anisotropen Masse und von Fasern aus diesem Terpolymeren wie auch die Herstellung von Folien aus dem Terpolymeren aus einer Hexamethylphosphoramid/N-Methylpyrrolidon-2/Lithiumchlorid-Masse.

Terpolymer-Herstellung: Man gibt 4,4'-Dibenzoylchlorid (6,98 g, 0,025 Mol) auf einmal zu einer Lösung von p-Phenylendiamin (8,10 g, 0,075 Mol) in einer Mischung von Hexamethylphosphoramid (80 ml, aus CaH₂ bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) und N-Methyl-2-pyrrolidon (80 ml, aus CaH₂ bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) in einem mit einem luftgetriebenen Rührer und einem Calcium-

chlorid-Trockenrohr ausgestatteten 500-ml-Harzherstellungskessel hinzu, während mit einem Wasserbad von etwa 20° C gekühlt wird. Nach 2 Min. Mischen wird auf einmal eine Mischung von Terephthaloylchlorid (5,08 g, 0,0025 Mol; sublimiert) und 2,6-Naphthaloylchlorid (6,43 g, 0,025 Mol) zugesetzt. Die Mischung wird kräftig gerührt; die nach etwa 7 Min. vorliegende, kautschukartige Masse, die sich nicht rühren lässt, wird übernacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, dann mit Wasser vereinigt und bei hoher Geschwindigkeit auf einem 3,785-l-Mischer gerührt. Der Feststoff wird unter Rühren auf einem Mischer dreimal mit Wasser gewaschen und durch Filtrieren auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnertrichter isoliert. Das Polymere wird übernacht im Vakuumofen bei etwa 70° C getrocknet und der anfallende Feststoff (25,0 g) auf einer Wiley-Mühle gemahlen, bis er ein Sieb von 0,84 mm lichter Maschenweite (20-Maschen-Sieb) passiert, worauf man ihn etwa 6 Std. mit heisser Ameisensäure verreibt, die Säure auf einem grobporigen Sinterglas-Buchner-Trichter entfernt und das Polymere mit mehreren Anteilen destilliertem Wasser wäscht und hierauf im Vakuumofen bei etwa 70° C trocknet. Polymerausbeute 20,2 g (96 % der Theorie); inhärente Viscosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 95- bis 98gew.%iger Schwefelsäure, 2,88.

Folienherstellung: Eine Mischung von 0,20 g des obigen Polymeren und 8,0 ml Lösungsmittel, erhalten aus 3,0 g Lithiumchlorid, 66 2/3 ml Hexamethylphosphoramid und 33 1/3 ml N-Methyl-2-pyrrolidon, wird in einem Reagenzrohr bei Raumtemperatur mit einer Spachtel bewegt. Das Mischen wird fortgesetzt, bis eine klare Masse vorliegt, die man dann mit einer 0,0127-cm-Rakel auf einer Glasplatte ausbreitet, die hierauf in kaltes Wasser getaucht wird. Während der Koagulation der Masse löst sich die entstehende Folie von der Glasplatte. Die Folie wird durch Pressen zwischen absorptionsfähigen Papierhandtüchern im Vakuumofen bei 70° C getrocknet. Die trockne Folie ist klar, zäh und flexibel.

Herstellung der Masse: Eine Mischung von 5,0 g des obigen Polymeren und 45,0 g 99,2gew.%iger Schwefelsäure wird unter Rührung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 500-ml-Rundkolben wasserfrei mit einem mechanisch angetriebenen Rührer der Padoelbauart übernacht gemischt. Die anfallende Masse zeigt Röhrpalisaden- und depolarisierbare

linear polarisiertes Licht.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die in der obigen Weise hergestellte Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Gase geschleudert und dann mittels einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze durch eine Edelmetallspinndüse von 0,064 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in ein wässriges Bad von 25° C ausgestossen. Nach Durchlaufen einer Strecke von etwa 0,76 m durch das etwa 5,1 cm breite und etwa 2,54 cm tiefe Bad wird das Vorfadengut aus dem Wasser unter einem Winkel von etwa 45° heraus und zu einer elektrisch angetriebenen Aufwickelvorrichtung geführt und auf einer perforierten Spule mit 13,7 m/Min. gesammelt und dann übernacht in kaltem, laufendem Wasser gewaschen und in Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Die Fäden, die keine Kristallinität zeigen, haben einen Orientierungswinkel von 38° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt); T/E/M₁/den 6,0/9,6/192/3,66.

Wärmebehandlung der Faser: Das obige Fadengut wird mit 7,63 m/Min. durch das auf 400° C erhitzte Rohr der Vorrichtung B geführt und mit 8,54 m/Min. gesammelt. Das anfallende Fasergut zeigt eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 14°. T/E/M₁/den der Fäden 12,2/2,8/517/3,07.

Beispiel 10

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von Mischpolyamid mit wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-$ und $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO}-$ (relatives Molverhältnis 1 : 1 : 2 : 1), zweitens eine anisotrope Masse des Mischpolyamides und drittens Fasern aus dem Mischpolyamid sowie weiter die Herstellung einer Folie des Mischpolyamides aus einer N-Methylpyrrolidon-2-/Lithiumchlorid-Masse.

Polymerherstellung: In einer Trockenkammer, d. h. einer auf wasserfreien Bedingungen gehaltenen Kammer, werden 4,8 g (0,025 Mol) p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid in einen Polyäthylen-Beutel eingewogen. Man befestigt das offene Beutelumende an einem Glasrohr von etwa 7,5 cm Länge, an dessen einem Ende sich ein 29/26 Innenanschluss befindet, entnimmt Beutel und Rohr aus der Trockenkammer,

setzt den Beutel-Rohr-Aufbau über den Anschluss an einen mit einem Rührer und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteten Harzherstellungskessel an und entleert den Beutelinhalt so rasch wie möglich in eine Lösung von 5,40 g (0,050 Mol) p-Phenylendiamin in einer Mischung von 55 ml Hexamethylphosphorimid (aus CaH_2 bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) und 55 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (aus CaH_2 bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) in den Kessel. Nach 5 Min. Mischen wird auf einmal eine Mischung von gepulvertem Hexaphthylphosphorimid (5,08 g, 0,025 Mol) und 2,6-Naphthylchlorid (5,43 g, 0,025 Mol) zugesetzt, während man mit einem Wasserbad von 20°C kühlt. Die Mischung, die in 2 Min. zu einem klaren, kautschukartigen Material erstarrt, wird übernacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann mit Wasser vereinigt und bei hoher Geschwindigkeit auf einem 3,875-l-Mischer gerührt. Der Feststoff wird unter Rühren auf einem Mischer dreimal mit Wasser gewaschen und durch Filtrieren auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnertrichter isoliert, dann übernacht im Vakuumofen bei etwa 70°C getrocknet und hierauf (Menge nunmehr 21,0 g) auf einer Wiley-Mühle gemahlen, bis er ein Sieb von 0,84 mm Maschenweite passiert, worauf man etwa 6 Std. mit heisser Ameisensäure verreibt, die Säure auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnertrichter abfiltriert, das Polymere mit mehreren Anteilen destilliertem Wasser wäscht und das Polymere im Vakuumofen bei etwa 70°C trocknet. Polymerausbeute 15,2 g (93,7 % der Theorie); inhärente Viskosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 85- bis 98gew.-%iger Schwefelsäure, 3,90.

Folienherstellung: Eine Mischung von 0,20 g des obigen Polymeren und 8,0 ml Lösungsmittel, erhalten aus 4,0 g Lithiumchlorid und 96 ml N-Methyl-2-pyrrolidon, wird im Reagenzrohr bei Raumtemperatur mit einer Spachtel bewegt und das Mischen fortgesetzt (24 Std.), bis eine klare, fluide Lösung vorliegt, die man dann mit einer 0,0127-cm-Rakel auf einer Glasplatte ausbreitet. Die Platte wird dann in kaltes Wasser getaucht. Während des Koagulierens der Masse löst sich die entstehende Folie von der Platte, worauf man sie durch Pressen zwischen absorptionsfähigen Papierhandtüchern etwa 6 Std. bei 70°C im Vakuumofen trocknet. Die

Q-1031

trockne Folie ist klar, sth und flexibel.

Herstellung der anisotropen Masse: Eine Mischung von 5,0 g des obigen Polymeren und 45,0 g 99,2gew.-%iger Schwefelsäure wird unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 200-ml-Rundkolben wasserfrei mit einem mechanisch angetriebenen Rührer der Paddelbauart übernacht gemischt. Die anfallende, fluide Masse zeigt Rohropaleszenz und depolarisiert polarisiertes Licht.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die obige Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Gase geschleudert und dann mittels einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze durch eine Edelmetallspinndüse von 0,064 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,0076 cm Durchmesser in ein wässriges Bad von 25° C ausgetrieben. Nach Durchlaufen einer Strecke von etwa 0,76 m durch das etwa 5,1 cm breite und etwa 2,54 cm tiefe Bad wird das Vorfadengut aus dem Wasser unter einem Winkel von etwa 45° heraus und zu einer elektrisch angetriebenen Aufwickelvorrichtung geführt und auf einer perforierten Spule mit 9,15 m/Min. gesammelt, worauf man übernacht in kaltem, laufenden Wasser wäscht und einen Teil für die Wärmebehandlung entnimmt, während der Rest auf der Spule in Luft bei Raumtemperatur getrocknet wird. Die trocknen Fäden, die keine Kristallinität zeigen, haben einen Orientierungswinkel von 38° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt). T/E/M₁/den der Fäden 5,5/7,8/222/5,64.

Wärmebehandlung des nassen Fadengutes: Das in der obigen Weise erhaltene, nasse (gewaschene) Fadengut wird mit 7,63 m/Min. durch das auf 510° C aufgeheizte Rohr der Vorrichtung B geführt und mit 8,84 m/Min. gesammelt. Alle Fäden zeigen einen Orientierungswinkel von 11° und die folgenden Zugfestigkeitseigenschaften (Fadenbündel): T/E/M₁/den 8,5/2,3/480/73,8.

Beispiel 11

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von Mischpolyamid mit wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ und $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ (relatives Molverhältnis 1 : 1 : 2:1), zweitens eine anisotrope Masse des Mischpolyamides und drittens Fasern aus dem Mischpolyamid sowie weiter die Herstellung einer

Q-1031

Folie aus dem Mischpolyamid aus einem N,N-Dimethylacetamid.

Terpolymer-Herstellung: In einer Trockenkammer, d. h. einer auf wasserfreien Bedingungen gehaltenen Kammer, werden 4,8 g (0,025 Mol) p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid in einen Polyäthylen-Beutel eingewogen. Man befestigt das offene Beutelende an einem Glasrohr von etwa 7,6 cm Länge, an dessen einem Ende ein 29/26 Innenanschluss vorgesehen ist, entnimmt den Beutel-Rohr-Aufbau aus der Trockenkammer und setzt ihn über den Anschluss an einen mit einem Rührer und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteten 500-ml-Harzherstellungskessel an und entleert den Beutelinhalt so rasch wie möglich in eine Lösung von 5,40 g (0,050 Mol) p-Phenyldiamin (durch Silicagel sublimiert) in einer Mischung von 55 ml Hexamethylphosphoramid (aus CaH_2 bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) und 55 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (aus CaH_2 bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) in dem Kessel. Nach 5 Min. Mischen werden auf einmal 6,93 g (0,025 Mol) 4,4'-Bibenzoylchlorid und nach weiteren 2 Min. Mischen auf einmal unter Kühlung mit einem kalten Wasserbad (20°C) 6,43 g (0,025 Mol) 2,6-Naphthaloylchlorid zugesetzt. Die Mischung, die in 7 Min. zu einem klaren, kautschukartigen Material erstarrt, wird übernacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann mit Wasser vereinigt und bei hoher Geschwindigkeit auf einem 3,785-l-Mischer geführt. Der Feststoff wird durch Röhren auf einem Mischer dreimal mit Wasser gewaschen und durch Filtern auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnertrichter isoliert, worauf man das Polymere übernacht im Vakuumofen bei etwa 70°C trocknet. Ausbeute 17,3 g (94,8 % der Theorie); $\eta_{\text{inh}} = 3,1$.

Folienherstellung: Eine Mischung von 0,20 g des obigen Polymeren und 8,0 ml Lösungsmittel, erhalten aus 2,4 g Lithiumchlorid und 100 ml N,N-Dimethylacetamid, wird im Reagenzrohr bei Raumtemperatur mit einer Spachtel bewegt. Man setzt das Mischen fort, bis eine klare, fluide Lösung vorliegt (24 Std.) und breitet diese dann mit einer 0,0127-cm-Rakel auf einer Glasplatte aus, die hierauf in kaltes Wasser getaucht wird. Während der Koagulation der Masse löst sich die entstehende Folie von der Glasplatte; die Folie wird dann durch Pressen zwischen absorptionsfähigen Papierhand-

tüchern im Vakuumofen bei 70° C getrocknet. Die trockne Folie ist klar, zäh und flexibel.

Herstellung der anisotropen Masse: Eine Mischung von 5,0 g des obigen Polymeren und 45,0 g 99,2gew.-%iger Schwefelsäure wird unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 200-ml-Rundkolben wasserfrei mit einem mechanisch angetriebenen Rührer der Paddelbauart übernacht gemischt. Die anfallende Masse zeigt Röhropaleszenz und depolarisiert polarisiertes Licht.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die in der obigen Weise erhaltene Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Gase geschleudert und dann mittels einer mechanisch angetriebene Injektionspritze durch eine Edelmetallspinndüse von 0,064 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,0076 cm Durchmesser in ein wässriges Bad von 25° C ausgestossen. Nach Durchlaufen einer Strecke von etwa 0,76 m durch das etwa 5,1 cm breite und etwa 2,54 cm tiefe Bad wird das Vorfadengut aus dem Wasser unter einem Winkel von etwa 45° heraus und auf eine elektrisch angetriebene Aufwickelvorrichtung geführt und auf einer perforierten Spule mit 11,6 m/Min. gesammelt und dann übernacht in kaltem, laufendem Wasser gewaschen und in Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Die Fäden, die keine Kristallinität zeigen, haben einen Orientierungswinkel von 38° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt); T/E/M₁/den 5,5/10,2/163/4,01.

Wärmebehandlung der Fasern: Das obige Fadengut wird mit 7,63 m/Min. durch das auf 400° C aufgeheizte Rohr der Vorrichtung B geführt und mit 8,39 m/Min. gesammelt. Die anfallende Faser zeigt eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 15°; T/E/M₁/den 10,3/2,3/567/2,46.

Beispiel 12

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung 1. eines regellosen Mischpolyamides mit wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe -NH--CO-, -NH--NH- und -CO--CO- (relatives Molverhältnis 1 : 3 : 3), 2. eine anisotrope Oleummasse des Mischpolyamides und 3. Fasern aus dem Mischpolyamid.

Polymerherstellung: In einer Trockenkammer, d. h. einer auf wasserfreien Bedingungen gehaltenen Kammer, werden 4,8 g (0,025 Mol) p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid in einen Polyäthylen-Beutel eingewogen. Man befestigt das offene Beutelende an einem Glasrohr von etwa 7,61 cm Länge, an dessen einem Ende ein 29/26 $\bar{\text{B}}$ Innenanschluss vorgesehen ist, entnimmt den Beutel-Rohr-Aufbau aus der Trockenkammer, setzt ihn über den Anschluss an einen mit einem Rührer und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteten 500-ml-Harzherstellungskessel an und entleert den Beutelinhalt so rasch wie möglich in eine Lösung von 9,10 g (0,075 Mol) p-Phenylendiamin (durch Silicagel sublimiert) in einer Mischung von 130 ml Hexamethylphosphoramid (aus CaH_2 bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) und 140 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (aus CaH_2 bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt). Nach 5 Min. Mischen werden auf einmal 15,23 g (0,075 Mol) gepulvertes Terephthaloylchlorid unter kräftigem Rühren zugesetzt. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird mit einem kalten Wasserbad (20°C) moderiert. Die Mischung, die in 5 Min. eine kautschukartige Masse bildet, wird übernacht bei Raumtemperatur stehengelassen und dann mit Wasser vereinigt und auf einem 3,765-l-Mischer bei hoher Geschwindigkeit gerührt. Der Feststoff wird unter Rühren auf einem Mischer dreimal mit Wasser gewaschen und durch Filtration auf einem grobporigen Sinterglas-Euchnertrichter isoliert, worauf man den Feststoff übernacht im Vakuumofen bei etwa 70°C trocknet. Die anfallenden, gelben Feststoffperlen (25,6 g) werden auf einer Wiley-Mühle gemahlen, bis das Gut ein Sieb von 0,84 mm Maschenweite passiert, worauf man mehrere Stunden in heisser, 98%iger Ameisensäure verreibt, die Säure abfiltriert, den Feststoff mit mehreren Anteilen Wasser wäscht und dann übernacht im Vakuumofen bei etwa 70°C trocknet. Polymerausbeute 19,0 g (91 % der Theorie; inhärente Viskosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 95- bis 98gew.%iger Schwefelsäure, 6,22.

Herstellung der Masse: Man mischt eine Mischung von 7,5 g des obigen Polymeren und 67,5 g rauchender Schwefelsäure (0,8 % freies SO_3) unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 200-ml-Rundkolben wasserfrei mit einem mechanisch angetriebenen Rührer der Paddelbauart. Die Mischung wird mehrere Stunden gerührt, bis

Q-1031

visuell keine Feststoffteilchen mehr zu beobachten sind, wobei man das Kühlbad sich während dieses Zeitraums auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Die anfallende Masse zeigt Rührpaleszenz und depolarisiert linear polarisiertes Licht.

Faserherstellung durch Massespinnen: Die in der obigen Weise hergestellte Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Gase geschludert und dann mittels einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze durch eine Edelmetallspinndüse von 0,064 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,005 cm Durchmesser in ein Wasserkoagulierbad von 27° C ausgestossen. Nach Durchlaufen einer Strecke von etwa 0,61 m durch das etwa 5,1 cm breite und etwa 2,54 cm tiefe Bad wird das Fadengut aus dem Wasser unter einem Winkel von etwa 45° heraus und zu einer elektrisch angetriebenen Aufwickelvorrichtung geführt und auf einer perforierten Spule mit 9,45 m/Min. gesammelt, worauf man es 3 Stunden in kaltem, laufendem Wasser wäscht und einen Teil auf einer Spule in Luft bei Raumtemperatur trocknet. Die trocknen Fäden zeigen eine geringe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 28° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt). T/E/M₁/den der Fäden 9,2/10,1/268/3,41.

Wärmebehandlung der nassen Fasern: Das obige nasse (gewaschene) Fadengut wird mit 7,6 m/Min. durch das auf 610° C aufgeheizte Rohr der Vorrichtung B geführt und mit 8,1 m/Min. gesammelt. Die anfallende Faser zeigt eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 10° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt); T/E/M₁/den 20,1/2,0/1069/2,78.

Beispiel 13

Dieses Beispiel erläutert 1. die Herstellung eines regellosen Mischpolyamides mit wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe -NH--CO-, -NH--NH- und -CO--CO- (relatives Molverhältnis 1 : 1 : 1), 2. eine anisotrope Oleummasse des Mischpolyamides und 3. Fasern aus dem Mischpolyamid.

Polymerherstellung: In einer Trockenkammer, d. h. einer auf wasserfreien Bedingungen gehaltenen Kammer, werden in einen

Q-1031

Polyäthylen-Beutel 14,4 g (0,075 Mol) p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid eingewogen. Man befestigt das offene Beutelende an einem Glasrohr von etwa 7,6 cm Länge und 2,54 cm Innendurchmesser, an dessen einem Ende sich ein 29/26 $\frac{3}{4}$ Innenanschluss befindet, entnimmt den Beutel-Rohr-Aufbau aus der Trockenkammer und setzt ihn über den Anschluss an einen mit einem Rührer und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteten 1-1-Harzherstellungskessel an, der mit einem Eis-Wasser-Bad gekühlt wird, und entleert den Beutelinhalt so rasch wie möglich (im allgemeinen innerhalb 3 Min.) in eine Lösung von 8,10 g (0,075 Mol) p-Phenylendiamin (durch Silicagel sublimiert) in einer Mischung von 160 ml Hexamethylphosphoramid (aus C_6H_2 bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) und 100 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (aus C_4H_2 bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt). Nach 5 Min. Mischen der obigen Bestandteile gibt man auf einmal unter kräftigem Rühren und fortgesetztem Kühlen mit einem Eis-Wasser-Bad 15,23 g (0,075 Mol) gepulvertes Terephthaloylchlorid hinzu. Nach etwa 20 Min. liegt ein klares Gel vor, das man übernacht bei Raumtemperatur stehen lässt und dann mit Wasser vereinigt und bei hoher Geschwindigkeit auf einem 3, 765-1-Mischer rührt. Das Polymere wird unter Rühren auf einem Mischer dreimal mit Wasser gewaschen und durch Filtration auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnertrichter isoliert, worauf man das Polymere übernacht im Vakuumofen bei etwa 70° C trocknet, die anfallenden, gelben Perlen (37,1 g) mehrere Stunden mit heisser 98%iger Ameisensäure verreibt, die Säure auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnertrichter abfiltriert, das Polymere in der oben beschriebenen Weise zweimal mit Wasser auf einem Mischer und schliesslich mit Aceton wäscht und dann im Vakuumofen übernacht bei etwa 70° C trocknet. Polymerausbeute 24,0 g (90,8 %); inhärente Viscosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymeren in 25,0 ml 95- bis 98gew.%iger Schwefelsäure, 3,73.

Herstellung der Masse: Eine Mischung von 5,0 g des obigen Polymeren und 45,0 g rauchender Schwefelsäure (0,8 % freies SO_3) wird unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 200-ml-Rundkolben wasserfrei mit einem mechanisch angetriebenen Rührer der Paddelbauart gemischt. Nach mehrstündigem Rühren der Mischung sind keine Fest-

stoffteilchen zu beobachten. Die anfallende Masse zeigt Röhropaleszenz und depolarisiert linear polarisiertes Licht.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die in der obigen Weise hergestellte Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Gase geschleudert und dann mittels einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze durch eine Spinndüse aus rostfreiem Stahl von 0,025 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,0076 cm Durchmesser in ein Wasserbad von 27° C ausgestossen. Nach Durchlaufen einer Strecke von etwa 0,61 m durch das etwa 5,1 cm breite und etwa 2,54 cm tiefe Wasserbad wird das Vorfadengut aus dem Wasser unter einem Winkel von etwa 45° heraus und zu einer elektrisch angetriebenen Aufwickelvorrichtung geführt und auf einer perforierten Spule mit 12,6 m/Min. gesammelt, worauf man es in kaltem, laufendem Wasser

3 Std. wäscht und in Luft bei Raumtemperatur trocknet. Die Fäden zeigen eine geringe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 32° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt); T/E/N₁/den 8,6/10,8/205/5,89.

Wärmebehandlung der Fasern: Das in der obigen Weise hergestellte Fadengut wird mit 7,63 m/Min. durch das auf 600° C aufgeheizte Rohr der Vorrichtung A geführt und mit 8,24 m/Min. gesammelt. Die anfallende Faser zeigt eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 10°. T/E/N₁/den der Fäden 10,7/1,2/821/5,39.

Folie: Man gibt 0,20 g des obigen Polymeren in ein Reagenzrohr mit 4,0 ml eines Lösungsmittels, erhalten durch Auflösen von 3,0 g Lithiumchlorid in einer Mischung von 66 2/3 ml Hexamethylphosphorimid und 33 1/3 ml N-Methyl-2-pyrrolidon und bewegt die Mischung bei Raumtemperatur mit einer Spachtel, bis eine fluide, klare Lösung vorliegt, worauf man weitere 4,0 ml Lösungsmittel zusetzt und die anfallende, klare Lösung mit einer 0,0127-cm-Rakel auf der Oberfläche einer Glasplatte ausbreitet, die dann in kaltes Wasser getaucht wird. Während der Koagulation der Masse löst sich die entstehende Folie von der Glasplatte; die Folie wird durch Pressen zwischen absorptionsfähigen Papierhandtüchern im Vakuumofen bei 70° C getrocknet. Die trockne Folie ist zäh und weist eine leichte Trübung auf.

Q-1031

Beispiel 14

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung 1. eines regellosen Mischpolyamides mit wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe $\text{-NH-}\langle\text{Benzolring}\rangle\text{-CO-}$, $\text{-NH-}\langle\text{Benzolring}\rangle\text{-NH}$ und $\text{-CO-}\langle\text{Benzolring}\rangle\text{-CO-}$ (relatives Molverhältnis 3 : 1 : 1), 2. einer anisotropen Masse des Mischpolyamides und 3. von Fasern aus dem Mischpolyamid.

Polymerherstellung: In einer Trockenkammer, d. h. einer auf wasserfreien Bedingungen gehaltenen Kammer, werden in einen Polyäthylon-Beutel 57,6 g (0,30 Mol) p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid eingewogen. Man befestigt das offene Beutelende an einem Glasrohr von etwa 7,6 cm Länge, an dessen einem Ende sich ein 29/26 $\frac{3}{4}$ Innenanschluss befindet, entnimmt den Beutel-Rohr-Aufbau aus der Trockenkammer und setzt ihn über den Anschluss an einen mit einem Rührer und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteten 1-1-Harzherstellungskessel an und entleert den Beutelinhalt so rasch wie möglich in eine Lösung von 10,8 g (0,10 Mol) p-Phenylendiamin (durch Silicagel sublimiert) in einer Mischung von 260 ml Hexamethylphosphoramid (aus CaH_2 bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A Molekularsieb aufbewahrt) und 280 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (aus CaH_2 bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) in dem Kessel. Nach 3 Min. Mischen werden unter kräftigem Rühren 20,30 g (0,10 Mol) gepulvertes Terephthaloylchlorid (sublimiert) hinzugefügt. Die Temperatur der Mischung wird mit einem Wasserbad von Raumtemperatur moderiert. Die Mischung wird rasch viscos; die innerhalb von etwa 10 Min. vorliegende, feste Masse wird 2 Tage stehengelassen und dann mit Wasser vereinigt und bei hoher Geschwindigkeit auf einem 3,785-1-Mischer geführt. Das Polymere wird unter Rühren auf einem Mischer dreimal mit Wasser gewaschen und durch Filtrieren auf einem grobporigen Sinterglas-Buchner-Trichter isoliert, worauf man das Polymere im Vakuumofen übernacht bei etwa 70° C trocknet. Polymerausbeute 58,0 g (97,5 % der Theorie); inhärente Viscosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 95- bis 98gew.-%iger Schwefelsäure, 3,77.

Herstellung der Masse: Eine Mischung von 40,0 g des obigen Polymeren und 360 g 99,5gew.-%iger Schwefelsäure wird unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 500-ml-Harzherstellungskessel wasser-

909887/1693

- 57 -

Q-1031

frei mit einem mechanisch angetriebenen Rührer aus rostfreiem Stahl gemischt. Die Mischung wird übernacht gerührt, wobei man das Kühlbad während dieses Zeitraums sich auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Die anfallende Masse zeigt Rührpaleszenz und depolarisiert linear polarisiertes Licht.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die in der obigen Weise hergestellte Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Gase und jeglicher Feststoffteilchen geschleudert und dann mit etwa 0,8 ml/Min. bei 26,6 kg/cm² Druck durch eine Edelmetallspinnndüse von 0,064 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,005 cm Durchmesser in ein wässriges, auf 16° C gehaltenes, etwa 40 cm breites, 14 cm tiefes und 94 cm langes Bad ausgestossen, das im Abstand von 0,61 m voneinander angeordnete Walzen aus rostfreiem Stahl aufweist. Das Vorfadengut wird so durch das Bad und um die Walzen herum gezogen, dass es das Bad dreimal durchläuft, und wird dann mittels eines Sauschwänzchens unter einem Winkel von etwa 45° einer elektrisch angetriebenen Aufwickelvorrichtung zugeführt und auf einer perforierten Spule mit 10,1 m/Min. gesammelt, worauf man 3 Stunden in kaltem, laufendem Wasser wäscht und in Luft bei Raumtemperatur trocknet. Die Fäden zeigen eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 28°; T/E/M₁/den 10,2/7,8/264/2,13.

Wärmebehandlung der Faser: Das in der obigen Weise hergestellte Fadengut wird mit 7,6 m/Min. durch das auf 586° aufgeheizte Rohr der Vorrichtung B geführt und mit 7,86 m/Min. aufgewickelt. Die anfallende Faser zeigt eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 10°. T/E/M₁/den der Fäden 15,6/1,8/838/2,00.

Beispiele 15 bis 17

Die folgenden drei Beispiele erläutern die Herstellung von anisotropen Oleummassen, die Mischungen von Poly-(p-benzamid) und Poly-(p-phenylenterephthalamid) enthalten, die die Herstellung von Fasern aus diesen, wobei getrennt die Herstellung von Poly-(p-benzamid) und von Poly-(p-benzamid) und Poly-(p-phenylenterephthalamid) beschrieben ist.

Herstellung von Poly-(p-benzamid): In einer Trockenkammer, d. h.

909887/1693

- 58 -

BAD ORIGINAL

4-1052

einer auf wasserfreien Bedingungen gehaltenen Kammer, werden in einen Polyäthylen-Beutel 120 g (0,625 Mol) p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid eingewogen. Man befestigt das offene Beutelende an einem Glasrohr von etwa 7,6 cm Länge, an dessen einem Ende ein 29/26 $\frac{3}{8}$ Innenanschluss vorgesehen ist, entnimmt die Beutel-Rohr-Anordnung aus der Trockenkammer und setzt sie über den Anschluss an einen mit einem luftgetriebenen Rührer und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteten 1-l-Harzherstellungskessel an und entleert den Beutelinhalt so rasch wie möglich in eine Mischung von 360 ml Hexamethylphosphoramid (aus CaH_2 bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) und 180 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (aus CaH_2 bei vermindertem Druck überdestilliert und über 5A-Molekularsieb aufbewahrt) in den Kessel, während man kräftig rührt und mit einem Eis-Wasser-Bad kühlt. Die Mischung, die in 13 Min. fest wird, wird übernacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, worauf man das feste Gut mit Wasser vereinigt und bei hoher Geschwindigkeit auf einem 3,765-l-Mischer rührt. Das Polymere wird unter Rühren auf einem Mischer dreimal mit Wasser gewaschen und durch Filtrieren auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnertrichter isoliert und darauf übernacht im Vakuumofen bei etwa 70°C getrocknet. Polymerausbeute 70,0 g (94,3 % der Theorie); inhärente Viscosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 95- bis 98gew.-%iger Schwefelsäure, 2,83.

Herstellung von Poly-(p-phenylenterephthalamid): Man gibt 20,31 g (0,10 Mol) gepulvertes Terephthaloylchlorid zu einer Lösung von p-Phenylendiamin (10,80 g, 0,10 Mol) und N-Methyl-2-pyrrolidon (60 ml) hinzu und rührt bei hoher Geschwindigkeit auf einem 0,946-l-Mischer. Innerhalb von Minuten liegt ein steifes Material vor, das man nach 20 Min. mit Wasser vereinigt und bei hoher Geschwindigkeit auf einem 0,946-l-Mischer rührt. Das Polymere wird unter Rühren auf einem Mischer viermal mit Wasser, einmal mit Alkohol und schliesslich mit Aceton gewaschen und durch Filtrieren isoliert, worauf man das Polymere übernacht im Vakuumofen bei etwa 100°C trocknet. Polymerausbeute 23,0 g (96,7 % der Theorie); inhärente Viscosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 95- bis 98gew.-%iger Schwefelsäure, 3,67.

909887/1692

BAD ORIGINAL

Herstellung der anisotropen Masse: Poly-1,4-benzamid und Poly-(p-phenylterephthalamid), erhalten wie oben, werden in den Mengen nach Tabelle I zusammen mit 45,0 g rauchender Schwefelsäure (0,8 % freies SO_2) unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 200-ml-Rundkolben mit einem mechanisch angetriebenen Rührer der Paddelbauart gemischt. Die Mischung wird übernacht gerührt, wobei man das Kühlbad während dieses Zeitraums sich auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Die Massen sind fluid und zeigen Rührpaleszenz.

T a b e l l e I
Massen

<u>Masse nach Beispiel</u>	<u>Poly-(p-benzamid), g</u>	<u>Poly-(p-phenylterephthalamid), g</u>
15	2,5	2,5
16	1,25	3,75
17	3,75	1,25

Faserherstellung durch Massepinnen: Jede der in der obigen Weise erhaltenen Spinnmassen wird zur Entfernung eingeschlossener Gase geschleudert und dann mittels eines mechanisch angetriebenen Kolbens durch eine Edelmetallspinndüse von 0,064 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,0076 cm Durchmesser in ein Wasserfüllbad von 25° C ausgestellt. Nach Durchlaufen einer Strecke von etwa 0,76 m durch das etwa 5,1 cm breite und etwa 2,54 cm tiefe Bad wird das Vorfadengut aus dem Wasser unter einem Winkel von etwa 45° heraus und an einer elektrisch angetriebenen Aufwickelvorrichtung geführt und auf einer perforierten Spule mit der in Tabelle II genannten Geschwindigkeit gesammelt. Das Fadengut wird dann 3 Std. in kaltem, laufendem Wasser gewaschen, worauf man einen Teil für die Wärmebehandlung abnimmt, während der Rest in Luft bei Raumtemperatur getrocknet wird. Zu den Fadeneigenschaften vergl. die Tabelle (OA = Orientierungswinkel).

T a b e l l e II
Faser im ersponnenen Zustand

<u>Masse nach Beispiel</u>	<u>Fasersammelgeschwindigkeit, m/Min.</u>	<u>Fasereigenschaften</u>				
		<u>T</u>	<u>E</u>	<u>M₁</u>	<u>den</u>	<u>OA</u>
15	9,1	5,8	9,6	165	4,98	28°
16	10,7	7,1	10,0	220	4,11	25°
17	10,7	4,8	10,8	161	5,42	31°

Behandlung der nassen Faser: Das obige, nasse, im ersponnenen Zustand vorliegende (gewaschene) Fadengut wird mit 7,64 m/Min. durch das auf 640° aufgeheizte Rohr der Vorrichtung B geführt und mit den Geschwindigkeiten nach Tabelle III gesammelt. Der Orientierungswinkel (OA) und die T/E/M₁/den-Werte der anfallenden Fasern sind in der Tabelle III genannt. Das aus der Masse 15 (Tabelle II) trockengesponne Fadengut wird mit 7,63 m/Min. durch den auf 600° aufgeheizten, stickstoffgefüllten Rohraufbau geführt und mit 8,1 m/Min. gesammelt. Die anfallende Faser zeigt eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 12° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt). T/E/M₁/den der Fäden 11,8/1,3/889/4,80.

Tabelle III
Wärmebehandelte Faser

Faser aus Masse	Fasersammelgeschw., m/Min.	Fasereigenschaften				
		T	E	M ₁	OA	den
15	8,7	15,9	1,8	946	8°	5,98
16	8,2	14,3	1,4	1056	9°	3,58
17	8,4	10,2	1,4	805	10°	3,76

Beispiel 18

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung 1. eines regellosen Mischpolyamides mit wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe -NH--CO-, -NH--NH- und -CO--CO- (relatives Molverhältnis 9 : 1 : 1), 2. einer anisotropen Harnstoffmasse des Mischpolyamides und 3. von Fasern aus dem Mischpolyamid.

Polymerherstellung: Ein mit einem luftgetriebenen Scheibenscherrührer aus rostfreiem Stahl der Bauart Carpenter 20, einem Stickstoffeinlassrohr und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteter 1-l-Harnstoffherstellungskessel wird mit der Flamme eines Bunsenbrenners behandelt und gleichzeitig mit Stickstoff gespült, worauf man den Kessel verschliesst und in eine Trockenkammer, d. h. eine auf wasserfreien Bedingungen gehaltene Kammer gibt. In der Trockenkammer werden 352 ml Tetramethylharnstoff in einen Erlenmeyerkolben eingegossen, den man dann verschliesst und in Eis kühlt.

Q-1031

In der Trockenkammer werden 3,888 g (0,036 Mol) p-Phenylendiamin und 7,308 g (0,036 Mol) Terephthaloylchlorid abgewogen, zusammen im Mörser mit einem Pistill gemahlen und in einen Erlenmeyerkolben eingegeben, den man dann verschliesst. Ferner werden in der Trockenkammer 62,220 g (0,324 Mol) p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid abgewogen und in den Marskessel eingegeben, den man nun aus der Trockenkammer entnimmt, wieder an den Rührermotor und die Stickstoffleitung anschließt und in einem Eisbad kühlt.

Unter raschen Rühren wird in das p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid Tetramethylharnstoff eingegeben, worauf man diese Reaktionslösung sofort mit der Mischung von p-Phenylendiamin und Terephthaloylchlorid versetzt und die Reaktionslösung unter Kühlen in einem Eisbad (2 1/4 Std. bei etwa 25° C) 15 Min. rührt. Die Lösung wird in einem Mischer mit Wasser vereinigt, 5 Min. rasch gerührt und die anfallende Ausfällung abfiltriert, worauf man die Ausfällung unter Rühren auf einem Mischer (3 bis 5 Min.) dreimal mit Wasser und einmal mit Alkohol wäscht und nach jeder Waschbehandlung auf einem mittelperigen Sinterglas-Buchnertrichter filtriert. Das Produkt wird in einem Vakuumofen unter leichtem Entweichenlassen von unter Druck stehendem Stickstoff 16 Std. bei 90° C getrocknet. Polymerausbeute 99,6 %; $\eta_{inh} = 1,40$.

Herstellung der Masse: Man gibt in einen mit einem luftgetriebenen Scheibenscherrührer, einem Kondensator und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteten 500-ml-Marsherstellungskessel 30 g des obigen Polymeren und 270 g Tetramethylharnstoff-Lithiumchlorid-Lösung mit einem Gehalt von 6,54 Gew.-% an dem Salz, kühlt die anfallende Mischung 2 Std. in festem Kohlendioxid und rührt dann 2 Std. bei 125° C (Ölbad-Temperatur). Bei 45 Min. beginnt eine Verflüssigung. Die Mischung wird 2 Std. in festem Kohlendioxid gekühlt und dann 15 Std. bei 125° C (Ölbad-Temperatur) gerührt. Die sich bildende Masse wird dann erneut 2 Std. in festem Kohlendioxid gekühlt und dann 5 Std. bei 130° C und 15 Std. bei 120° C (jeweils Ölbadtemperatur) gerührt. Durch Tetramethylharnstoff-Abdampfung wird die Spinmasse auf einen Feststoffgehalt von 13 Gew.-% eingestellt. Die Masse zeigt als dünne Schicht eine Depolarisation von linear polarisiertem Licht.

Faserherstellung durch Trockenspinnen: Die in der obigen Weise hergestellte Masse wird auf etwa 110°C erhitzt und mit etwa $2,34\text{ ml/Min.}$ bei einem Druck von $5,625$ bis $5,976\text{ kg/cm}^2$ durch eine auf 125°C aufgeheizte Spinnöse der Vorsprung-Bauart mit 6 Löchern von $0,01\text{ cm}$ Durchmesser in einen Trockenschacht ausgestossen, dessen Wände auf einer Temperatur im Bereich von 198 bis 207°C gehalten werden und den man mit einem Gegenstrom trocknen, mit 235°C und $0,1344\text{ m}^3/\text{Min.}$ eintretenden Stickstoffs spült. Die austretenden Fäden werden über eine kleine, eine Schlichtelösung aufweisende Führungswalze geführt und auf einer Spule mit 139 m/Min. aufgewickelt, was einem Spinnstreckfaktor von $2,91$ entspricht. Die so ersponnenen, epaken Fäden werden beim Tränken in Wasser unter Wechseln des Wassers (25°C) zur Entfernung von Restlösungsmittel und -salz glänzend. Das die Fäden bildende Polymere hat eine inhärente Viscosität von $1,48$. Die mit Wasser ausgelaugten, luftgetrockneten (21°C , 65% relative Feuchte) Fäden zeigen eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 27° . Abgekochte Fäden ergeben ein $T/E/M_1/\text{den}$ von $8,5/2,8/443/3,01$.

Wärmebehandlung der Faser: Die in der obigen Weise erhaltenen Fäden werden in einem einstufigen Arbeitagang unter einem Stickstoffmantel straff so über eine auf 530°C gehaltene $7,62\text{-cm}$ -Platte geführt, dass ihre Länge um 0 bis 1% erhöht wird, wobei die Verweilzeit über der heissen Platte etwa 2 Sek. beträgt. Die anfallende Faser zeigt eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 12° . $T/E/M_1/\text{den}$ der abgekochten Faser: $12,9/1,4/915/2,94$.

Beispiel 19

~~Dieses Beispiel entspricht dem Beispiel 18 mit dem Unterschied, dass die genannten wiederkehrenden Einheiten des Mischpolyamides im Molverhältnis von $2 : 1 : 1$ vorliegen.~~

Polymerherstellung: Die Apparatur und Arbeitsweise entsprechen dem Beispiel 18 mit folgenden Abänderungen:

Die Zwischenstoffe sind p-Phenylendiamin ($8,110\text{ g}$, $0,075\text{ Mol}$), Terephthaloylchlorid ($15,227\text{ g}$, $0,075\text{ Mol}$), p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid ($28,805\text{ g}$, $0,150\text{ Mol}$) und Hexamethylphosphoramid (300 ml).

Die Reaktionslösung wird 1/2 Std. bei ungefähr 0° C und 1 1/2 Std. bei etwa 25° C gerührt.

Die Polymerausbeute beträgt 99,4 %; $\eta_{inh} = 1,16$.

Herstellung der Masse: Ein mit einem luftgetriebenen Scheibenscherrührer einem Kondensator und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteter 500-ml-Harzherstellungskessel wird mit 30 g des obigen Polymeren und 270 g Tetramethylharnstoff-Lithiumchlorid-Lösung mit einem Gehalt von 6,54 Gew.% an dem Salz beschickt. Ein wiederholtes Abkühlen in festem Kohlendioxid und Rühren bei 125° C (Ölbad-Temperatur) erbringt keine vollständige Zerkleinerung des festen Materials, aber zwei weitere, 3stündige Abkühlungen in festem Kohlendioxid und 4stündige Rührbehandlungen bei 100° C liefern eine Masse, die 10 Gew.% Polymeres enthält.

Faserherstellung durch Trockenspinnen: Die in der obigen Weise hergestellte Masse wird auf 90° C erhitzt und mit etwa 3,5 ml/Min. bei einem Druck von 9,843 kg/cm² durch eine beheizte Spinddüse (116° C) mit 9 Löchern von jeweils 0,0127 cm Durchmesser in einen Trockenschacht ausgestossen, dessen Wände auf einer Temperatur im Bereich von 197 bis 207° C gehalten werden und der mit einem Gegenstrom trocknen, mit 264° C eintretenden Stickstoffs mit 0,1274 m³/Min. gespült wird. Die austretenden Fäden werden über eine kleine, eine Schlichtelösung aufweisende Führungswalze geführt und mit 139 m/Min. auf einer Spule aufgewickelt, was einen Spinnstreckfaktor von 4,6 entspricht. Die so ersponnenen Fäden werden in Wasser (25° C) unter Wasserwechsel getränkt, um Restlösungsmittel und -salz zu entfernen. Die wasserausgelaugten, luftgetrockneten (21° C, 65 % relative Feuchte) Fäden zeigen eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 35°. Abgekochte Fäden ergeben ein T/E/M₁/den von 3,4/2,5/216/3,34.

Wärmebehandlung der Faser: Die Apparatur und Arbeitsweise entsprechen dem Beispiel 18. Die anfallenden Fasern zeigen eine hohe Kristallinität und haben einen Orientierungswinkel von 15°.

T/E/M₁/den der abgekochten Faser 7,2/0,7/886/1,68.

Beispiel 20

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von 1. Mischpoly-(p-phenylen-p,p'-biphenyldicarboxamid/isophthalamid) (90/10), 2. einer anisotropen Oleummasse desselben und 3. von Fasern aus demselben.

Polymerherstellung: Ein mit einem Rührer aus rostfreiem Stahl der Schneebesen-Bauart, einem Stickstoffeinlassrohr und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteter 500-ml-Harzherstellungskessel wird mit der Flamme eines Bunsenbrenners behandelt und gleichzeitig mit Stickstoff gespült, dann verschlossen und in eine Trockenkammer gegeben. In der Trockenkammer werden 9,733 g (0,09 Mol) p-Phenylendiamin abgemessen und in den Harzkessel gegeben. Ferner werden in der Trockenkammer 192 ml Hexamethylphosphoramid und 48 ml N-Methyl-2-pyrrolidon abgemessen und in den Kessel eingegossen. Man entnimmt nun den Kessel wieder aus der Kammer, schliesst ihn wieder an den Rührermotor und die Stickstoffleitung an, rührt die Mischung, bis sich das Diamin löst, und kühlt den Kessel dann in einem Eisbad.

In der Trockenkammer werden 1,827 g (0,009 Mol) Isophthaloylchlorid und 22,609 g (0,081 Mol) 4,4'-Dibenzoylchlorid abgemessen, vereinigt und auf einmal zu der Diaminlösung hinzugegeben. Das rasche Rühren und Kühlen mit Eis werden 2 Std. fortgesetzt, wobei die Reaktionsmischung etwa zu dieser Zeit zu einem gelatinösen Gut erstarrt, das sich nicht mehr rühren lässt und etwa 64 Std. bei etwa 25° C stehengelassen wird. Man vereinigt das gelatinöse Gut auf einem Mischer mit Wasser, rührt die Mischung bei hoher Geschwindigkeit und filtriert die anfallende Ausfällung auf einem mittelporigen Sinterglas-Buchnertrichter ab. Die Ausfällung wird unter Rühren in einem Mischer dreimal mit Wasser und zweimal mit Alkohol gewaschen und nach jeder Waschbehandlung abfiltriert. Das Produkt wird in einem Vakuumofen unter leichtem Entweichenlassen von unter Druck stehendem Stickstoff 16 Std. bei 80° C getrocknet. Polymerausbeute etwa 100 %; $\eta_{inh} = 2,51$.

Herstellung der Masse: In einer mit einem Rührer versehenen Schlenkflasche werden 25,812 g des obigen Polymeren und 146,27 g

4-1051

100,72%ige Schwefelsäure (3,2 % freies SO_3) vereinigt. Durch Röhren der Mischung bei etwa 25°C fällt eine anisotrope Masse an, die 15 Gew.% an dem Mischpolymeren enthält. Der DDA-Wert einer 15gew.%igen Masse in 100,81%iger Schwefelsäure beträgt 98,2.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die Masse (25°C , wie oben hergestellt) wird in eine Zelle aus rostfreiem Stahl der Bauart Carpenter 20 eingegeben und durch eine Spindüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in 10gew.%ige Schwefelsäure von 25°C ausgestossen. Die koagulierten Fäden werden, während man Wasser auf-tropfen lässt, mit 13 m/Min. auf einer Spule aufgewickelt. Diese Fäden werden dann in Wasser (25°C) unter Wasserwechsel getränkt, bis das Wasser nicht mehr sauer ist. Die mit Wasser ausgelaugten, luftgetrockneten (21°C , 65 % relative Feuchte) Fäden zeigen eine geringe Kristallinität bei einem Orientierungswinkel von 26° . T/E/M₁/den der Fäden (im Eigenzustand) 5,2/4,7/273/10,72.

Wärmebehandlung der Faser: Die in der obigen Weise erhaltene, trockene Faser wird mit 7,62 m/Min. durch das auf 600°C aufgeheizte Rohr der Vorrichtung A geführt. Die auf das 1,04fache verstreckte Faser zeigt eine hohe Kristallinität und hat einen Orientierungswinkel von 12° . T/E/M₁/den der abgekochten Faser 8,8/1,4/706/12,26.

Beispiel 21

Dieses Beispiel erlutert die Herstellung 1. eines regellosen Mischpolyamides mit wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-$, $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ und $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO}-$ (relatives Verhältnis 95 : 5 : 95 : 5), 2. einer anisotropen Oleummasse des Mischpolyamides und 3. von Fasern aus dem Mischpolyamid.

Polymerherstellung: Ein mit einem Rührer aus rostfreiem Stahl der Schneebesen-Bauart, einem Stickstoffeinlassrohr und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteter 500-ml-Harzherstellungskessel wird mit der Flamme eines Bunsenbrenners behandelt und gleichzeitig mit Stickstoff gespült, verschlossen und in eine Trockenkammer gegeben. In der Trockenkammer werden 9,246 g (0,0855 Mol) p-Phenylendiamin und 0,487 g (0,0045 Mol) m-Phenylendiamin abgemessen und in den Harzkessel eingegeben. Ferner misst man in der

Trockenkammer 192 ml Hexamethylphosphoramid und 48 ml N-Methyl-2-pyrrolidon ab und rießt sie in den Kessel ein, der dann aus der Trockenkammer entnommen und wieder an den Rührermotor und die Stickstoffleitung angeschlossen wird. Wenn die Lösung der Diamine eintritt, wird der Kessel in einem Eisbad gekühlt.

In der Trockenkammer werden 0,914 g (0,0045 Mol) Isophthaloylchlorid und 23,863 g (0,0855 Mol) 4,4'-Dibenzoylchlorid abgewogen, vereinigt und auf einmal unter raschem Rühren zu der obigen Lösung hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird unter Kühlen 18 Std. gerührt. Man vereinigt das viscoese Gel dann mit Wasser, rührt auf einem Mischer und filtriert die Ausfällung ab, die unter Rühren in einem Mischer und Filtrieren dreimal mit Wasser und einmal mit Alkohol gewaschen wird. Das Produkt wird in einem Vakuumofen unter leichtem Entweichenlassen von unter Druck stehendem Stickstoff 16 Std. bei 80° C getrocknet. Ausbeute 100 %; $\eta_{inh} = 2,79$.

Herstellung der Masse: Man vereinigt in einer mit einem Rührer versehenen Schleuderflasche 28,41 g des obigen Polymeren und 161,0 g 100,72%ige Schwefelsäure (3,2 % freies SO₂) und rührt die Mischung bei etwa 25° C, bis eine glatte, anisotrope Masse (mit einem Mischpolymergehalt von 15 Gew.%) vorliegt. Der DDA-Wert einer 15gew.%igen Masse in 100,81%iger Schwefelsäure beträgt 95,4.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die obige, anisotrope Masse wird in eine Zelle aus rostfreiem Stahl der Bauart Carpenter 20 eingegeben und durch eine Spinndüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in 10gew.%ige Schwefelsäure von etwa 19,5° C ausgestossen. Die koagulierten Fäden laufen über eine Führung auf eine in Wasser getauchte Aufwickelspule, wobei ihre Geschwindigkeit 11,4 m/Min. beträgt, und die so erhaltenen Fäden werden in Wasser (25° C) unter Wasserwechsel getränkt, bis das Wasser nicht mehr sauer ist. Die mit Wasser ausgelaugten, luftgetrockneten (21° C, 65 % relative Feuchte) Fäden zeigen eine geringe Kristallinität bei einem Orientierungswinkel von 27° C. T/E/M₁/den der Fäden (Eigenschaft) 5,6/5,3/297/8,98.

Wärmebehandlung der Faser: Trockne Fäden und nasse Fäden (die noch keine Trocknung erfahren haben) werden mit 7,62 m/Min. durch das

Q-1031

eine Temperatur von 600° C aufweisende Rohr der Vorrichtung A geführt. Die nasse Faser, die auf das 1,04fache verstreckt wird, zeigt eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 9°.

T/E/M₁/den der Fäden (Eigenzustand) 12,3/1,6/837/7,997. Die Trockenfaser, die auf das 1,04fache verstreckt wird, zeigt eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 9°. T/E/M₁/den der Fäden (Eigenzustand) 12,8/1,8/817/7,95.

Beispiel 22

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung 1. eines regellosen Mischpolyamides mit wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe -NH--NH-, -NH--NH-, -CO--CO- und -CO--CO- (relatives Molverhältnis 9 : 1 : 9 : 1), 2. einer anisotropen Oleummasse des Mischpolyamides und 3. von Fasern aus dem Mischpolyamid.

Polymerherstellung: Die Apparatur und Arbeitsweise entsprechen dem Beispiel 21 mit folgenden Abänderungen:

Die Zwischenstoffe sind p-Phenylendiamin (8,760 g, 0,081 Mol), m-Phenylendiamin (0,973 g, 0,009 Mol), Hexamethylphosphoramid (192 ml), N-Methyl-2-pyrrolidon (48 ml), Terephthaloylchlorid (1,827 g, 0,009 Mol) und 4,4'-Dibenzoylchlorid (22,609 g, 0,081 Mol).

Die Polymerisationsmischung wird 2 Std. gerührt und in einem Eisbad gekühlt. Das Polymeresystem bildet allmählich ein viscoses Gel, das sich nicht rühren lässt. Dieses Gut wird 16 Std. stengelassen.

Das Produkt wird im Vakuumofen unter leichtem Entweichenlassen von unter Druck stehendem Stickstoff 16 Std. bei 90° C getrocknet. Ausbeute 100 %; $\eta_{inh} = 2,26$.

Herstellung der Masse: In einer mit einem Rührer versehenen Schlenkflasche werden 27,864 g des obigen Polymeren und 157,90 g 100,72%ige Schwefelsäure (3,2 % freies SO₃) vereinigt. Durch 8stündiges Rühren dieser Mischung bei etwa 25° C wird eine anisotrope Masse mit einem Mischpolymergehalt von 15 Gew.% erhalten. Der DDA-Wert einer 15gew.%igen Masse in 100,81%iger Schwefelsäure beträgt 52,3.

- 68 -

909887/1693

BAD ORIGINAL

Faserherstellung durch Nassspinnen: Man gibt die obige anisotrope Masse mit etwa 25° C in eine Spinnzelle der Bauart Carpenter 20 und stößt sie durch eine Spinndüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in 10gew.%ige Schwefelsäure von 23° C aus, führt die Fäden über eine Führung mit 14 m/Min. auf eine Aufwickelspule (über die Wasser tropft), und tränkt die ersponnenen Fäden in Wasser (25° C) unter Wechseln desselben, bis das Wasser nicht mehr sauer ist. Die mit Wasser ausgelaugten, luftgetrockneten (21° C, 65 % relative Feuchte) Fäden zeigen Kristallinitätsspuren bei einem Orientierungswinkel von etwa 36°. T/E/M₁/den der Fäden (im Eigenzustand) 5,8/7,2/236/12,00.

Wärmebehandlung der Faser: Die in der obigen Weise erhaltenen, trocknen Fäden werden mit 7,62 m/Min. durch das eine Temperatur von 600° C aufweisende Rohr der Vorrichtung A geführt. Die auf das 1,04fache verstreckte Faser zeigt eine mittlere Kristallinität und hat einen Orientierungswinkel von 14°. T/E/M₁/den der Fäden (im Eigenzustand) 10,3/2,2/596/8,85.

Beispiel 23

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von 1. 75/25-Mischpoly-(p-phenylen-p,p'-biphenyldicarboxamid/terephthalamid), 2. einer anisotropen Oleummasse desselben und 3. von Fasern desselben.

Polymerherstellung: Ein mit einem Rührer aus rostfreiem Stahl der Schneebesen-Bauart, einem Stickstoffeinlassrohr und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteter 1-l-Harzherstellungskessel wird mit der Flamme eines Bunsenbrenners behandelt und gleichzeitig mit Stickstoff gespült, dann verschlossen und in eine Trockenkammer gegeben. In der Trockenkammer werden 8,652 g (0,08 Mol) p-Phenylen-diamin ausgewogen, die man in den Harzkessel gibt. Ferner werden in der Trockenkammer 171 ml Hexamethylphosphoramid und 43 ml N-Methyl-2-pyrrolidon abgemessen. Der Kessel wird dann wieder an den Rührermotor und die Stickstoffleitung angeschlossen. Wenn die Lösung des Diamins eingetreten ist, wird der Kessel in einem Eisbad gekühlt.

In der Trockenkammer werden 16,7473 g (0,06 Mol) 4,4'-Dibenzoylchlorid und 4,0604 g (0,02 Mol) Terephthaloylchlorid (beide fein gemahlen) ausgewogen, vereinigt und auf einmal unter raschem Rühren zu der Diaminlösung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 Std. gerührt und mit einem Eisbad gekühlt, wobei sie zu einem viscosen Gel erstarrt, das man 16 Std. bei 25° C rührt, mit Wasser vereinigt und auf einem Mischer rührt, worauf die anfallende Ausfällung abfiltriert wird. Das Produkt wird unter Rühren in einem Mischer und dann Filtrieren dreimal mit Wasser und einmal mit Alkohol gewaschen und dann in einem Vakuumofen unter leichtem Entweichenlassen von unter Druck stehendem Stickstoff 16 Std. bei 80° C getrocknet. Ausbeute 100 %; $\eta_{inh} = 4,17, 4,13$.

Herstellung der Masse: Man vereinigt in einer mit einem Rührer versehenen Schleuderflasche 169,3 g 100,70%ige Schwefelsäure (3,1 % freies SO₃) und 22,0 g des obigen Polymeren und rührt diese Mischung bei etwa 25° C, bis eine glatte, anisotrope Masse (Polymergehalt 11,5 Gew.%) vorliegt. Der DDA-Wert einer 11,5gew.igen Masse in 100,81%iger Schwefelsäure beträgt 97,2.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die obige anisotrope Lösung wird in eine Spinnzelle aus rostfreiem Stahl der Bauart Carpenter 20 gegeben und durch eine Spinndüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in 10gew.ige Schwefelsäure von 25° C gesponnen. Die Fäden werden mit 20,4 m/Min. über eine Führung und zu einer Aufwickelpule geführt. Die so ersponnenen Fäden werden in Wasser (25° C) unter Wechseln desselben getränkt, bis das Wasser nicht mehr sauer ist. Die mit Wasser ausgelaugten, luftgetrockneten (21° C, 65 % relative Feuchte) Fäden zeigen Kristallinitätsspuren bei einem Orientierungswinkel von 31°. T/E/M₁/den der Fäden (im Eigenzustand) 7,8/6,6/239/10,10.

Wärmebehandlung der Faser: Die nassen Fäden (die noch keine Trocknung erfahren haben) werden mit 7,62 m/Min. durch das in der Mitte eine Temperatur von 600° C aufweisende Rohr der Vorrichtung A geführt. Die auf das 1,07fache verstreckten, nassen Fäden zeigen eine hohe Kristallinität bei einem Orientierungswinkel von 11°. T/E/M₁/den der Fäden (im Eigenzustand) 17,5/2,2/744/7,57.

Q-1031

71

Beispiel 24

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von 1. 55/45-Mischpoly-(p-phenylen-p,p'-biphenyldicarboxamid/terephthalamid), 2. einer anisotropen Oleummasse desselben und 3. von Fasern aus demselben.

Polymerherstellung: Die Apparatur und Arbeitsweise entsprechen dem Beispiel 23 mit folgenden Abänderungen:

Es wird ein Harzherstellungskessel von 500 ml Fassungsvermögen eingesetzt.

Die Zwischenstoffe sind p-Phenylendiamin (9,733 g, 0,09 Mol), Hexamethylphosphoramid (192 ml), N-Methyl-2-pyrrolidon (48 ml), 4,4'-Dibenzoylchlorid (13,817 g, 0,0495 Mol) und Terephthaloylchlorid (8,223 g, 0,0405 Mol).

Das polymere Gel wird 16 Std. unter Kühlen in Leitungswasser gerührt.

Ausbeute 100 %; $\eta_{inh} = 6,39, 6,54$.

Herstellung der Masse: Man vereinigt 24,80 g des obigen Polymeren in einer mit einem Rührer versehenen Schleuderflasche mit 223,2 g 100,70%iger Schwefelsäure und rührt die Mischung bei etwa 25° C bis zum Vorliegen einer anisotropen Masse (Mischpolyamidgehalt 10 Gew.-%). Der DDA-Wert einer 10,0gew.-%igen Masse in 100,81%iger Schwefelsäure beträgt 100.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die obige anisotrope Masse wird mit etwa 25° C in die Zelle aus rostfreiem Stahl der Bauart Carpenter 20 gegeben und durch eine Spinndüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in 10gew.-%ige Schwefelsäure von 29° C ausgestossen. Die Fäden laufen mit 30,5 m/Min. über eine Führung auf eine Aufwickelwalze. Die so ersponnenen Fäden werden in Wasser (25° C) unter Wechseln desselben getränkt, bis das Wasser nicht mehr sauer ist. Die mit Wasser ausgelaugten, luftgetrockneten (21° C, 65 % relative Feuchte) Fäden zeigen keine Kristallinität und haben einen Orientierungswinkel von etwa 40°. T/E/N₁/den der Fäden (Eigerzustand) 9,7/8,7/256/3,42.

- 71 -

909887/1693

BAD ORIGINAL

Wärmebehandlung der Faser: Die obige, getrocknete Faser wird mit 7,62 m/Min. in das in der Mitte eine Temperatur von 600° C aufweisende Rohr der Vorrichtung A geführt.

Die auf das 1,07fache verstreckte Faser zeigt eine geringe Kristallinität bei einem Orientierungswinkel von 18°. T/E/M₁/den der Fäden (Eigenzustand) 22,5/3,2/668/2,77.

Beispiel 25

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung eines regellosen Mischpolyamides mit wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe -NH--CO-, -NH--NH- und -CO---CO- (relatives Molverhältnis 1 : 3 : 3), 2. einer anisotropen Oleummase des Mischpolyamides und 3. von Fasern aus dem Mischpolyamid.

Polymerherstellung: Ein mit einem Rührer aus rostfreiem Stahl der Schneebesen-Bauart, einem Stickstoffeinlassrohr und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteter 500-ml-Harzherstellungskessel wird mit der Flamme eines Bunsenbrenners behandelt und gleichzeitig mit Stickstoff gespült, verschlossen und in eine Trockenkammer gegeben. In der Trockenkammer werden 7,300 g (0,0675 Mol) p-Phenylen-diamin abgemessen und in den Kessel gegeben. Weiter misst man in der Trockenkammer 192 ml Hexamethylphosphoramid und 48 ml N-Methyl-2-pyrrolidon ab und gießt sie in den Kessel ein. Der Kessel wird dann aus der Trockenkammer entnommen und wieder an den Rührer und die Stickstoffleitung angeschlossen. Wenn die Lösung des Diamins eingetreten ist, wird der Kessel in einem Eisbad gekühlt.

In der Trockenkammer werden 4,321 g (0,0225 Mol) p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid und 18,841 g (0,0675 Mol) 4,4'-Dibenzoylchlorid abgemessen, vereinigt und auf einmal unter raschem Rühren zu der Diaminlösung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 Std. gerührt und in einem Eisbad gekühlt und dann 16 Std. bei etwa 25° C gerührt. Das Gel wird mit Wasser vereinigt, auf einem Mischer gerührt und die Ausfällung abfiltriert. Unter Rühren auf einem Mischer und Filtrieren wird die Ausfällung dreimal mit Wasser und einmal mit Alkohol gewaschen. Das Produkt wird in einem Vakuumofen

W-1031

unter leichtem Entweichenlassen von unter Druck stehendem Stickstoff 16 Std. bei 80° C getrocknet. Ausbeute 100 %; $\eta_{inh} = 4,92, 4,81$.

Herstellung der Masse: Man vereinigt in einer mit einem Rührer versehenen Schleuderflasche 177 g 100,70%ige Schwefelsäure und 23,0 g des obigen Polymeren und rührt die Mischung bei 25° C, bis eine glatte, anisotrope Masse (Mischpolymergehalt 11,5 Gew.%) vorliegt. Der DDA-Wert einer 11,5gew.%igen Masse in 100,81%iger Schwefelsäure beträgt 95,4.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die obige, anisotrope Masse wird mit 25° C in eine Spinnzelle aus rostfreiem Stahl der Bauart Carpenter 20 eingegeben und durch eine Spinndüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in 10gew.%ige Schwefelsäure von 23° C ausgestossen. Die Fäden werden mit 22 m/Min. aufgewickelt. Die so erhaltenen Fäden werden in Wasser (25° C) unter Wechseln desselben getränkt, bis das Wasser nicht mehr sauer ist. Die mit Wasser ausgelaugten, luftgetrockneten (21° C, 65 % relative Feuchte) Fäden zeigen Kristallinitätsspuren bei einem Orientierungswinkel von 32°. T/E/M₁/den der Fäden (abgekocht) 8,3/7,1/183/4,86.

Wärmebehandlung der Faser: Die obigen, getrockneten Fäden werden mit 7,62 m/Min. durch das in der Mitte auf 600° C aufgeheizte Rohr der Vorrichtung A geführt. Die auf das 1,14fache verstreckten Fäden zeigen eine hohe Kristallinität und haben einen Orientierungswinkel von 12°. T/E/M₁/den der Fäden (Eigenzustand) 17,9/2,1/858/4,58.

Beispiel 26

Dieses Beispiel entspricht dem Beispiel 25 mit dem Unterschied, dass die genannten wiederkehrenden Einheiten des Mischpolyamides im Molverhältnis von 2 : 3 : 3 vorliegen.

Polymerherstellung: Die Apparatur und Arbeitsweise entsprechen dem Beispiel 25 mit folgenden Abänderungen:

Die Zwischenstoffe sind p-Phenylendiamin (6,489 g, 0,06 Mol), Hexamethylphosphoramid (214 ml), N-Methyl-2-pyrrolidon (53 ml),

p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid (7,682 g, 0,04 Mol) und 4,4'-Dibenzoylchlorid (16,747 g, 0,06 Mol).

Das Polymere verbleibt während der gesamten Reaktionszeit in Lösung. Aus dem Polymeren wird direkt eine Folie nassgegossen. Die Folie ist gelb, durchsichtig, flexibel und zäh.

Polymerausbeute 100 %; $\eta_{inh} = 4,80, 4,88$.

Herstellung der Masse: Man vereinigt in einer mit einem Rührer versehenen Schlenkerflasche 182,0 g 100,70%ige Schwefelsäure und 22,5 g des obigen Polymeren und rührt diese Mischung bei 25° C, bis eine glatte, anisotrope Masse vorliegt (Mischpolymergehalt 11 Gew.-%). Der DDA-Wert einer 11,0%igen Masse in 100,81%iger Schwefelsäure beträgt 100.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die obige, anisotrope Masse wird mit 25° C in eine Spinnzelle aus rostfreiem Stahl der Bauart Carpenter 20 eingegeben und durch eine Spinndüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in 10 Gew.-%ige Schwefelsäure von 27° C ausgestossen. Die koagulierten Fäden werden mit 19,8 m/Min. auf eine in Wasser tauchende Spule aufgewickelt. Die so erhaltenen Fäden werden in Wasser (25° C) unter Wechseln desselben getränkt, bis das Wasser nicht mehr sauer ist. Die mit Wasser ausgelagten, luftgetrockneten (21° C, 65 % relative Feuchte) Fäden zeigen Kristallinitätsspuren bei einer Orientierung von etwa 60°. $T/E/M_1/den$ der Fäden (abgekocht) 8,5/9,6/194/6,31.

Wärmebehandlung der Faser: Die nassen Fäden von der obigen Herstellung (die noch keinerlei Trocknung erfahren haben) werden mit 7,62 m/Min. durch das in der Mitte auf 600° C aufgeheizte Rohr der Vorrichtung A geführt. Diese auf das 1,08fache verstreckten Fäden zeigen eine hohe Kristallinität bei einem Orientierungswinkel von 9° und haben ein $T/E/M_1/den$ (im Eigenzustand) von 12,7/2,0/622/4,43. Der gleichen Wärmebehandlung unterworfen, aber auf ein Verhältnis von 1,09 verstreckte Trockenfäden zeigen eine hohe Kristallinität bei einem Orientierungswinkel von 12°. Die Fäden haben ein $T/E/M_1/den$ (im Eigenzustand) von 14,3/2,4/645/5,46.

Beispiel 27

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von 1. Poly-(p-phenylen-p,p'-biphenyldicarboxamid), 2. einer anisotropen Oleummasse desselben und 3. von Fasern aus demselben.

Polymerherstellung: Ein mit einem Rührer aus rostfreiem Stahl der Schneebesen-Bauart, einem Stickstoffeinlassrohr und einem Calciumchlorid-Trockenrohr ausgestatteter 500-ml-Harzherstellungskessel wird mit der Flamme eines Bunsenbrenners behandelt und gleichzeitig mit Stickstoff gespült, verschlossen und in eine Trockenkammer gegeben. In der Trockenkammer werden 6,488 g (0,06 Mol) p-Phenylendiamin abgemessen und in den Kessel gegeben. Ferner werden 128 ml Hexamethylphosphoramid und 32 ml N-Methyl-2-pyrrolidon in der Trockenkammer abgemessen und in den Kessel eingegossen. Der Kessel wird dann aus der Trockenkammer entnommen und wieder an den Rührermotor und die Stickstoffleitung angeschlossen. Wenn sich das Diamin gelöst hat, wird der Kessel in einem Eisbad gekühlt.

Die Diaminlösung wird unter raschem Rühren auf einmal mit 16,748 g (0,06 Mol) feingemahlensm 4,4'-Dibenzoylchlorid versetzt. Die erhaltene Mischung wird 1/2 Std. gerührt und in einem Eisbad gekühlt und weiter 16 Std. bei etwa 25° C gerührt. Das Gel wird mit Wasser vereinigt und auf einem Mischer gerührt, worauf man die Ausfällung abfiltriert und unter Rühren auf einem Mischer und Abfiltrieren dreimal mit Wasser und einmal mit Alkohol wäscht und nach der Alkoholwäsche über das Polymere Äther giesst und filtriert. Das Polymere wird in einem Vakuumofen unter leichtem Entweichenlassen von unter Druck stehendem Stickstoff 16 Std. bei 80° C getrocknet. Ausbeute 100 %; $\eta_{inh} = 2,28$.

Ein zweiter, ähnlicher Ansatz hat eine Ausbeute von 100 % und ein $\eta_{inh} = 2,00$ ergeben.

Herstellung der Masse: Man vereinigt in einer mit einem Rührer versehenen Schleuderflasche ungefähr gleiche Mengen (insgesamt 37,08 g) der obigen beiden Polymeren und 303 g 100,25%ige Schwefelsäure und rührt unter Kühlen in einem Eisbad die Mischung, bis eine glatte, anisotrope Masse vorliegt (Mischpolyamidgehalt 10,9 Gew.-%).

90988771693

- 75 -

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die obige, anisotrope Masse wird mit 25° C in eine Zelle aus rostfreiem Stahl der Bauart Carpenter 20 gegeben und durch eine Spinddüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in 16,4gew.%ige Schwefelsäure von 19° C ausgestossen. Die Fäden werden mit 16,8 m/Min. auf einer in Wasser tauchenden Spule aufgewickelt. Die mit Wasser ausgelaugten, luftgetrockneten (21° C, 65 % relative Feuchte) Fäden zeigen eine geringe Kristallinität bei einem Orientierungswinkel von 37°. T/E/M₁/den der Fäden (abgekocht) 2,2/3,5/120/6,92.

Wärmebehandlung der Faser: Die obigen, getrockneten Fäden werden mit 7,6 m/Min. durch das in der Mitte eine Temperatur von 600° C aufweisende Rohr der Vorrichtung A geführt. Die auf das 1,05fache verstreckten Fäden zeigen eine mittlere Kristallinität bei einem Orientierungswinkel von 16°. T/E/M₁/den der Fäden (abgekocht) 3,2/0,8/293/6,46.

DDA-Bestimmung: Eine Probe Poly-(p-phenylen-p,p'-biphenyldicarboxamid) mit einem $\eta_{inh} = 1,86$ (erhalten ähnlich wie oben) wird zur Bildung anisotroper Massen mit einem Polymergehalt von 10 bzw. 15 Gew.% in 100,8%iger Schwefelsäure gelöst. Diese Massen ergeben DDA-Werte von 30,4 bzw. 100.

Beispiel 28

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von 1. Poly-(p,p'-phenylenbenzamid), 2. einer anisotropen Masse desselben und 3. von Fasern aus demselben, wobei weiter auch die Herstellung von Zwischenverbindungen gezeigt ist.

Herstellung von 4-(4'-Thionylaminophenyl)-benzoylchlorid: Eine Lösung von 48 g 4-(4'-Aminophenyl)-benzoesäure und 3 Tropfen N,N-Dimethylformamid in 300 ml Thionylchlorid wird 1 1/2 Std. auf einem Wasserdampfbad rückflussbehandelt. Überschüssiges Thionylchlorid wird bei vermindertem Druck entfernt. Man gibt in den Kolben 50 ml Toluol ein und engt die Suspension bei vermindertem Druck ein und wiederholt diese Stufe mit 100 ml Toluol. Durch Zusatz von ungefähr 100 ml Toluol zum Kolben wird der gelbe Feststoff suspendiert, den man auf einem Sinterglas-Trichter unter Stickstoff

abfiltriert, mit Toluol oder Petroläther (30 bis 60°) wäscht und dann in einem Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid und Paraffinspänen trocknet. Das 4-(4'-Thionylaminophenyl)-benzoylchlorid schmilzt bei 145 bis 146,5° C.

Herstellung von 4-(4'-Aminophenyl)-benzoylchloridhydrochlorid: Man suspendiert in einem flammenbehandelten Dreihals-Rundkolben, der mit einem mechanischen Rührer und einem Gaseinlass- und -auslassrohr versehen ist, 24 g 4-(4'-Thionylaminophenyl)-benzoylchlorid in 500 ml Methylenchlorid, sättigt die Mischung 2 Std. mit Chlorwasserstoff, nutsch den Feststoff auf einem Sinterglas-Trichter und wäscht mit 100 ml Methylenchlorid unter Stickstoff. Der anfallende Feststoff wird in 250 ml wasserfreiem Äther suspendiert und mittels eines Magnetrührers 1 Std. gerührt, hierauf unter Stickstoff abfiltriert und dann 2 Tage im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Ausbeute an 4-(4'-Aminophenyl)-benzoylchloridhydrochlorid beträgt 88 %.

Polymerherstellung: Ein mit einem Rührer der Schneebesen-Bauart, einem Stickstoff-Einlassrohr und einem Calciumchlorid-Trockenrohr versehener 1-l-Harzherstellungskessel wird mit einem Brenner flammbehandelt und gleichzeitig mit Stickstoff gespült. In der Trockenkammer werden in einen geeichten Zylinder 210 ml Hexamethylphosphoramid (aus Calciumhydrid bei vermindertem Druck überdestilliert und über Molekularsieb aufbewahrt) und 210 ml N-Methylpyrrolidon-2 (aus Calciumhydrid bei vermindertem Druck überdestilliert und über Molekularsieb gelagert) einfiltriert, worauf man den Zylinder aus der Trockenkammer entnimmt und seinen Inhalt in den Harzkessel eingießt, der in einem Eis-Wasser-Bad gekühlt wird. In der Trockenkammer werden in einen Polyäthylen-Beutel 46,6 g (0,174 Mol) 4-(4'-Aminophenyl)-benzoylchloridhydrochlorid eingewogen, die man dann rasch unter mässigem Rühren in den Harzkessel überführt. Die anfallende Mischung wird 30 Min. gerührt, worauf man das Eis-Wasser-Bad entfernt, und weiter 2 Std. 15 Min. gerührt. Dann gibt man in den Harzkessel 12,9 g (0,175 Mol) Lithiumcarbonat ein, rührt die Mischung weitere 35 Min., vereinigt die polymere Masse nach Stehen übernacht mit Wasser und rührt auf einem Mischer unter Bildung eines feinen Pulvers. Das Polymere wird unter Rühren

Q-1031

48

auf dem Mischer und Filtrieren auf einem Sinterglas-Buchnertrichter dreimal mit Wasser und einmal mit Alkohol gewaschen, worauf man in einem Vakuumofen bei 60°C trocknet. Die Ausbeute an Poly-(p,p'-phenylenbenzamid) beträgt 96,4 %; $\eta_{\text{inh}} = 1,99$ (in 99,8%iger Schwefelsäure).

Herstellung der Masse: Man versetzt 46 g 99,83%ige Schwefelsäure in einer mit einem Rührer versehenen und in einem Eis-Wasser-Bad befindlichen Dreihals-Polymermassflasche mit 5 g des Polymeren und rührt die anfallende Mischung übernacht, wobei während dieser Zeit eine anisotrope Masse anfällt, die beim Rühren Opaleszenz zeigt und spinnfähig ist.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die in der obigen Weise erhaltene Spinnmasse wird in einen mit Fluorkohlenstoffharz ("Teflon" (R) TFE) ausgekleideten Zylinder aus rostfreiem Stahl eingegeben und die Einheit zur Entfernung von Luftblasen geschleudert. Dann wird die Polymermasse mittels einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze durch eine Platinspinndüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in ein Wasserbad von 20 bis 30°C ausgestossen; nach Durchlaufen einer Badstrecke von 61 cm werden die Fäden auf einer Spule mit etwa 7,93 m/Min. aufgewickelt. Die getrockneten (nicht abgekochten) Fäden zeigen ein T/E/M₁/den von 2,24/3,9/145,4/4,90.

Wärmebehandlung der Faser: Die in der obigen Weise erhaltenen Fäden werden durch das heisse Rohr von 81,3 cm Länge der Vorrichtung A geführt, wobei die Temperatur der Innenwand in der Mitte 600°C beträgt, wobei man die Fäden auf einen Faktor von 1,1 streckt und mit 7,62 m/Min. in das Rohr einführt. Die anfallende Faser zeigt eine hohe Kristallinität und hat einen Orientierungswinkel von 27° . T/E/M₁/den der (nicht abgekochten) Fäden 4,17/1,6/288,2/4,80.

Beispiel 29

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung 1. eines Mischpolymeren mit einem Gehalt an äquimolaren Mengen regellos wiederkehrender Einheiten von Poly-(p,p'-phenylenbenzamid) und Poly-(p-benzamid), 2. einer anisotropen Oleummasse desselben und 3. von Fasern aus demselben.

Polymerherstellung: Ein mit einem Rührer der Schneebesen-Bauart, einem Stickstoff-Einlassrohr und einem Calciumchlorid-Trockenrohr versehener 1-1-Harzherstellungskessel wird mit einem Brenner flammbehandelt und gleichzeitig mit Stickstoff gespült. In der Trockenkammer werden in einen Messzylinder jeweils 200 ml Hexamethylphosphoramid und N-Methylpyrrolidon-2 (jeweils aus Calciumhydrid bei vermindertem Druck überdestilliert und über Molekularsieb aufbewahrt) eingefiltriert, worauf man den Zylinder aus der Kammer entnimmt und seinen Inhalt in den Harzkessel eingiesst. In der Trockenkammer werden weiter 22,6 g (0,0843 Mol) 4-(4'-Aminophenyl)-benzoylchloridhydrochlorid und 17,04 g (0,0843 Mol) p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid (etwa 5 % inerte Lösungsmittelverunreinigung enthaltendes Monomeres) in einen Polyäthylen-Beutel eingewogen, worauf man die Feststoffe im Beutel mischt und dann rasch unter mässigem Rühren in den Harzkessel überführt. Innerhalb 2 Std. bildet der Kolbeninhalt eine "kautschukartige" Masse, die nach Stehenlassen über das Wochenende mit 12,55 g (0,17 Mol) Lithiumcarbonat in 100 ml N-Methylpyrrolidon-2 versetzt wird. Man rührt die Mischung 10 Min., lässt 4 Std. stehen, vereinigt die polymere Masse mit Wasser und rührt auf dem Mischer, wobei ziemlich faserige Teilchen anfallen. Das Polymere wird unter Rühren auf dem Mischer und Filtrieren auf einem Sinterglas-Buchnertrichter 5mal mit Wasser und 3mal mit Alkohol gewaschen und dann im Vakuumofen übernacht bei 60° C getrocknet. Die Ausbeute an Mischpolymerem beträgt 98,2 %; η_{inh} = 3,03 (in 99,5%iger Schwefelsäure).

Herstellung der Masse: Man gibt in eine mit einem Rührer versehene und in einem Eis-Wasser-Bad befindliche Dreihals-Polymermassenflasche 25 ml 100,7%ige Schwefelsäure, versetzt mit 6 g des Polymeren und rührt die anfallende Mischung übernacht, wobei während dieses Zeitraumes eine anisotrope Masse anfällt, die Rührropalenz zeigt.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die in der obigen Weise erhaltene Spinnmasse wird in einen mit Fluorkohlenstoffharz ("Teflon" TFE (R)) ausgekleideten Zylinder aus rostfreiem Stahl eingegeben und die Einheit zur Entfernung von Luftblasen geschleudert. Die Masse wird dann mittels einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze durch eine Platinspinndüse mit 20 Löchern von

909887/1693

- 79 -

BAD ORIGINAL

0,076 mm Durchmesser in ein Wasserbad von 20 bis 30° C ausgestossen. Nach Durchlaufen einer Strecke von 0,61 m in dem Wasser werden die Fäden auf einer nassen Spule mit etwa 7,93 m/Min. aufgewickelt und vor dem Trocknen etwa 4 Std. in frischem Wasser getränkt. T/E/M₁/den nicht abgekochter Fäden 4,6/7,3/188/2,66.

Wärmebehandlung der Faser: Die in der obigen Weise erhaltenen Fäden werden durch das 81,3 cm lange, heisse Rohr der Vorrichtung A geführt, dessen Innenwand in der Rohrmitte eine Temperatur von 450° C aufweist, wobei man die Fäden auf das 1,1fache streckt und mit 7,63 m/Min. in das Rohr einführt. Die anfallende Faser zeigt eine mittlere Kristallinität und hat einen Orientierungswinkel von 22°. T/E/M₁/den der nicht abgekochten Fäden 6,9/1,5/530/6,93.

Beispiel 30

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung 1. eines Mischpolymeren, das regellos wiederkehrende Einheiten von Poly-(p,p'-phenylenbenzamid) und Poly-(p-benzamid) aufweist, 2. einer anisotropen Masse desselben und 3. von Fasern aus demselben.

Polymerherstellung: Ein mit einem Rührer der Schneebesen-Bauart, einem Stickstoff-Einlassrohr und einem Calciumchlorid-Trockenrohr versehener 1-1-Harzherstellungskessel wird mit einem Brenner flammbehandelt und gleichzeitig mit Stickstoff gespült. In der Trockenkammer werden in einen Messzylinder 230 ml Hexamethylphosphoramid und 230 ml N-Methylpyrrolidon-2 einfiltriert, worauf man den Zylinder aus der Kammer entnimmt und seinen Inhalt in den in einem Eis-Wasser-Bad gekühlten Harzkessel eingiesst. In der Trockenkammer werden weiter in einen Polyäthylen-Beutel 15,7 g (0,0570 Mol) 4-(4'-Aminophenyl)-benzoylhydrochlorid (Monomeres mit einem Gehalt von etwa 2,5 % an einer inerten Lösungsmittelverunreinigung) und 34,9 g (0,01728 Mol) p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid (Monomeres mit einem Gehalt von etwa 5 % an inerner Lösungsmittelverunreinigung) eingewogen und die Feststoffe in dem Beutel vermischt und dann rasch unter mässigem Rühren in den Harzkessel übergeführt. Innerhalb einer Stunde bildet sich aus dem Kolbeninhalt eine "kautschukartige" Substanz. Man lässt diese polymere Substanz 4 Tage stehen und vereinigt sie dann mit Wasser und rührt auf einem

Mischer, wobei sich ziemlich faserige Teilchen bilden. Das Polymere wird unter Rühren auf dem Mischer und Filtrieren auf einem Sinterglas-Buchnertrichter dreimal mit Wasser und zweimal mit Alkohol gewaschen und dann im Vakuumofen bei 70° C getrocknet, auf einer Kugelmühle pulverisiert und schliesslich erneut bis zur Trockenheit in den Vakuumofen eingegeben. Polymerausbeute 91,5 %; $\eta_{inh} = 3,83$ (in 100,2%iger Schwefelsäure).

Herstellung der Masse: Man gibt in eine mit einem Rührer versehene und in einem Eis-Wasser-Bad befindliche Dreihals-Polymermasseflasche 45,0 g 99,8%ige Schwefelsäure, versetzt mit 5 g des Polymeren und rührt die Mischung übernacht, wobei eine anisotrope Masse anfällt, die Rührpaleszenz zeigt.

Faserherstellung durch Nassspinnen: Die in der obigen Weise erhaltene Spinnmasse wird in einen mit einem Fluorkohlenstoffharz ("Teflon" TFE (R)) ausgekleideten Zylinder aus rostfreiem Stahl eingegeben und zur Entfernung von Luftblasen geschleudert. Die Masse wird dann mittels einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze durch eine Platinspinndüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in ein Wasserbad von 20 bis 30° C ausgestossen. Nach Durchlaufen einer Strecke von 61 cm durch das Wasser werden die Fäden auf einer Spule mit etwa 9,19 m/Min. aufgewickelt, worauf man die Spule übernacht in Wasser tränkt und dann lufttrocknet. T/E/M₁/den nicht abgekochter Fäden 6,73/7,7/229/3,420.

Wärmebehandlung der Faser: Die in der obigen Weise erhaltenen Fäden werden durch das 81,3 cm lange, heisse Rohr der Vorrichtung A geführt, dessen Innenwand in der Rohrmitte eine Temperatur von 400° C aufweist, wobei man die Faser auf das 1,1fache streckt und mit 7,62 m/Min. in das Rohr einführt. Die anfallende Faser zeigt eine mittlere Kristallinität und hat einen Orientierungswinkel von 19° . T/E/M₁/den nicht abgekochter Fäden 11,84/2,6/541/2,70.

DDA-Bestimmung/Faserherstellung: Beim Auflösen des oben beschriebenen Polymeren ($\eta_{inh} = 3,83$) in 100,2%iger Schwefelsäure unter Bildung einer 11%igen Masse bildet sich ein anisotropes System mit einem DDA-Wert von 100. Eine 7%ige Masse der gleichen Stoffe ist isotrop und hat einen DDA-Wert von 0. Die 11%ige Masse wird

in der oben beschriebenen Weise versponnen; die ersponnen, gewaschen und getrockneten Fäden ergeben ein T/E/M₁/den von 6,58/9,1/183/2,85. T/E/M₁/den und Orientierungswinkel nach Wärmebehandlung bei 450° C (Vorrichtung A) 11,9/2,4/614/4,92.

Beispiele 31 bis 35

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung von 1. geordneten und halbgeordneten, p-orientierten aromatischen Polyamiden aus p,p'-Diaminobenzanilid, Terephthaloylchlorid (X) und p,p'-Benzoylchlorid (Y), 2. anisotrope Massen der Mischpolyamide und 3. hochfeste, einen hohen Modul aufweisende Fasern aus den Mischpolyamiden.

Mischpolymerherstellung: Die in der Tabelle IV genannten Mischpolymeren werden in identischer Weise unter Anwendung des der jeweiligen Zusammensetzung entsprechenden Verhältnisses der Disäurechloride hergestellt. Alle Apparaturglasteile werden mindestens 2 Std. in einem Ofen von 120° getrocknet. Die Wägungen und Messungen erfolgen in einer Trockenkammer, und die Reaktionen werden unter einem Stickstoffmantel durchgeführt.

Man löst das Diamin auf einem Mischer in einer eine Konzentration des schliesslichen Polymeren von 10 bis 13 % (bezogen auf das Gesamtgewicht) ergebenden Menge in einer Mischung von Hexamethylphosphoramid und N-Methylpyrrolidon-2 (Volumenverhältnis 2 : 1), setzt sehr rasch unter schnellstmöglichem Rühren eine äquivalente Menge Disäurechlorid hinzu, wobei das Polymere in einer Minute zu einem kautschukartigen Gel erstarrt, das nicht mehr gerührt werden kann und mindestens eine Stunde störungslos sich überlassen wird, isoliert nun das Polymere in Wasser, wäscht auf dem Mischer viermal mit Wasser und je einmal mit Aceton und Alkohol und trocknet übernacht unter Vakuum bei 100° C. Das Polymere kann weiter gereinigt werden, indem man es zuerst zur Zerkleinerung auf einem Mahlwerk behandelt und dann 1 Std. auf dem Wasserdampfbad mit Ameisensäure behandelt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wird das Polymere erneut getrocknet.

In dieser Weise werden die Polymeren 32 bis 35 von Tabelle IV

44

6-1031

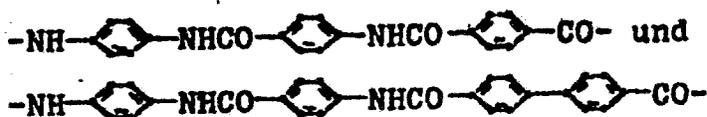
hergestellt. Das Polymere 31 wird in Hexamethylphosphoramid allein hergestellt, wenngleich auch in einem Mischlösungsmittel ähnliche Ergebnisse erzielt werden sollten.

Herstellung der Masse: Zur Bildung der Spinnmassen vereinigt man entsprechende Mengen an Polymerem und Lösungsmittel und rührt bei Raumtemperatur in einem geschlossenem System, bis eine anisotrope Masse vorliegt, die vor dem Nassspinnen geschleudert wird.

Nassspinnen: Das Nassspinnen wird mit einer motorgetriebenen Injektionsspritze durchgeführt, die mit einer starkflächigen Spinn-
düse mit 20 0,076-mm-Löchern versehen ist. Die Fäden werden in Wasser von Raumtemperatur koaguliert; die Eintauchlänge beträgt 60,0 bis 81,3 cm. Die Fäden werden mit der höchstmöglichen Geschwindigkeit (vergl. die Tabelle) aufgewickelt, während die Spule in einer Wasserwanne läuft. Die Faser wird dann 16 bis 24 Std. in destilliertem Wasser getränkt.

Wärmebehandlung der Faser: Die extrahierten, nassen Fäden werden unter Hindurchführung durch ein aufgeheiztes Rohr (Vorrichtung A) verstreckt und bzw. oder getempert, wobei die Zuführung mit 3,66 bis 7,62 m/Min. erfolgt. Die Streckverhältnisse, die Temperaturen und die Fadeneigenschaften sind in der Tabelle genannt.

Die Mischpolyamide, deren Fasern in der Tabelle IV beschrieben sind, werden von wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe



gebildet.

T a b e l l e IV

Tabelle IV

Mischpolymere von p,p'-Diaminobenzanilid
mit Terephthaloyl- und p,p'-Bibenzoylchloriden

Beispiel	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>	<u>35</u>
Mischpolymeres					
Verhältnis X/Y	1/0	0,75 /0,25	0,5 /0,5	0,25 /0,75	0/1
η_{inh}	3,6	4,5	3,7	5,9	2,4
Herstellung der Masse					
H ₂ SO ₄ , %	100,7	100,7	99,2	99,2	99,2
Polymeres, Gew. %	10	10	10	10	11
Aufwickelgeschwindigkeit beim Spinnen, m/Min.	8,7	12,5	13,8	12,8	13,1
Wärmebehandlung					
Streckgrad	1,16	1,08 1,00	1,07 1,01	1,07	1,08
Temperatur, °C	597	600 580	600 550	600	600
Fasereigenschaften im ersponnenen Zustand					
T	6,4	4,9	8,8	9,6	5,6
E	11	12	8	9,6	9
M _i	173	145	259	257	216
den	6,7	5,4	5,1	5,5	7,2
Kristallinität	gering	Spur	Spur	Spur	gering
Orientierungswinkel, Grad	36	~45	38	~45	35
wärmebehandelt					
T	10	14	13	18	13
E	1,2	2,4	2,1	2,5	2,4
M _i	827	622	554	800	707
Kristallinität	hoch	mittel	mittel	hoch	hoch

DDA-Bestimmung: Beim Vereinigen einer anderen Probe des Polymeren von Beispiel 35 mit 99,2%iger Schwefelsäure zu einer Masse mit einem Polymergehalt von 11 Gew. % ergibt die anfallende Masse einen DDA-Wert von 100.

Beispiel 36

Dieses Beispiel erläutert 1. die Herstellung eines regellosen, multikomponentigen, p-orientierten, aromatischen Mischpolyamides, 2. eine anisotrope Masse desselben und 3. hochfeste, einen hohen Modul aufweisende Fasern aus demselben.

Das Mischpolyamid wird von äquimolaren Mengen regelloser wiederkehrender Einheiten der folgenden Strukturformeln gebildet:



Herstellung des Polymeren: In der Trockenkammer wird eine Lösung von 4,55 g (0,02 Mol) p,p'-Diaminobenzanilid und 2,16 g (0,02 Mol) p-Phenylendiamin in einer Mischung von 90 ml Hexamethylphosphoramid und 45 ml N-Methylpyrrolidon-2 hergestellt, in einen Mischbehälter überführt, unter Stickstoff gesetzt und rasch unter sehr raschem Rühren mit einer Mischung von 4,06 g (0,02 Mol) Terephthaloylchlorid und 5,58 g (0,02 Mol) Bibenzoylchlorid versetzt. Das System erstarrt in 2 Min. zu einem kautschukartigen Gel. Nach 2 1/2 Std. wird das Polymere in Wasser aufbereitet, auf dem Mischer dreimal mit Wasser und je einmal mit Aceton und Alkohol gewaschen und in einem Vakuumofen von 100° C getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ; inhärente Viscosität 5,4.

Herstellung der Masse: Aus dem obigen Polymeren wird eine anisotrope Masse erhalten, indem man bei Raumtemperatur 5,5 g des Polymeren, 45 g 100,7%ige Schwefelsäure und 5,0 g 20%ige, rauchende Schwefelsäure vereinigt. Das sich zu Anfang bildende, steife Gel geht beim sechstägigen Stehenlassen in eine fluide, aber viskose, anisotrope Masse über.

Spinnen und Eigenschaften im ersponnenen Zustand: Das Nassspinnen wird mit einer motorgetriebenen Injektionspritze durchgeführt, die mit einer starkflächigen Spindüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser versehen ist. Die Fäden werden in Wasser von Raumtemperatur koaguliert; die Eintauchlänge beträgt 71,3 cm. Man wickelt die Fäden mit 13,1 m/Min. auf, während die Spule in einer Wasserwanne läuft, und bräut die Fäden dann 16 Std. in destilliertem

Wasser. T/E/M₁/den der Fäden im ersponnenen Zustand 6,3/13,1/149/4,04. Das Fadengut ist amorph und hat einen Orientierungswinkel von ungefähr 45°.

Faserwärmebehandlung und -eigenschaften: Die in der obigen Weise erhaltenen, nassen Fäden werden unter Zuführung mit 3,81 m/Min. durch das eine Temperatur von 550° C aufweisende Rohr der Vorrichtung A geführt. T/E/M₁/den des verstreckten Fadengutes 12,4/2,3/629/67,8. Das Fadengut besitzt eine geringe Kristallinität bei geringer Vollkommenheit und hat einen Orientierungswinkel von 17°.

Die folgenden Beispiele 37 bis 39 erläutern die Herstellung von regellosen Misch(polyamid)harnstoffen, die von wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe -NH--NH-, -CO--CO- und -NH--NHCONH--NHCO- gebildet werden, sowie Massen und Fasern aus diesen regellosen Mischpolymeren. Dabei zeigt sich, dass die anisotropen Massen von Beispiel 37 und 38 festere Fasern (z. B. von höherer Festigkeit und höherem Modul) als die isotrope Masse von Beispiel 39 liefern. Dabei sind jeweils die relativen Verhältnisse der obenbeschriebenen, regellos wiederkehrenden Einheiten (in der obigen Reihenfolge) genannt.

Beispiel 37

Polymerherstellung: Ein 946-ml-Mischgefäß aus Glas wird durch Erhitzen seiner Innenfläche mit Heissluft von 150° C getrocknet, in einer Trockenkammer, d. h. einer auf wasserfreien Bedingungen gehaltenen Kammer auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, mit 180 ml Hexamethylphosphoramid (aus Calciumhydrid bei verminderten Druck überdestilliert und in der Trockenkammer über Molekularsieb aufbewahrt), 90 ml N-Methylpyrrolidon (aus Calciumhydrid bei vermindertem Druck überdestilliert und in der Trockenkammer über Molekularsieb aufbewahrt) und 7,5 g Lithiumchlorid (in Vakuumofen bei 200° C getrocknet und in der Trockenkammer aufbewahrt) beschickt, mit einem in Aluminiumfolie eingewickelten Kunststoffdeckel bedeckt und, aus der Trockenkammer entnommen worauf man in das Gefäß durch ein Loch in den Deckel und der Folie getrocknetes Stickstoffgas einführt. Die Mischung wird bei mässiger Geschwindigkeit gerührt, bis sich das gesamte Lithiumchlorid gelöst

909887/1693

hat, worauf man in der Trockenkammer 16,22 g (0,150 Mol) sublimiertes p-Phenylendiamin auswiegt und in den Mischbehälter ein gibt und die Mischung bei mässiger Geschwindigkeit rührt, bis sich das gesamte p-Phenylendiamin gelöst hat.

Man wägt in der Trockenkammer 2,40 g (0,015 Mol) p-Phenylendiisocyanat aus und gibt sie in das Mischgefäss, rührt die Mischung 12 Min. bei mässiger Geschwindigkeit, wiegt in der Trockenkammer 27,41 g (0,135 Mol) sublimiertes Terephthaloylchlorid aus und gibt dieses unter sehr raschem Rühren in die Lösung in dem Mischgefäss ein, wobei die Lösung innerhalb weniger als 10 Sek. nach dem Terephthaloylchlorid-Zusatz zu einer festen Substanz geliert, die man 5 Std. stehenlässt und dann zu Wasser in einem 3,79-l-Mischer hinzugibt und bei hoher Geschwindigkeit rührt. Das ausgefällte Polymere wird auf einem groben Sinterglas-Buchnertrichter abfiltriert und drei weitere Male mit Wasser und einmal mit Aceton gewaschen, wobei man das Polymere nach jeder Waschbehandlung filtriert. Das Polymere wird dann im Vakuumofen bei 80 bis 100° C getrocknet. Polymerausbeute 35,9 g (99 %); inhärente Viscosität 1,83; Verhältnis der Einheiten 9 : 9 : 1.

Herstellung der Masse: Ein mit einem Rührer aus rostfreiem Stahl der "Schneebezen"-Bauart versehener 500-ml-Harzkessel wird im Vakuumofen getrocknet und in einer Trockenkammer auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, worauf man in den Harzkessel 34 g Polymeres und 145 ml konzentrierte Schwefelsäure (100,54%ig, titrimetrisch bestimmt) eingibt, den Kessel aus der Kammer entnimmt und an einen luftgetriebenen Rührermotor anschliesst und die Mischung übernacht rührt, wobei die Temperatur mit einem Wasserbad von Raumtemperatur moderiert wird. Dabei bildet sich eine glatte, trübe Masse, die 13 Gew.% Polymeres enthält und bei Betrachtung als dünne Schicht zwischen gekreuzten Polarisatoren Licht depolarisiert.

Faserherstellung und Fasereigenschaften im ersponnenen Zustand: Die in der obigen Weise erhaltene Polymermasse wird in eine Spinnzelle aus rostfreiem Stahl eingegeben und bei einem Druck von 28,12 kg/cm² durch eine Platinspinndüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in ein Wasserbad von 10 bis 20° C ausgestossen. Die Fäden werden aus dem Wasserbad herausgeführt, und das Fadengut wird mit

einer Geschwindigkeit von 3,66 m/Min. aufgewickelt. Die das Fadengut enthaltenden Spulen werden übernacht in destilliertem Wasser stehengelassen und dann in Luft getrocknet. Die inhärente Viscosität des Polymeren in dem Fadengut beträgt 1,75, bestimmt in konzentrierter Schwefelsäure. Die Fasern haben eine geringe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von ungefähr 45° . T/E/M₁/den der Fäden im Durchschnitt 3,52/16,5/119,401.

Wärmebehandlung und Eigenschaften der Faser: Die Fäden werden zur Wärmebehandlung unter Zuführung mit 7,62 m/Min. durch das beheizte 81,3 x 0,794 cm Rohr der Vorrichtung A geführt, wobei die Rohrwand in der Mitte auf 599° C gehalten wird, das Fadengut 20 Fäden aufweist und die Fadenlänge beim Durchlaufen des Rohrs um 10 % erhöht wird. Das anfallende Fadengut hat eine hohe Kristallinität, einen Orientierungswinkel von 14° und ein T/E/M₁/den von durchschnittlich 8,41/1,5/581/3,47.

Beispiel 38

Polymerherstellung: Ein 946-ml-Mischgefäß aus Glas wird durch Erhitzen seiner Innenfläche mit Heissluft von 150° C getrocknet, in einer Trockenkammer, d. h. einer auf wasserfreien Bedingungen gehaltenen Kammer auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, mit 120 ml Hexamethylphosphoramid (aus Calciumhydrid bei vermindertem Druck überdestilliert und in der Trockenkammer über Molekularsieb aufbewahrt), 60 ml N-Methylpyrrolidon (aus Calciumhydrid bei vermindertem Druck überdestilliert und in der Trockenkammer über Molekularsieb aufbewahrt), 5,0 g Lithiumchlorid (im Vakuumofen bei 200° C getrocknet und in der Trockenkammer aufbewahrt) und 10,81 g (0,10 Mol) sublimiertem p-Phenylendiamin beschickt, mit einem in Aluminiumfolie eingewickelten Kunststoffdeckel bedeckt und aus der Trockenkammer entnommen, worauf man in das Gefäß durch ein Loch in dem Deckel und der Folie trocknes Stickstoffgas einführt. Die Mischung wird bei mässiger Geschwindigkeit gerührt, bis sich alle Feststoffe gelöst haben.

Man wägt in der Trockenkammer 0,80 g (0,005 Mol) p-Phenylendiisocyanat aus und gibt es in das Gefäß ein, rührt die Mischung 5 Min.

bei mässiger Geschwindigkeit, wägt in der Trockenkammer weiter 19,29 g (0,095 Mol) sublimiertes Terephthaloylchlorid aus und gibt dieses unter sehr raschem Rühren in die Lösung in dem Mischgefäss ein, die in etwa 15 Sek. zu einer steifen Substanz geliert, die man übernacht stehen lässt, dann in Wasser in einem 3,79-l-Mischer hinzugibt und bei hoher Geschwindigkeit rührt. Das Polymere wird auf einem groben Sinterglas-Buchnertrichter abfiltriert, auf dem Mischer drei weitere Male mit Wasser und einmal mit Aceton gewaschen und nach jeder Waschbehandlung abfiltriert, worauf man das Polymere in Vakuumofen bei 80 bis 100° C trocknet. Polymerausbeute 25,1 g (92 %); inhärente Viscosität 2,87; Verhältnis der Einheiten 95 : 95 : 5.

Herstellung der Masse: Ein mit einem Rührer aus Fluorkohlenstoffharz ("Teflon" (R) TFE) versehener 100-ml-Rundkolben wird im Vakuumofen getrocknet und in einer Trockenkammer auf Raumtemperatur abgekühlt. Man gibt in den Kolben 15 g des Polymeren und 65 ml konzentrierte Schwefelsäure (100,44%ig, titrimetrisch bestimmt) und rührt die Mischung unter Moderierung der Temperatur mittels eines Wasserbades von Raumtemperatur. Das Rühren gestaltet sich bald schwierig, worauf man weitere Säure (10 ml) zusetzt. Auch die Abkühlung mit einem Eis-Wasser-Bad unterstützt die Herstellung der Masse. Nach entsprechend langem Rühren geht die Mischung in eine glatte, trübe Masse über, die bei Beobachtung als dünne Schicht zwischen gekreuzten Polarisatoren eine Lichtdepolarisation zeigt.

Faserherstellung und Eigenschaften der Faser im ersponnenen Zustand: Die in der obigen Weise hergestellte Polymermasse wird in eine mit Fluorkohlenstoffharzauskleidung ("Teflon" (R) TFE) versehene, mechanisch angetriebene Injektionspritze aus rostfreiem Stahl eingegeben und durch eine Platinspindüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in ein Wasserbad von 10 bis 20° C ausgestossen. Die Fäden werden mit 3,2 m/Min. aus dem Wasserbad herausgeführt und aufgewickelt. Die die Faser enthaltenden Spulen werden übernacht in destilliertem Wasser stehengelassen und dann in Luft getrocknet. Das die Faser bildende Polymere hat eine inhärente Viscosität von 2,84. T/E/M₁/den der Fäden (21° C, 65 % relative Feuchte) durchschnittlich 5,55/10,7/181/5,00. Die Fäden haben

eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 45° .

Faserwärmebehandlung und -eigenschaften: Das Fadengut einer zweiten, in dem obigen Spinnversuch erhaltenen Spule (T/E/M₁/den der Fäden durchschnittlich 5,24/14,8/168/8,55) wird zur Wärmebehandlung durch ein beheiztes 81,3 x 0,794 cm Rohr (Vorrichtung A) geführt, dessen Wand in der Mitte auf 599° C gehalten wird, wobei die Fäden mit 7,62 m/Min. zugeführt und beim Durchlaufen des Rohrs um 10 % verlängert werden. Die anfallende Faser ist hochkristallin und hat einen Orientierungswinkel von 11° sowie ein T/E/M₁/den von durchschnittlich 9,96/1,1/847/4,60.

Beispiel 39

Polymerherstellung: Ein 946-ml-Mischgefäß aus Glas wird durch Erhitzen der Innenfläche mit Heissluft von 150° C getrocknet und in einer Trockenkammer, d. h. einer auf wasserfreien Bedingungen gehaltenen Kammer auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Man gibt in das Gefäß 90 ml Hexamethylphosphoramid (aus Calciumhydrid bei vermindertem Druck überdestilliert und in der Trockenkammer über Molekularsieb aufbewahrt), 45 ml N-Methylpyrrolidon (aus Calciumhydrid bei vermindertem Druck überdestilliert und in der Trockenkammer über Molekularsieb aufbewahrt), 3,75 g Lithiumchlorid (in einem Vakuumofen bei 200° C getrocknet und in der Trockenkammer aufbewahrt) und 4,05 g (0,0375 Mol) sublimiertes p-Phenylendiamin ein, bedeckt das Gefäß mit einem in Aluminiumfolie eingewickelten Deckel und entnimmt das Gefäß aus der Kammer. In das Gefäß wird durch ein Loch im Deckel und in der Folie getrocknetes Stickstoffgas eingeführt. Die Mischung wird bei mässiger Geschwindigkeit gerührt, bis sich die Feststoffe gelöst haben.

Man wägt in der Trockenkammer 1,20 g (0,0075 Mol) p-Phenylendiisocyanat aus und gibt sie in das Mischgefäß ein, rührt die Mischung 5 Min. bei mässiger Geschwindigkeit, wägt weiter in der Trockenkammer 6,09 g (0,030 Mol) sublimiertes Terephthaloylchlorid aus und gibt es zu der Lösung in dem Gefäß unter sehr raschem Rühren hinzu, worauf die Lösung in 30 Sek. zu einer steifen Substanz geliert, lässt das Gel übernacht stehen und gibt es dann zu Wasser in einem 3,79-l-Mischer hinzu und rührt bei hoher Geschwindigkeit. Das

W-1051

ausgefällte Polymere wird auf einem groben Sinterglas-Buchnertrichter filtriert und dreimal mit Wasser und einmal mit Aceton gewaschen, wobei man das Polymere nach jeder Waschbehandlung abfiltriert, und nach der letzten Filtration im Vakuumofen bei 80 bis 100° C getrocknet. Polymerausbeute 9,2 g (100 %); inhärente Viskosität 2,82; Verhältnis der Einheiten 4 : 4 : 1.

Herstellung der Masse: Man gibt in einen mit einem Rührblatt aus Fluorkohlenstoffharz ("Teflon" (R) TFE) versehenen 100-ml-Rundkolben 5,0 g Polymeres und 35 ml Schwefelsäure (100,7%ig, titrimetrisch bestimmt) und rührt die Mischung, wobei die Temperatur mittels eines Wasserbades von Raumtemperatur moderiert wird. Das Polymere löst sich unter Bildung einer klaren, stark viscosen Lösung. Durch Zusatz weiterer 15 ml Säure wird nach dem Mischen eine klare, viscosa, spinnfähige Lösung erhalten. Diese Masse depolarisiert linear polarisiertes Licht nicht.

Faserherstellung und Fasereigenschaften im ersponnenen Zustand: Die in der obigen Weise erhaltene Polymermasse wird in eine mit einer Fluorkohlenstoffharz-Auskleidung ("Teflon" TFE (R)) versehene, mechanisch angetriebene Injektionspritze aus rostfreiem Stahl eingegeben und durch eine Platinspinndüse mit 20 Löchern von 0,076 mm Durchmesser in ein Wasserbad von 10 bis 20° C ausgestossen. Die Fäden werden mit 3,96 m/Min. aus dem Wasserbad herausgeführt und aufgewickelt, und die die Faser enthaltenden Spulen werden übernacht in destilliertem Wasser stehengelassen und dann in Luft getrocknet. Die Fasern zeigen Kristallinitätsspuren und haben einen Orientierungswinkel von 65° und ein T/E/M₁/den (21° C, 65 % relative Feuchte) von durchschnittlich 2,40/41,1/79/4,85.

Faser-Wärmebehandlung und -Eigenschaften: Die in der obigen Weise erhaltenen Fäden werden zur Wärmebehandlung unter Längung um 10 % durch ein beheiztes Rohr von 81,3 x 0,794 cm (Vorrichtung A) geführt, wobei man das Fadengut mit 7,6 m/Min. zuführt und die Rohrwand nahe der Längsmittle des Rohrs auf 554° C hält. Die anfallende Faser ist hochkristallin und hat einen Orientierungswinkel von 18° und ein T/E/M₁/den von durchschnittlich 3,93/1,3/300/4,34.

Die folgenden Beispiele 40 bis 48 erläutern die Herstellung von anisotropen wie auch isotropen Fluorwasserstoff-(HF)-Massen aus

Poly-(p-benzamid), Poly-(p-phenylenterephthalamid) und einem Mischpoly-((p-benzamid)/(p-phenylenterephthalamid)), wobei zu beobachten ist, dass die anisotropen HF-Massen festere Fasern im ersponnenen Zustand (z.B. mit einer höheren Festigkeit und einem höheren Modul) als vergleichbare isotrope Massen liefern).

Beispiel 40

Dieses Beispiel erläutert das Trockenspinnen einer anisotropen HF-Masse auf Grundlage von Poly-(p-benzamid).

Man gibt 20 g Poly-(p-benzamid) ($\eta_{inh} = 3,04$, erhalten in N,N-Dimethylacetamid mit Lithiumcarbonat als Säureakzeptor nach allgemeinen, hier beschriebenen Methoden) und 105 ml wasserfreien HF in eine Polyäthylflasche von 180 ml Fassungsvermögen mit Schraubkappe und rührt 2 bis 4 Std. mit einem Rührer aus Hastelloy, dessen Welle durch ein Loch in der Kappe geführt ist, wobei die Flasche von aussen mit einem Eis-Wasser-Bad gekühlt wird. Man giesst die anfallende, perlmuttartige, anisotrope Masse, die 16 Gew.% Polymeres enthält (eine entsprechende, 18%ige Masse erweist sich bei der Betrachtung zwischen gekreuzten Polarisatoren als doppelbrechend) und etwa die Viskosität von Glycerin hat, in eine von aussen gekühlte Zelle (etwa 10°C) aus Inconel und presst durch Druckausübung auf einen oberhalb der Lösung befindlichen Kolben durch eine Öffnung einer Platinspinndüse (Durchmesser 0,0152 cm, Länge 0,0076 cm) Fäden in einen einen Querschnitt von 15x15 cm aufweisenden Schacht aus "Lucite" (R) von 0,9 m Länge, der mit einem warmen, dem Fadenlauf entgegengesetzt gerichteten Stickstoffstrom auf etwa 70°C aufgeheizt ist, wobei ein Druck von etwa 1,8 kg/cm² zur Einwirkung gebracht wird und die Aufwicklung mit 140 m/Min. erfolgt. Die gesammelte Fadenspule wird 15 bis 30 Min. in Wasser abgekocht, worauf man Fadenproben nimmt und vor der Prüfung trocknet. Die trockene Faser ergibt ein T/E/M₁/den von 4,7/2,6/276/3,2 und zeigt eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 23°. Nach aufeinanderfolgenden Behandlungen von 1 bis 2 Sek. Dauer unter Überleiten über einen heissen Stab (straff, 350 °C, Luftatmosphäre, Streckung auf das 1,008fache) und Hindurchführen durch ein beheiztes Rohr von 540 °C (Vorrichtung A, keine Streckung) beträgt

- Neue Beschreibungsseite 92 -

909887/1693

BAD ORIGINAL

T/E/M₁ 5,6/1,7/396, und die Faser ist hochkristallin und hat einen Orientierungswinkel von 25°.

Beispiel 41

Dieses Beispiel erläutert das Trockenspinnen einer isotropen HF-Masse auf Grundlage von Poly-(p-benzamid).

Man vereinigt 15 g Poly-(p-benzamid) ($\eta_{inh} = 2,8$, erhalten nach hier beschriebenen, allgemeinen Methoden) wie in Beispiel 40 mit 90 ml wasserfreiem HF zu einer viscosen, isotropen Masse mit einem Polyamidgehalt von 14 Gew.% und stößt diese Masse aus der in Beispiel 40 beschriebenen Spinnzelle bei einem Druck auf dem Kolben von 5,5 kg/cm² und einer Aufwickelgeschwindigkeit von 53 m/Min. aus. Die Faser zeigt nach gründlicher Extraktion in Wasser und Trocknen ein T/E/M₁ von 2,1/27/73 und eine geringe Kristallinität und einen Röntgen-Orientierungswinkel von 50°. Diese Faser wird nacheinander durch ein in der Mitte auf 300° C aufgeheiztes Rohr (Vorrichtung A; Streckung auf das 1,3fache, Kontaktzeit etwa 2 Sek.) und ein ähnliches, auf 535° C aufgeheiztes Rohr (Streckung auf das 1,05fache, Kontaktzeit 2 Sek.) geführt und hat hierauf ein T/E/M₁ von 4,6/2,3/283, eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 33°.

Beispiel 42

Dieses Beispiel erläutert das Trockenspinnen einer isotropen HF-Masse auf Grundlage von Poly-(p-phenylterephthalamid).

Man vereinigt 10 g Poly-(p-phenylterephthalamid) ($\eta_{inh} = 3,6$, erhalten nach hier beschriebenen, allgemeinen Methoden) wie in Beispiel 40 mit 85 bis 90 ml wasserfreiem HF, bildet durch tropfenweisen Zusatz von 0,9 g Methylenchlorid eine viscosen, isotrope, klare Masse, die 10 Gew.% Polyamid enthält, und stößt diese aus der in Beispiel 40 beschriebenen Zelle bei einem Druck auf dem Kolben von 3,5 bis 4,2 kg/cm² und einer geringen Fadenaufwickelgeschwindigkeit von etwa 6,9 m/Min. aus, wobei eine Platinspinn-düse von 0,018 cm Durchmesser und 0,015 cm Länge Anwendung findet. Die Faser wird nach der Sammlung in Wasser abgekocht und getrocknet.

909887/1693

- 93 -

BAD ORIGINAL

Q-1031

worauf $T/E/M_1$ 3,4/55/79 beträgt. Nach Streckung mit 3,7 m/Min. durch ein in seinem 5-cm-Mittelteil auf 535° C aufgeheiztes Rohr (Vorrichtung A) auf das 2,0fache ergibt die Faser ein $T/E/M_1$ von 11/1,8/698, eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 13° , während die Faser im ersponnenen Zustand nur eine geringe Kristallinität und nur eine Spur von Orientierung zeigt.

Beispiel 43

Dieses Beispiel erläutert das Nassspinnen einer isotropen HF-Masse auf Grundlage von Poly-(p-phenylterephthalamid).

Man vereinigt 10 g Poly-(p-phenylterephthalamid) ($\eta_{inh} = 3,6$, erhalten nach den hier beschriebenen, allgemeinen Methoden, jedoch aus einer anderen Probe als in Beispiel 42) wie in Beispiel 40 mit 120 ml wasserfreiem HF zu einer isotropen Masse mit einem Gehalt von 7,7 Gew. % an dem Polymeren, gibt diese Masse in die in Beispiel 40 beschriebene Zelle und stößt sie durch eine Nickelsieb-spinndüse aus, die über ein um 90° gebogenes Anschlussstück so an die Zelle angesetzt ist, dass die Masse horizontal und unter einem Winkel von 90° mit der Achse der Spinnzelle gesponnen wird, wobei die Spinndüse von einem Nickelsieb mit etwa 175 Rundlöchern von jeweils 0,025 mm Durchmesser gebildet wird. Die Fäden werden durch etwa 70 cm Wasserbad (auf 0 bis 4° C gekühlt) ausgestossen und darauf mit etwa 7,3 m/Min. aufgewickelt. Der Druck auf dem Zellenkolben beträgt 21 kg/cm^2 . Nach zweimaligem, aufeinanderfolgendem Abkochen in destilliertem Wasser von jeweils 15 Min. Dauer und Trocknen zeigt die Faser ein $T/E/M_1$ von 3,2/53/77. Nach Vorstrecken mit 15 m/Min. durch ein beheiztes Rohr (Vorrichtung D), dessen 5,08-cm-Mittelteil eine Temperatur von 705° C aufweist, auf das 1,6fache zeigt dieses Fadengut ein $T/E/M_1$ -den von 8,0/1,2/800/0,55, eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 13° .

Beispiel 44

Dieses Beispiel erläutert das Nassspinnen einer anisotropen HF-Masse auf Grundlage von Poly-(p-phenylterephthalamid).

Q-1031

Man vereinigt 28 g Poly-(p-Phenylterephthalamid) ($\eta_{inh} = 4,0$, erhalten nach den hier beschriebenen, allgemeinen Methoden) wie in Beispiel 40 mit 110 ml wasserfreiem HF zu einer anisotropen, perlmuttartigen Masse, die 20 Gew.% an dem Polymeren enthält, gibt diese Masse in die in Beispiel 40 beschriebene Zelle und stößt sie wie in Beispiel 43 durch eine 100-Loch-Spinndüse (Lochdurchmesser jeweils 0,063 mm) aus. Die Fäden werden auf einer Strecke von 210 cm durch ein Wasserbad (6°C) geführt und darauf mit 71 m/Min. aufgewickelt. Der Druck auf dem Zellenkolben beträgt 9,1 bis 9,6 kg/cm^2 . Nach Waschen übernacht in laufendem Wasser und Trocknen zeigen die Fäden ein T/E/M₁/den von 8,7/5,4/260/1,72; die Fäden zeigen eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 21° . Nach Strecken mit 15 m/Min. durch ein stickstoffgefülltes, beheiztes Rohr (Vorrichtung C), dessen 5-cm-Mittelteil eine Temperatur von 562°C aufweist, auf das 1,05fache ergibt die Faser ein T/E/M₁ von 17,1/2,2/817, eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 11° .

Beispiel 45

Dieses Beispiel erläutert das Nassspinnen einer anisotropen HF-Masse auf Grundlage von Poly-(p-benzamid).

Man vereinigt 28 g Poly-(p-benzamid) ($\eta_{inh} = 2,9$, erhalten nach den hier beschriebenen, allgemeinen Methoden) wie in Beispiel 40 mit 110 ml wasserfreiem HF unter Bildung einer anisotropen, perlmuttartigen Masse, gibt diese in die in Beispiel 40 beschriebene und wie in Beispiel 43 für das Nassspinnen abgeänderte Zelle und stößt sie durch eine 100-Loch-Spinndüse (Lochdurchmesser jeweils 0,063 mm) in ein Wasserbad (6°C) aus. Die Fäden werden auf einer Strecke von 210 cm durch das Bad geführt und mit 80,8 m/Min. aufgewickelt; der Druck auf dem Spinnzellenkolben beträgt 7,03 kg/cm^2 . Nach Waschen über das Wochenende in laufendem Wasser und Trocknen ergeben diese Fäden ein T/E/M₁ von 6,2/4,7/304, eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 20° . Dieses Fadengut wird dann in Wasser getaucht und mit 15 m/Min. durch ein in seinem 5,8-cm-Mittelteil auf 580°C aufgeheiztes Rohr (Vorrichtung C) auf das 1,06fache verstreckt, worauf die Faser ein T/E/M₁ von 14,2/2,4/802, eine hohe

909887/1693

- 95 -

BAD ORIGINAL

Q-1031

Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 11° ergibt.

Beispiel 46

Dieses Beispiel erläutert das Nassspinnen einer anisotropen HF-Masse auf Grundlage von Poly-(p-benzamid).

Man vereinigt 28 g Poly-(p-benzamid) ($\eta_{inh} = 3,7$, erhalten nach hier beschriebenen, allgemeinen Methoden) wie in Beispiel 40 mit 110 ml wasserfreiem HF unter Bildung einer anisotropen, perlmuttartigen Masse, die 20 Gew.% Polymeres enthält, gibt diese Lösung in die in Beispiel 40 beschriebene und wie in Beispiel 43 für das Nassspinnen abgeänderte Zelle, stösst die Masse wie in Beispiel 45 aus und wickelt die anfallende Faser mit 91,4 m/Min. auf, wobei der Druck auf dem Spinnzellenkolben etwa $9,7 \text{ kg/cm}^2$ beträgt. Nach Waschen übernacht in laufendem Wasser und Trocknen zeigen die Fäden ein T/E/M₁/den von 7,2/3,2/350/1,45, eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 27° . Die Fäden werden mit 15 m/Min. durch ein beheiztes Rohr (Vorrichtung C), dessen 5-cm-Mittelteil eine Temperatur von 560° C aufweist, auf das 1,03-fache verstrackt, worauf die Faser ein T/E/M₁ von 14,0/2,4/626, eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 17° ergibt.

Beispiel 47

Dieses Beispiel erläutert das Nassspinnen einer anisotropen HF-Masse auf Grundlage von Mischpoly-(90/10-(p-benzamid)/(p-phenylenterephthalamid)).

Man vereinigt 30,0 g des oben beschriebenen Mischpolyamides ($\eta_{inh} = 3,7$, erhalten nach hier beschriebenen, allgemeinen Methoden) mit 110 ml wasserfreiem HF unter Bildung einer anisotropen, perlmuttartigen Masse, die 21 Gew.% des Mischpolyamides enthält, und stösst diese Masse wie in Beispiel 43 aus (Kühlung des Wasserbades, das 0,05 Gew.% Detergent enthält, auf 2° C), wobei die ausgestossenen Fäden in einem Abstand von 8 cm von der Spinndüse an einen Sauschwänzchen abgeführt und unter 90° mit der Fadenlauf-richtung abgelenkt werden. Der Druck auf der Spinnzelle beträgt

Q-1031

6,75 kg/cm², und die Fäden werden mit 8,08 bis 9,6 m/Min. aufgewickelt. Nach Waschen und Trocknen ergeben diese Fäden ein T/E/M₁/den von 11,6/3,0/410/1,24, eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 22°. Nach Verstrecken mit 4,88 m/Min. durch ein beheiztes Rohr (Vorrichtung C), dessen 5-cm-Mittelteil eine Temperatur von 544° C hat, auf das 1,03fache ergibt die Faser ein T/E/M₁ von 12,2/2,0/600, eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 12°.

Beispiel 48

Dieses Beispiel erläutert das Nassspinnen einer isotropen HF-Masse auf Grundlage von Poly-(p-benzamid).

Man vereinigt 10 g Poly-(p-benzamid) ($\eta_{inh} = 2,9$, erhalten nach hier beschriebenen, allgemeinen Methoden) wie in Beispiel 40 mit 90 ml wasserfreiem HF unter Bildung einer viscose, klaren, isotropen Masse, die 10 Gew.% Polymeres enthält, gibt diese Masse in die in Beispiel 40 beschriebene Zelle und stösst sie durch ein Wasserbad (0 bis 6° C) wie in Beispiel 43 durch eine 60-Loch-Platinspinn-düse (Lochdurchmesser jeweils 0,076 mm) aus, worauf der Fadenlauf so um Walzen herumgeführt wird, dass die Weglänge im Bad 210 cm beträgt. Der Druck auf dem Zellenkolben beträgt 15,5 kg/cm², und die Faser wird mit 13,4 m/Min. aufgewickelt. Nach einstündigem Spülen in laufendem Wasser und Trocknen ergibt die Faser ein T/E/M₁/den von 2,8/28/83/2,4. Nach Verstrecken einer Probe des gespülten, in der ersponnenen Form vorliegenden, nassen Fadengutes mit 14,6 m/Min. durch ein beheiztes Rohr (Vorrichtung C), dessen 5,08-cm-Mittelteil eine Temperatur von 593° C aufweist, auf das 1,37fache ergibt die Faser ein T/E/M₁ von 8,8/1,8/621, eine hohe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 17°.

Beispiel 49

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von Poly-(p,p'-Biphenyl-enterephthalamid) und einer anisotropen Oleummasse desselben.

Polymerherstellung: Man beschickt einen flammbehandelten, rohrför-

Q-1031

migen 100-ml-Kolben (der mit einem Rührer und mit Öffnungen für das Spülen mit Stickstoff und die Einführung von Stoffen versehen ist) mit 25 ml Hexamethylphosphoramid, 25 ml N-Methylpyrrolidon-2 und 1,84 g Benzidin, rührt die Mischung bis zum Vorliegen einer Lösung, kühlt dann mit festem Kohlendioxid und gibt rasch unter Rühren 2,03 g Terephthaloylchlorid als Lösung in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran ein. Die Mischung wird in einer Minute hochviscos und lässt sich nicht mehr rühren. Man lässt die Mischung nun 16 Std. bei Raumtemperatur stehen und fällt dann das Polymere durch Bewegen mit Wasser auf einem Mischer unter abwechselndem Filtrieren aus und wäscht einmal mit Alkohol und einmal mit Äther. Das vakuumgetrocknete Polymere (2,96 g) hat eine inhärente Viscosität von 1,45.

Herstellung der Masse: 1,9 g des Polymeren werden in einem geschlossenen Reagenzrohr mechanisch mit 7,0 ml 100,95%iger Schwefelsäure verrührt. Das sich lösende Polymere bildet zuerst eine klare, viscose Masse, die aber mit fortgesetzter Auflösung trübe und glatt wird. Die Masse zeigt Röthropaleszenz und depolarisiert, als dünne Schicht unter einem Deckglass auf einem Mikroskop-Objektträger betrachtet, linear polarisiertes Licht.

Beispiel 50

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von Poly-(1,5-naphthylen-terephthalamid) und einer anisotropen Oleummasse desselben.

Polymerherstellung: Man gibt 10,15 g (0,05 Mol) Terephthaloylchlorid auf einmal zu einer warmen Aufschlämmung (35° C) von 7,90 g (0,05 Mol) sublimiertem 1,5-Naphthalindiamin in einer Mischung von 60 ml Hexamethylphosphoramid und 30 ml N-Methyl-2-pyrrolidon in einem 500 ml Harzherstellungskessel hinzu, der mit einem luftgetriebenen Rührer und einem Calciumchlorid-Trockenrohr versehen ist, wobei in 45 Sek. eine steife Substanz anfällt, die man übernacht bei Raumtemperatur stehenlässt und dann mit Wasser vereinigt und bei hohen Geschwindigkeiten auf einem 3,785-l-Mischer rührt. Das Polymere wird gesammelt, unter Rühren auf einem Mischer und Isolieren durch Filtration auf einem grobporigen Sinterglas-Buchner-

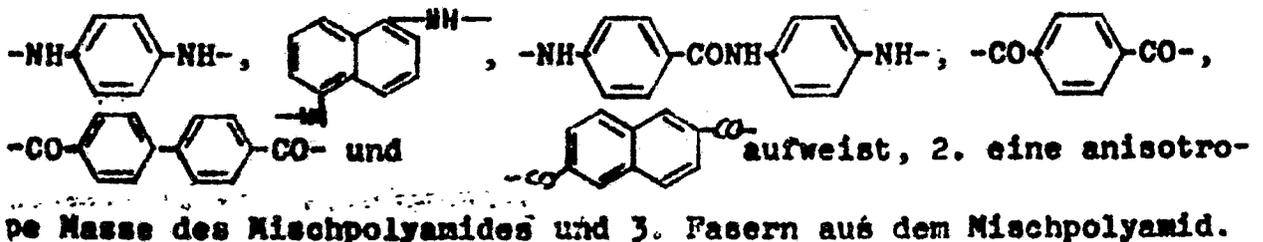
Q-1031

trichter dreimal mit Wasser gewaschen und übernacht im Vakuumofen bei etwa 70° C getrocknet. Polymerausbeute 13,60 g (94,5 % der Theorie); inhärente Viscosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 95- bis 98gew.-%iger Schwefelsäure, 2,22.

Herstellung der anisotropen Masse: Eine Mischung von 2,5 g des obigen Polymeren und 22,5 g rauchender Schwefelsäure (1,3 % freies SO₃) wird unter Kühlen mit einem Eis-Wasser-Bad wasserfrei in einem 200-ml-Tiefkolben mit einem mechanisch angetriebenen Rührer der Paddelbauart gemischt. Die Mischung wird 4 Std. gerührt, wobei man das Kühlbad während dieses Zeitraums sich auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Die anfallende, fluide Masse zeigt Rührpaleszenz und depolarisiert linear polarisiertes Licht.

Beispiel 51

Dieses Beispiel erläutert 1. die Herstellung eines regellosen Mischpolyamides, das äquimolare Mengen an regellosen wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe



Polymerherstellung: In einer Trockenkammer wird in einem Mischgefäß eine Lösung von 1,08 g (0,01 Mol) p-Phenylendiamin, 1,58 g (0,01 Mol) 1,5-Naphthalindiamin und 2,27 g (0,01 Mol) p,p'-Diaminobenzanilid in einer Mischung von 60 ml Hexamethylphosphoramid und 30 ml N-Methylpyrrolidon-2 hergestellt, die man rasch unter sehr raschem Rühren mit einer Mischung von 2,03 g (0,01 Mol) Terephthaloylchlorid, 2,79 g (0,01 Mol) 4,4'-Bibenzoyldichlorid und 2,53 g (0,01 Mol) 2,6-Naphtoyldichlorid versetzt. Die anfallende, klare, sehr viscose Lösung wird 15 Min. gerührt und dann 16 Std. störungslos stehengelassen. Das Polymere wird in Wasser aufbereitet; man wäscht auf einem Mischer viermal mit Wasser, einmal

- 99 -

909887/1693

BAD ORIGINAL

Q-1031

mit Aceton und einmal mit Alkohol und trocknet im Vakuumofen bei 100° . Ausbeute 9,5 g (94 %); n_{inh} 2,93.

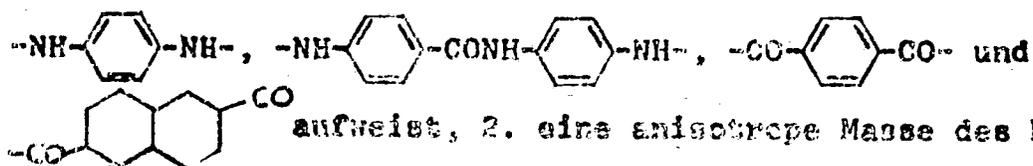
Herstellung der Masse: Zur Bildung einer Spinnmasse aus dem obigen Polymeren vereinigt man bei Raumtemperatur 4 g des Polymeren und 36 g 99,2%ige H_2SO_4 , wobei eine sehr viscose Masse anfällt, die unter einem Polarisationmikroskop eine starke Scher-Doppelbrechung bei einer Relaxationszeit von 60 Sek. zeigt.

Spinnen und Eigenschaften im ersponnenen Zustand: Das Nassspinnen erfolgt aus einer motorgetriebenen Infektionsspritze, die mit einer Spinndüse versehen ist. Auf Grund der hohen Viscosität der Masse wird eine besonders konstruierte, starkflächige Spinndüse mit 20 Löchern von jeweils 0,076 mm Durchmesser eingesetzt. Die Fäden werden in Wasser von Raumtemperatur koaguliert, das sich in einer Metallwanne befindet, wobei die Eintauchstrecke 83,8 cm beträgt. Die Fäden werden mit 14,3 m/Min. aufgewickelt, während die Spule mit der unteren Fläche in einer Wasserwanne umläuft. Die Faser wird dann 16 Std. in Wasser getränkt und getrocknet. Eigenschaften des Fadengutes im ersponnenen Zustand: T/E/M₁/den 3,2/9,7/132/97. Das Fadengut ist amorph und hat einen Orientierungswinkel von ungefähr 50° .

Wärmebehandlung der Faser und Eigenschaften: Die nasse Faser wird unter Zuführung mit 3,81 m/Min. durch ein auf $380^{\circ} C$ aufgeheiztes Rohr (Vorrichtung A) auf das 1,1fache verstreckt. Das verstreckte Fadengut ergibt ein T/E/M₁/den von 6,9/2,1/413/74, zeigt Kristallinitätsspuren und hat einen Orientierungswinkel von 24° .

Beispiel 52

Dieses Beispiel erläutert 1. die Herstellung eines regellosen Mischpolyamides, das Äquimolare Mengen an regellosen, wiederkehrenden Einheiten aus der Gruppe



Q-1031

101

amides und 3. Fasern aus dem Mischpolyamid.

Polymerherstellung: In einer Trockenkammer wird in einem Mischgefäß eine Lösung von 1,62 g (0,015 Mol) p-Phenylendiamin und 3,35 g (0,015 Mol) 4,4'-Diaminobenzanilid in einer Mischung von 60 ml Hexamethylphosphoramid und 30 ml N-Methylpyrrolidon hergestellt, die man rasch unter sehr raschem Rühren mit einer Mischung von 3,045 g (0,015 Mol) Terephthaloylchlorid und 3,795 g (0,015 Mol) 2,6-Naphthaloylchlorid und 3,795 g (0,015 Mol) 2,6-Naphtoyldichlorid versetzt, wobei in 2 Min. eine klares Gel vorliegt, das sich nicht rühren läßt. Nach zweistündigem Stehen wird das Polymere in Wasser aufbereitet; man wäscht auf dem Mischer viermal mit Wasser und je einmal mit Aceton und Alkohol und trocknet im Vakuumofen bei 100°. Ausbeute 9,5 g (99 %); $\eta_{inh} = 2,77$.

Herstellung der Masse: Aus dem obigen Polymeren wird eine Masse hergestellt, indem man bei Raumtemperatur 2 g Polymeres und 18 g 99,2%ige H_2SO_4 vereinigt. Nach 6 Std. zwischenzeitlichen Rührens liegt eine viscose, anisotrope Masse vor, die eine starke Scher-Doppelbrechung (Rührpaleazenz) zeigt.

Spinnen und Eigenschaften im ersponnenen Zustand: Das Nassspinnen erfolgt aus einer motorgetriebenen Injektionspritze, die mit einer Spinndüse mit 20 Löchern von jeweils 0,076 mm Durchmesser versehen ist. Die Fäden werden in Wasser von Raumtemperatur koaguliert, das sich in einer Metallwanne befindet, wobei die Eintauchstrecke 61 cm beträgt. Die Fäden werden mit 21,7 m/Min. aufgewickelt, während die Spule mit der unteren Fläche in einer Wasserwanne läuft. Die Faser wird dann 16 Std. in Wasser getränkt und getrocknet. Das Fadengut ergibt im ersponnenen Zustand ein T/E/M₁-Werten von 2,14/17,3/78/175, ist amorph und hat einen Orientierungswinkel von ungefähr 60°.

Wärmebehandlung der Faser und Eigenschaften: Die in der obigen Weise erhaltene, nasse Faser wird unter Zuführung mit 3,81 m/Min. durch ein auf 475° C befindliches, heißes Rohr (Vorrichtung A) auf das 1,1fache verestreckt. Das verestreckte Fadengut ergibt ein

- 101 -

809887/1693

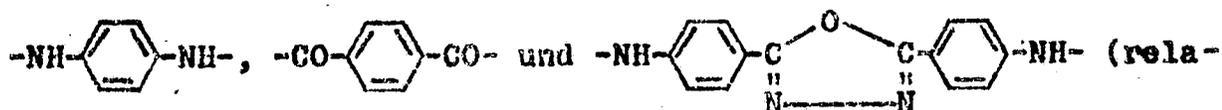
BAD ORIGINAL

Q-1031

T/E/M₁/den von 6,8/0,9/698/72,7, eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 12°.

Beispiel 53

Dieses Beispiel erläutert 1. die Herstellung eines regellosen Misch-(polyamid-oxadiazols), das wiederkehrende Einheiten aus der Gruppe



ves Verhältnis 3 : 4 : 1) aufweist, 2. eine anisotrope Oleummasse des Misch-(polyamid-oxadiazols) und 3. Fasern aus dem Misch-(polyamid-oxadiazol).

Polymerherstellung: In einer Trockenkammer wird in einem Mischgefäß eine Lösung von 3,24 g (0,03 Mol) p-Phenylendiamin und 2,52 g (0,01 Mol) 2,5-Bis-(p-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazol in einer Mischung von 90 ml Hexamethylphosphoramid und 45 ml N-Methylpyrrolidon hergestellt, die man unter raschem Rühren auf einmal mit 8,12 g (0,04 Mol) Terephthaloylchlorid versetzt, wobei eine sehr viskose, klare Lösung anfällt, die in zwei Min. einen Zustand erlangt, in dem sie nicht mehr gerührt werden kann, worauf man sie 16 Std. störungslos stehenlässt. Das Polymere wird in Wasser aufbereitet; man wäscht auf dem Mischer viermal mit Wasser und je einmal mit Aceton und Alkohol und trocknet im Vakuumofen bei 100° C. η_{inh} des Polymeren 3,28.

Herstellung der Masse: Zur Herstellung einer Masse aus dem obigen Polymeren vereinigt man 6 g Polymeres, 44 g 100,7%ige H₂SO₄ und 10 g rauchende Schwefelsäure (20 % freies SO₃), rührt diese Mischung bis zum Vorliegen eines sehr steifen Gels und lässt sie 2 Wochen störungslos stehen. Obwohl die Masse ein bruchfähiges Gel darzustellen scheint, lässt sie sich langsam in die Spinnzelle eingliessen. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt die Masse eine sehr helle Scherdoppelbrechung bei einer Relaxationszeit von 10 bis 15 Sek.

Spinnen und Eigenschaften im erapponenen Zustand: Man überführt die in der obigen Weise erhaltene Masse in die Spinnzelle und

Q-1031

schleudert eine Stunde. Das Nassspinnen erfolgt mit einer motorgetriebenen Injektionsspritze, die mit einer starkflächigen Spinn-
düse mit 20 Löchern von jeweils 0,076 mm Durchmesser versehen ist. Die Fäden werden in Wasser von Raumtemperatur koaguliert, das sich in einer Metallwanne befindet, wobei die Eintauchstrecke 83,8 cm beträgt. Die Fäden werden mit 8,1 m/Min. aufgewickelt, während die Spule in einer Wasserwanne umläuft. Die Faser wird dann 16 St. in destilliertem Wasser getränkt und getrocknet. Die Eigenschaften des Fadengutes im ersponnenen Zustand: T/E/M₁/den 2,4/14,4/94,5/103. Das Fadengut zeigt Kristallinitätsspuren und hat einen Orientierungswinkel von 50°.

Wärmebehandlung und Eigenschaften: Das in der obigen Weise erhaltene, nasse Fadengut wird unter Zuführung mit 3,81 m/Min. durch ein auf 475° C befindliches, heisses Rohr (Vorrichtung A) auf das 1,1fache verstreckt. Das verstreckte Fadengut ergibt ein T/E/M₁/den von 3,8/0,9/500/57, eine mittlere Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 15°.

Beispiel 54

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von einen hohen Modul aufweisenden Fäden aus Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid) aus einer optisch anisotropen Masse, die etwa 20 Gew.% des Polyamides enthält.

In eine Lösung von 35 g (0,245 Mol) 2-Chlor-p-phenylendiamin in 425 ml Hexamethylphosphoramid, die man in einem Eis-Wasser-Bad kühlt, werden 49,7 g (0,245 Mol) Terephthaloylchlorid eingeührt, wobei fast sofort eine Ausfällung in Form einer nassen Paste entsteht. Die Reaktionsmischung wird übernacht stehengelassen, worauf man das Polymere sammelt und auf einem Mischer mit Wasser bewegt. Das Polymere wird mehrere Tage im Vakuumofen bei 78° C getrocknet. Hierbei fallen 60 g Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid) an; $\eta_{inh} = 1,13$.

Zur Bildung einer Masse mit einem Gehalt von 17,2 Gew.% an Polymerem und 2,7 Gew.% an Salz vereinigt man 5 g Poly-(2-chlor-

Q-1031

104

p-phenylenterephthalamid) (erhalten wie oben) mit 25 ml einer durch Mischen von 100 ml N,N-Dimethylacetamid und 3,1 g Lithiumchlorid erhaltenen Lösung, lässt die Masse bei Raumtemperatur eine Woche oder länger stehen, wobei sie sich in eine isotrope obere Schicht und eine anisotrope untere Schicht (T der unteren Schicht > 70 , bestimmt nach der hier beschriebenen Methode; Volumenverhältnis der oberen zur unteren Schicht etwa 2,6 : 1) zerlegt, isoliert die Schichten und stößt die anisotrope, untere Schicht bei Raumtemperatur durch eine 5-Loch-Spinndüse (Lochdurchmesser jeweils 0,08 mm) in ein auf 21° C gehaltenes Wasserbad aus. Die Fäden werden mit 17,4 m/Min. aufgewickelt. Nach Tränken in Wasser und Trocknen ergeben die Fäden ein $T/E/M_1$ von 3,5 / 1,8/234 und einen Orientierungswinkel von $39,2^{\circ}$. Beim Überleiten über einen Stab von 425° C erlangt die Faser ein $T/E/M_1$ von 2,4/0,7/318 und einen Orientierungswinkel von 28° .

Die physikalischen Eigenschaften und Zusammensetzungswerte der obigen Schichten nennt die folgende Tabelle, wobei die Bestimmungen, wenn nicht anders angegeben, bei 25 bis 26° C erfolgt sind.

T a b e l l e V

	<u>Obere Schicht</u>	<u>Untere Schicht</u>
Dichte, g/ml	0,97	1,01
Brechungsindex, n_D^{25}	1,4725	1,4676
Polymergehalt, g/ml	0,112	0,179
η_{inh} des Polymeren	0,43	1,44
LiCl-Gehalt, g/ml	0,0260	0,0238

B e i s p i e l 55

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung einer optisch anisotropen Spinnmasse mit einem Gehalt von etwa 10 Gew. % an Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid) und die Herstellung einer hohen Modul aufweisenden Faser aus derselben.

Zur Bildung einer Masse mit einem Polymergehalt von 9,5 Gew. % und Salzgehalt von 1,5 Gew. % vereinigt man 5 g Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid) (erhalten wie in Beispiel 54) mit 50 ml

Q-1031

105

einer durch Mischen von 100 ml N,N-Dimethylacetamid und 1,6 g Lithiumchlorid erhaltenen Lösung, lässt die Masse bei Raumtemperatur eine Woche oder länger stehen, wobei sie sich in zwei fluide Schichten oder Phasen ungefähr gleichen Volumens zerlegt, deren obere isotrop und untere anisotrop ist (d. h. T der unteren Schicht, bestimmt nach der hier beschriebenen Methode, > 70), isoliert die Schichten und stösst die anisotrope untere Schicht bei Raumtemperatur durch eine 1-Loch-Spinnöse (Lochdurchmesser 0,127 cm) in ein auf 21° C gehaltenes Wasserbad aus. Die anfallende Faser wird mit 22 m/Min. aufgewickelt. Nach Tränken der Faser in Wasser und Trocknen beträgt $T/E/M_1$ 4,6/4,8/198 und der Orientierungswinkel 43,9°. Führt man diese Faser über einen Stab von 425° C ergibt sich ein $T/E/M_1$ von 3,1/1,3/274 und ein Orientierungswinkel von 28°.

Die physikalischen Eigenschaften und Zusammensetzungswerte der obigen Schichten nennt die folgende Tabelle, wobei, wenn nicht anders angegeben, die Bestimmungen bei 25 bis 26° C durchgeführt worden sind.

T a b e l l e VI

	<u>Obere Schicht</u>	<u>Untere Schicht</u>
Dichte, g/ml	nicht ermittelt	0,99
Brechungsindex, n_D^{25}	1,4584	1,4544
Polymergehalt, g/ml	0,080	0,098
η_{inh} des Polymeren	0,74	1,61
LiCl-Gehalt, g/ml	0,0120	0,0146

In ähnlicher Weise wie oben wird eine weitere Spinnmasse, d. h. mit 5 g des Polymeren in 50 ml der Amid-Salz-Mischung, hergestellt, die man etwa eine Woche stehenlässt und darauf schüttelt, um die Schichten zu einer trüben, nicht optisch klaren Masse zu vereinigern (T, bestimmt nach der hier beschriebenen Methode, > 50). Diese Masse wird sofort bei Raumtemperatur durch eine 2-Loch-Spinnöse (Lochdurchmesser jeweils 0,0127 cm) in ein auf 23° C gehaltenes Wasserbad ausgestossen. Die Fäden werden mit 9,8 bis 13,5 m/Min. aufgewickelt. Nach Tränken in Wasser und Trocknen ergeben die Fäden ein $T/E/M_1$ von 4,1/2,7/223 und einen Orientierungswinkel von 38,9°.

- 105 -

909887/1693

BAD ORIGINAL

Q-1031

Beispiel 56

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung einer doppelbrechenden Spinnmasse von Poly-(p-phenylenterephthalamid), die eine Mischung anisotroper und isotroper Phase aufweist.

Unter Wasserbadkühlung wird eine Lösung von 31,08 g (0,287 Mol) p-Phenylendiamin in einer Mischung von 360 ml Hexamethylphosphoramid und 180 ml N-Methylpyrrolidon-2 mit 3,36 g p-Aminobenzoesäure versetzt, worauf man zu der gekühlten Lösung 60,90 g (0,300 Mol) Terephthaloylchlorid zusetzt, die Reaktionsmischung übernacht rührt und dann auf einem Mischer zur Ausfällung des Polymeren mit Wasser vereinigt. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, im Vakuumofen bei 65° C getrocknet, dann mit Aceton in einem Mischer vereinigt, die Mischung filtriert und das Produkt gesammelt und im Vakuumofen bei 65° C getrocknet. Dabei wird das Poly-(p-phenylenterephthalamid), $n_{inh} = 1,32$, in quantitativer Ausbeute erhalten.

Zur Bildung einer Masse mit einem Polymergehalt von 7,96 Gew.% und Salzgehalt von 1,24 Gew.% vereinigt man 18 g Poly-(p-phenylenterephthalamid) (erhalten wie oben), 160 ml Hexamethylphosphoramid, 40 ml N-Methylpyrrolidon-2 und 2,8 g Lithiumchlorid; mischt die Bestandteile mit einem Scher-Scheibenrührer und kühlt in einem Eis-Wasser-Bad. Nach Stehenlassen der Bestandteile unter Kühlung übernacht liegt eine glatte, freifliessende, homogene Paste vor, aus der man durch Erhitzen auf 60° C eine fluide Masse (beim Stehenlassen ohne Erhitzen leicht trüb) erhält, die beim Rühren Opaleszenz zeigt.

Diese Masse zeigt, wenn man sie zur Fluidisierung auf etwa 35° C erhitzt, bei der Betrachtung mit einem Polarisationsmikroskop Doppelbrechung, d. h. im Mikroskop ist ein Hellfeld zu beobachten.

Als Apparatur zur Fadenherstellung aus dieser Masse dient eine Lösungszelle, an die ein S-förmiges Rohr angeschlossen ist, das in seinem unteren Ende eine 20-Lochspinnndüse (jeweils Lochdurchmesser 0,01 cm) enthält. Nach Eingiessen der warmen Masse (60° C) in die Lösungszelle erwärmt man Zelle und S-Rohr mit einer Heizplatte,

Q-1031

107

bis die Masse aus den Spinnöffnungen auszufließen beginnt. Die Apparatur wird dann so angeordnet, dass die Gutabgabe der Spinn-
düse horizontal in ein auf 60° C gehaltenes Wasserbad erfolgt, wobei das S-Rohr zum Teil in das Bad taucht, um die Warmhaltung der Masse vor dem Ausstossen zu unterstützen. Die Masse wird bei einem Druck von $0,14 \text{ kg/cm}^2$ ausgestossen, und die anfallenden Fäden werden auf Spulen mit 22 m/Min. aufgewickelt, wobei man darauf achtet, die Fäden an der Spinn-
düsenfläche zu haften. Die Spulen werden vor dem Trocknen in Luft bei Raumtemperatur mehrere Stunden in kaltem Wasser gewaschen. Das Fadengut einer der Spulen ergibt ein $T/E/M_1$ -Verhältnis von $3,7/4,0/194/3,7$ und einen Orientierungswinkel von 37° .

Wird die obige Arbeitsweise mit der Abänderung wiederholt, dass die Spinn-
düsenlöcher einen Durchmesser von jeweils $0,08 \text{ mm}$ aufweisen, fallen Poly-(p-phenylterephthalamid)-Fäden mit einem $T/E/M_1$ -Verhältnis von $3,2/3,2/219/2,54$ und einem Orientierungswinkel von $37,3^{\circ}$ an.

Beispiel 57

Dieses Beispiel erläutert das Nassspinnen einer optisch anisotropen Masse zur Bildung von Poly-(p-phenylterephthalamid)-Fäden, deren Eigenschaften durch eine nachfolgende Wärmebehandlung wesentlich gesteigert werden.

Man vereinigt 18 g Poly-(p-phenylterephthalamid) ($\eta_{inh} = 1,32$, erhalten nach Beispiel 56), 134 ml Hexamethylphosphoramid, 66 ml N-Methylpyrrolidon-2 und 2,8 g Lithiumchlorid und rührt 2 bis 3 Std. bei -10° C zur Bildung einer dicken, beweglichen Paste, die sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen wird. Durch dreitägiges, kontinuierliches Rühren des Materials wird eine fluide Paste erhalten, die beim Rühren Opaleszenz zeigt. Die Masse ist doppelbrechend ($T = 46$, bestimmt in der hier beschriebenen Weise).

Die Masse, die 7,95 Gew.-% Polymeres und 1,24 Gew.-% Salz enthält, wird bei $0,14 \text{ kg/cm}^2$ durch eine 20-Loch-Spinn-
düse (Lochdurchmesser jeweils $0,08 \text{ mm}$) in ein auf 26° C gehaltenes Wasserbad aus-

909887/1693

- 107 -

BAD ORIGINAL

Q-1031

108

gestossen. Die anfallenden Fäden werden bei 11 m/Min. auf Spulen aufgewickelt, die man 3 Std. in kaltem Wasser wäscht, bevor die Trocknung in Luft bei Raumtemperatur erfolgt. Das Fadengut einer Spule ergibt ein $T/E/M_1$ /den von 1,93/2,3/140/45,7 und einen Orientierungswinkel von $42,5^\circ$. Eine Probe des Fadengutes, die mit 6,1 m/Min. durch ein stickstoffgefülltes, in der Mitte auf 560°C aufgeheiztes Rohr von 0,3 m Länge geführt wird, ergibt ein $T/E/M_1$ /den von 3,94/1/414/38,4 und einen Orientierungswinkel von 24° .

Beispiel 58

Dieses Beispiel erläutert die In-Situ-Herstellung einer anisotropen Masse von Poly-(p-benzamid) in N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff.

Man gibt 400 g p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid zu 2 l N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff mit einem Gehalt von 2 g an p-Aminobenzoesäure hinzu, der auf 5°C gehalten wird, rührt die Reaktionsmischung unter Kühlen von aussen etwa 15 Min. und dann etwa $1\frac{3}{4}$ Std. bei autogener Temperatur, versetzt nun mit 90 g Lithiumhydroxid, erhitzt die Reaktionsmischung 3 Min. bei 125°C und rührt dann 2 Std. bei autogener Temperatur, wobei eine Masse mit einem Polymergehalt von 10,8 % anfällt (eine aus der Masse isolierte Polymerprobe ergibt eine inhärente Viscosität von 1,40). Diese Masse, die nunmehr etwa 6 % Lithiumchlorid enthält, zeigt einen Lichtdurchlässigkeitswert (T), in der hier beschriebenen Weise bestimmt, von 57.

Aus einer in ähnlicher Weise, jedoch unter Einsatz von nur 0,35 g p-Aminobenzoesäure erhaltenen Masse isoliertes Poly-(p-benzamid) zeigt eine inhärente Viscosität von 1,65. Diese Masse ergibt einen Durchlässigkeitswert (T), in der hier beschriebenen Weise bestimmt, von 58.

Beispiel 59

Dieses Beispiel erläutert die In-Situ-Herstellung einer nichtneutralisierten, anisotropen Spinnmasse auf Grundlage von Poly-(p-

Q-1031

benzamid), wobei in der Fertigmasse je Mol als Monomeres eingesetztes p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid 2 Mol Chlorwasserstoff vorliegen.

Z 1 auf Eistemperatur gekühlt und mit 0,92 g p-Aminobenzoesäure versetzter N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff werden mit 256 g p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid versetzt. Man rührt die Reaktionsmischung zur Bildung einer viscosen Masse etwa 55 Min. bei Badtemperatur, unterbricht das Rühren und lässt die Masse, die etwa 11 Gew.% Polymeres enthält, übernacht bei Raumtemperatur in einer Stickstoffatmosphäre stehen, bevor das Ausstossen zu Fäden erfolgt. Eine aus der Masse isolierte Probe Poly-(p-benzamid) zeigt eine inhärente Viscosität von 1,1. Die Masse zeigt, in der hier beschriebenen Weise bestimmt, einen Durchlässigkeitswert (T) von 55.

Beispiel 60

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung einer anisotropen Masse, die ein regelloses Mischpolymeres von 95/5-Poly-(p-benzamid/m-benzamid) in einer Mischung von N,N-Dimethylacetamid/Lithiumchlorid (95/5) enthält.

150 ml in einem Eisbad gekühlter N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff werden unter Rühren im Verlaufe von 15 Min. mit einer Mischung von 28,5 g p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid und 1,5 g m-Aminobenzoylchloridhydrochlorid versetzt. Man kühlt die Reaktionsmischung auf Eis und rührt 1 Std., rührt dann 1 1/2 Std. bei Raumtemperatur, wobei eine rührfähige Masse anfällt, die nach 20 Std. bei Raumtemperatur ein klares Gel liefert, vereinigt das Gel auf einem Mischer zur Ausfällung des Mischpolymeren mit Wasser, isoliert das Produkt, wäscht und trocknet, wobei 15,5 g Poly-95/5-(p-benzamid/m-benzamid), $\eta_{inh} = 1,12$, anfallen.

Zur Bildung einer Masse mit einem Mischpolymergehalt von etwa 10 Gew.% wird eine genügende Menge des in der obigen Weise erhaltenen Mischpolyamides zu einer Mischung von N,N-Dimethylacetamid und Lithiumchlorid im Gewichtsverhältnis von 95 : 5 hinzugegeben. Man rührt die Bestandteile 10 bis 15 Min. unter Erhitzen auf 100° C,

Q-1031

und rührt dann bei Raumtemperatur, bis eine von ungelöstem Polymerem freie Masse vorliegt. Die Masse zeigt einen Durchlässigkeitswert (T), bestimmt in der hier beschriebenen Weise bei Raumtemperatur, von 11.

Beispiel 61

Dieses Beispiel erläutert die In-situ-Herstellung von anisotropen Spinnmassen des Poly-(p-benzamids) unter Verwendung von Lithiumcarbonat zur Neutralisation der Masse.

Man versetzt 200 g p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid mit 1310 g N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff von etwa 7° C, rührt diese Reaktionsmischung etwa 15 Min. bei Raumtemperatur, wobei die Reaktionsmischung nach insgesamt etwa 80 Min. (unter Rühren) eine Temperatur von 40° C erreicht, rührt weitere 28 Min. bei 40° C und rührt dann rasch, wobei während dieses Zeitraums die Klarheit nachlässt und Lithiumcarbonat in zwei Anteilen (50, 28 g) zugegeben wird, und bewahrt die Mischung bei 85° C auf. Hierauf gibt man 2 g p-Aminobenzoesäure in 30 ml N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff und darauf 140 g weiteren N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff hinzu, erhitzt die Reaktionsmischung mittels eines Ölbadens von 130° C auf etwa 80 bis 90° und entfernt durch Einwirkung von Vakuum auf die erhitzte Mischung etwa 225 g Flüssigkeit. Man setzt nun weitere 72 g N,N,N'-N'-Tetramethylharnstoff hinzu, erhitzt die Reaktionsmischung 4 Tage bei 120° C und schleudert, um nicht umgesetztes Li₂CO₃ zu entfernen. Durch Einengen der Reaktionsmischung wird eine Masse mit einem Gehalt von etwa 9,5 Gew.-% an Poly-(p-benzamid) und mit einer inhärenten Viscosität von 1,74 gebildet, die einen Durchlässigkeitswert (T), in der hier beschriebenen Weise bei Raumtemperatur bestimmt, von 21 ergibt.

Beispiel 62

Dieses Beispiel dient der weiteren Erläuterung von Methoden zur Herstellung von 1. für die Bildung der Massen gemäß der Erfindung geeignetem Poly-(p-benzamid) und 2. von Massen.

Q-1031

A) Zur sofortigen Bildung einer Lösung gibt man 450 g p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid auf einmal zu 2200 ml auf Eis vorgekühltem, trockenem N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff hinzu, rührt diese Lösung 2 Std. bei Eisbadtemperatur, entfernt dann das Kühlbad und rührt die Lösung weitere 2 Std., wobei sie während dieser Zeit warm wird und langsam ein festes Gel bildet, das man übernacht stehenlässt und darauf auf einem Mischer zweimal mit Leitungswasser und einmal mit destilliertem Alkohol (2B-Alkohol) wäscht (das Gel wird für diese Waschbehandlungen in 3 Teile unterteilt). Das isolierte Polyamid wird im Vakuumofen bei 80° unter Stickstoff getrocknet; $\eta_{inh} = 1,83$. Die Probe wird durch 3tägiges Kugelmahlen zerkleinert.

Wird diese Synthese mit der Abänderung wiederholt, dass man das Gel nach seiner Bildung nur 2 Std. stehenlässt, zeigt das isolierte Polyamid eine inhärente Viscosität von 1,74. Eine ähnliche Synthese liefert ein Polymeres mit einer inhärenten Viscosität von 1,53 und einem Peakhöhenverhältnis von 0,75.

B) Eine Mischung von 250 ml N,N-Dimethylacetamid und 15 g Lithiumchlorid wird mit 30 g Poly-(p-benzamid) ($\eta_{inh} = 1,5$, erhalten nach Teil (A), wobei etwa die Hälfte des Polymeren durch Kugelmahlen zerkleinert wird) versetzt. Die Mischung enthält 10,8 Gew.% des Polyamides und 5,4 Gew.% des Salzes. Man erhält eine sofortige Quellung. Die gequollene Masse wird zur Bildung einer für das Spinnen geeigneten Masse auf 100° C erhitzt.

C) Eine Mischung von 200 ml N,N-Dimethylisobutyramid und 13 g Lithiumchlorid wird bei Raumtemperatur mit 20 g Poly-(p-benzamid) ($\eta_{inh} = 1,39$, erhalten nach der allgemeinen Arbeitsweise von Teil (A)) versetzt. Man rührt die vereinigten Bestandteile, die 9,4 Gew.% des Polyamides und 6,1 Gew.% des Salzes enthalten, bei autogener Temperatur, bis ein deutlicher Viscositätsanstieg zu beobachten ist, gefriert dann in einem Trockeneis-Aceton-Bad und lässt schliesslich das Material während Stehen übernacht sich auf Raumtemperatur erwärmen, worauf man die Bestandteile auf 110° C erhitzt und etwa 2 Std. auf dieser Temperatur hält, um eine sehr viskose Zusammensetzung zu erhalten, die wie

909887/1693

- 111 -

BAD ORIGINAL

zuvor eingefroren und sich wieder erwärmen gelassen und über das Wochenende stehengelassen wird. Zur Bildung einer dicken, viscosen Masse werden die Bestandteile anschliessend unter Rühren in einem auf 100°C gehaltenen Bad erhitzt.

D) Zur Bildung einer Spinnmasse gibt man 15 g Poly-(p-benzamid) ($\eta_{\text{inh}} = 1,20$; durch Kugelmahlen zerkleinert, erhalten nach der allgemeinen Arbeitsweise von Teil A) zu einer Mischung von 148 ml N-Methylcaprolactam und 7 g Lithiumchlorid von Raumtemperatur hinzu, rührt diese 8,8 Gew.% des Polyamides und 4,1 Gew.% des Salzes enthaltende Kombination bei Raumtemperatur bis zum Eintreten eines Quellens und unterwirft die gequollene Masse zur Bildung der Masse zuerst einer Abkühlung auf einer Mischung von festem Kohlendioxid und Aceton und dann Erhitzung auf 110°C .

E) Man löst 10 g Lithiumchlorid bei 55°C in 200 ml trockenem N-Methylpyrrolidon-2 und versetzt unter kräftigem Rühren bei 100°C mit 20 g Poly-(p-benzamid) ($\eta_{\text{inh}} = 1,6$; erhalten nach der allgemeinen Arbeitsweise von (A)). Die Mischung enthält 8,9 Gew.% des Polyamides und 4,4 Gew.% des Salzes. In etwa 1 Std. liegt eine viscose Zusammensetzung vor, die man zur Bildung einer freifliessenden Masse übernacht bei 100°C rührt.

Man gibt zur Bildung einer klaren Lösung 40 g p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid zu 200 ml N,N'-Dimethyläthylenharnstoff bei Eistemperatur hinzu, entfernt das Kühlbad nach 20 Min., worauf sich eine dicke Masse bildet, versetzt nach einer Stunde mit 10 g Lithiumhydroxid und erhitzt die Mischung auf 110°C , um erneut eine klare, leicht rührfähige Masse zu bilden. Eine Probe des Polymeren, die durch Zusatz von Wasser ausgefällt wird, hat eine inhärente Viscosität von 1,36. Diese Zusammensetzung enthält etwa 9,7 Gew.% des Polyamides und etwa 6,9 Gew.% an Lithiumchlorid.

Beispiel 63

Die Tabelle VII nennt nach den früher beschriebenen Arbeitsweisen an verschiedenen anisotropen Poly-(p-benzamid)-Massen gemäss der

Q-1031

Erfindung bestimmte Werte, wobei die Spalte "Quelle" entweder den speziellen Teil von Beispiel 62, in dem die Herstellung der Masse beschrieben ist, oder aber einen Teil von Beispiel 62 bedeutet, dessen allgemeine Arbeitsweise zur Herstellung der Masse angewandt wird. Das Symbol "T" bezeichnet den aus dem Ausdruck $2 (I_+^{S'} / I_+^{S'} - I_+^{C'} / I_+^{C'}) \times 100$ erhaltenen Wert.

T a b e l l e VII

Anisotropie der Massen

Ver- such	Quelle von Bei- spiel 62	Poly-(p-benzamid) Gew. % in der Masse	Amid oder Harn- stoff	LiCl, Gew. %, in der Masse	T ⁺⁺)	
1	F	1,28	8,2	a	4,9	42
2	D	1,26	8,7	b	2,5	68
3	C	1,39	9,4	e	6,1	64
4	B ⁺)	1,18	7,4	d	4,6	4,2
5	B ⁺)	1,18	8,2	d	4,6	29
6	E	1,10	8,0	e	6,0	21
7	E	1,10	8,0	e	4,0	47
8	E	1,18	12,7	d	5,1	68
9	B ⁺)	1,18	16,7	d	5,0	68
10	B ⁺)	1,18	15,8	d	4,3	78

+) Polymeres bei Raumtemperatur gelöst.

++) Alle Bestimmungen erfolgen bei Raumtemperatur.

a = N,N'-Dimethyläthylenharnstoff

b = N-Methylcaprolactam

c = N,N-Dimethylisobutyramid

d = N,N-Dimethylacetamid

e = N-Methylpyrrolidon-2

B e i s p i e l 64

Dieses Beispiel erläutert ein Phasendiagramm für eine N,N-Dimethylacetamid-Lithiumchlorid-Masse.

Nach der allgemeinen Arbeitsweise von Beispiel 62(A) wird isoliertes Poly-(p-benzamid) mit einer inhärenten Viscosität von 1,18

Q-1031

MM

hergestellt. Die Massen werden nach den oben erörterten allgemeinen Arbeitsweisen hergestellt, indem man das Polyamid, N,N-Dimethylacetamid (mit einem Gehalt von etwa 0,2 bis 2 % an Wasser) und Lithiumchlorid in verschiedenen Konzentrationen bei Raumtemperatur durch rasches Rühren (3000 bis 4000 U/Min.) mit einem gezahnten Spiralblatt von 6,4 mm Durchmesser in einem 2-ml-Rohr von 9,5 mm Durchmesser ohne Erhitzen von aussen vereinigt, wobei kleine Anteile an Teilchen, welche der Lösung widerstehen, wenn notwendig, von Hand zerdrückt werden. Zur Untersuchung von Proben der Masse bei verschiedenen Konzentrationen presst man die Probe jeweils zwischen einem Mikroskop-Objektträger und der Abdeckung zu einer dünnen Schicht, wobei man diese Gläser zwischen gekreuzten Polarisatoren unter oder ohne Vergrößerung daraufhin betrachtet, ob die Massen eine einzige, isotrope Phase, eine einzige, anisotrope Phase oder eine Emulsion dieser Phasen enthalten. In dieser Weise wird auch das Vorliegen jeglichen teilchenförmigen, festen Polyamides in der Masseprobe bestimmt.

Die Ergebnisse einer solchen Bewertung zeigt das Phasendiagramm von Fig. I, das 5 Bereiche erkennen lässt. Der Bereich 1 ist vollständig isotrop, wobei das Polymere in ihm vollständig gelöst ist. Der Bereich 2 ist teilweise anisotrop; mikroskopische Regionen depolarisieren linear polarisiertes Licht. Der Bereich 3 ist vollständig anisotrop. Der Bereich 4 ist ebenfalls vollständig anisotrop, enthält jedoch teilchenförmigen Polyamidfeststoff. Die Linie zwischen den Bereichen 3 und 4 gibt den Polyamidmaximalgehalt wieder, d. h. mit Über diesen Punkt zunehmendem Polyamidgehalt wird die Masse übersättigt, wobei in ihr festes Polyamid vorliegt. Der Bereich 5 ist vollständig isotrop, enthält jedoch teilchenförmigen Polyamidfeststoff.

Das Phasendiagramm wird auf Grundlage des Aussehens der Masseproben wie folgt bestimmt:

Die als isotrop bezeichneten Massen (Bereich 1) sind klar und transparent und erscheinen beim Betrachten zwischen gekreuzten Polarisatoren (wie oben beschrieben) unter oder ohne Vergrößerung als strukturloses Dunkelfeld.

909887/1693

- 114 -

BAD ORIGINAL

Q-1031

115

Die als teilweise anisotrop aufgeführten Massen (Bereich 2) stellen Emulsionen von isotropen und anisotropen Phasen dar. Bei niedrigeren Polyamidkonzentrationen ist die kontinuierliche Phase isotrop; bei höheren Polyamidkonzentrationen bildet die kontinuierliche Phase die anisotrope. Diese Massen erscheinen wolkig, zeigen oft beim Rühren Opaleszenz und lassen sich durch Schleudern (oder in einigen Fällen durch Schwerkraft) zerlegen. Ist die kontinuierliche Phase isotrop, erscheinen die mikroskopischen doppelbrechenden Teile dieser Masse beim Betrachten unter Vergrößerung (z. B. 400x) zwischen gekreuzten Polarisatoren (wie oben beschrieben) als Vielzahl heller Bereiche variierender Grösse und Form vor einem Dunkelfeld. Ist die kontinuierliche Phase anisotrop, erscheinen die isotropen Teile dieser Massen beim Betrachten unter Vergrößerung (z. B. 400x) zwischen gekreuzten Polarisatoren (wie oben beschrieben) als Vielzahl kleiner, dunkler Bereiche vor einem hellen Hintergrund.

Die als vollständig anisotrop genannten Massen (Bereich 3) erscheinen beim Betrachten zwischen gekreuzten Polarisatoren (wie oben beschrieben) unter Vergrößerung (z. B. 400x) als Hellfeld bei variierender Richtung der Doppelbrechung. Häufig treten fadenartige Linien, für nematische Mesophasen charakteristisch, in Erscheinung. Das Feld wird bei geringer oder ohne Vergrößerung depolarisiert. Bei längerem, ungestörtem Stehen wird die in der Masse vorliegende Masse häufig transparent, um nur beim Fließen durchscheinend zu werden.

Die Massen in den Bereichen 4 und 5 ähneln den Massen in den Bereichen 3 bzw. 1, enthalten aber weiter in sich teilchenförmiges, festes Polyamid. Ohne Vergrößerung kann der Fall eintreten, dass diese Massen von den Emulsionen im Bereich 2 nicht unterscheidbar sind. Bei starker Vergrößerung (z. B. 790x) jedoch tritt das teilchenförmige, nicht fluide Material in diesen Massen in Winkelform in Erscheinung. Seine nichtfluide Natur ist daran zu erkennen, dass dieses Material beim Ausüben von Druck auf das Deckglas nicht fließt.

Die Massen der Bereiche 2 und 3 werden besonders bevorzugt.

- 125 -

909887/1693

BAD ORIGINAL

Q-1031

M6

Die Eigenschaften von aus diesen anisotropen Massen erzeugten Fäden im ersponnenen Zustand sind, wie das folgende Beispiel erläutert, denjenigen von aus sonst entsprechenden, jedoch isotropen oder weniger anisotropen Massen erhaltenen allgemein überlegen.

Beispiel 65

Dieses Beispiel vergleicht die Eigenschaften einer aus einer hochanisotropen Masse hergestellten Faser im ersponnenen Zustand mit denjenigen einer aus einer schwach anisotropen Masse hergestellten Faser.

Nach allgemeinen, oben beschriebenen Methoden wird eine Poly-(p-benzamid)-Masse in N,N-Dimethylacetamid aus p-Aminobenzoylchloridhydrochlorid unter Verwendung von Lithiumcarbonat hergestellt und die anfallende Masse ($\eta_{inh} = 2,36$) auf einer Ultrazentrifuge der Bauart "Beckman 'L'" unter Verwendung eines Rotors Ti 50 21,5 Std. bei 50 000 U/Min. geschleudert. Die beiden Flüssigkeitsschichten werden getrennt und gesondert durch eine 0,01-cm-Einlochspinnndüse in ein Fällwasserbad ausgestossen, das auf 60 bis 75° C gehalten wird. Die dabei erhaltenen Fäden zeigen nach Trocknung die folgenden Zugfestigkeitseigenschaften:

Faser aus der oberen, schwach anisotropen Schicht	T/E/M ₁ /den 1,2/90/64/22,5
Faser aus der unteren, hochanisotropen Schicht	T/E/M ₁ /den 7,2/8,1/283/48

Beispiel 66

Dieses Beispiel (mit Tabelle VIII) erläutert 1. die Auswirkung des speziellen Amid- oder Harnstoffmediums und 2. in Gegenüberstellung die Wirksamkeit von Lithium- und Calciumchlorid bei der Herstellung von anisotropen Poly-(p-benzamid)-Massen gemäss der Erfindung, deren jede den als für das spezielle, bewertete System möglich ermittelten Polymermaximalgehalt aufweist. Die Tabelle zeigt weiter das relative Lösungsvermögen von Calciumchlorid-Systemen gegenüber Lithiumchlorid-Systemen. Das Lithiumchlorid ist, wie die Tabelle zeigt, im allgemeinen besser.

909887/1693

- 115 -

BAD ORIGINAL

Q-1031

117

Nach der allgemeinen Arbeitsweise von Beispiel 62 wird isoliertes Poly-(p-benzamid) mit einer inhärenten Viscosität von etwa 0,7 hergestellt. Die Massen werden mit jedem der Amid- oder Harnstoffmedien mit einem Gehalt von etwa 4 bis 9 Gew.% an Lithium- oder Calciumchlorid unter Polyamidzusatz bis zur Erzielung des Polyamidmaximalgehaltes hergestellt. Das Salz wird in der Menge zugesetzt, welche den Polyamidgehalt für das jeweilige Amid- oder Harnstoffmedium optimiert. Diese Werte nennt die Tabelle VIII.

T a b e l l e VIII

Teil 1

Amid- oder Harnstoffmedium	Maximale Poly- merkonzentra- tion, Gew.%	Lithiumchlorid- konzentration, Gew.%
<u>Acyclische Amide</u>		
N,N-Dimethylacetamid	20	5,3
N,N-Dimethylpropionamid	28	5,1
N,N-Dimethylbutyramid	30	6,5
N,N-Dimethylisobutyramid	21	9,2
N,N-Dimethylmethoxyacetamid	11	5,1
N,N-Diäthylacetamid	22	5,0
<u>Cyclische Amide</u>		
N-Methylpyrrolidon-2	14	5,2
N-Methylpiperidon-2	11	5,4
N-Methylcaprolactam	13	5,2
N-Äthylpyrrolidon-2	25	5,3
<u>Acetylierte cyclische Amine</u>		
N-Acetylpyrrolidin	17	5,4
N-Acetylpiperidin	14	3,8
<u>Cyclische Harnstoffe</u>		
N,N'-Dimethyläthylenharnstoff	19	5,0
N,N'-Dimethylpropylenharnstoff	16	5,1

T a b e l l e VIII
Teil 2⁺)

Amid- oder Harnstoffmedium	Maximale Polymerkon- zentra- tion, Gew. %	Calcium- chloridkon- zentra- tion, Gew. %	Calciumchlorid- in Bezug auf das Li- thiumchlorid- System +)
<u>Acyclische Amide</u>			
N,N-Dimethylacetamid	11,4	8,0	A
<u>Cyclische Amide</u>			
N-Methylpyrrolidon-2	19	7,6	D
N-Methylpiperidon-2	14	8,7	C
N-Ethylpyrrolidon-2	17	6,4	A
<u>Acetylierte cyclische Amine</u>			
N-Acetylpyrrolidin	17	5,1	B
N-Acetylpiperidin	15	7,7	B

- +)
- A - weniger wirksam - Unterschied < 10, > 5 %
 - B - gleich wirksam - innerhalb 3 % voneinander
 - C - etwas wirksamer - Unterschied < 5, > 3 %
 - D - wirksamer - Unterschied < 10, > 5 %

B e i s p i e l 67

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von Mischpolymeren von Poly-(p-phenylenterephthalamid) und Poly-(p-phenylenisophthalamid), sowie von Massen des- und von Fasern und Folien aus denselben, wobei die Fasereigenschaften von Produkten aus anisotropen und aus isotropen Massen gegenübergestellt werden.

Mischpolymerherstellung: Man gibt sublimiertes Isophthaloylchlorid auf einmal zu einer Lösung von 5,40 g (0,030 Mol) p-Phenylendiamin in einer Mischung von 65 ml Hexamethylphosphoramid und 35 ml N-Methyl-2-pyrrolidon in einem mit einem luftgetriebenen Rührer und einem Calciumchlorid-Trockenrohr versehenen 500-ml-Harzherstellungskessel hinzu, rührt die Mischung 2 Min. und gibt auf einmal gepulvertes, sublimiertes Terephthaloylchlorid unter kräftigem Mischen hinzu, moderiert die Temperatur der Reaktions-

Q-1031

Mischung mit einem kalten Wasserbad (20° C), setzt das Rühren fort, bis eine Masse vorliegt, die sich nicht mehr rühren lässt, lässt die Mischung nun über Nacht bei Raumtemperatur stehen, vereinigt sie dann auf einem 3,785-l-Mischer mit Wasser und rührt bei hoher Geschwindigkeit, wäscht das Polymere unter Rühren auf einem Mischer dreimal mit Wasser und isoliert es unter Filtrieren auf einem grobporigen Sinterglas-Buchnertrichter und trocknet das Polymere dann über Nacht im Vakuumofen bei etwa 70°. Die Polymerausbeuten wie auch die inhärente Viscosität, bestimmt an einer Lösung von 125 mg Polymerem in 25,0 ml 95- bis 98gew.%iger Schwefelsäure, sind in der folgenden Tabelle genannt.

T a b e l l e IX

Misch- poly- meres	Isophthaloyl- chlorid (I), g (Mol)	Terephthaloyl- chlorid (T), g (Mol)	Aus- beute, g	η_{inh}	T/I
A	0,51 (0,0025)	9,65 (0,0475)	11,5	4,48	95/5
B	1,02 (0,005)	9,14 (0,045)	11,2	3,84	90/10
C	1,53 (0,0075)	8,63 (0,0425)	11,4	3,22	85/15
D	2,04 (0,010)	8,12 (0,0400)	11,7	1,69	80/20

Herstellung der anisotropen Masse aus dem Polymeren A: Eine Mischung von 5,0 g Polymer A (gemäss Tabelle IX) und 45,0 g rauchender Schwefelsäure (0,8 % freies SO₂) wird unter Kühlen mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 200-ml-Rundkolben wasserfrei mit einem mechanisch angetriebenen Rührer der Paddelbauart über Nacht gemischt, wobei man das Kühlbad sich während dieses Zeitraums auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Die anfallende, stark viscose Masse zeigt Röhropaleszenz und depolarisiert linear polarisiertes Licht.

Faserherstellung aus dem Polymeren A durch Nassspinnen: Die wie oben erhaltene Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Gas geschleudert und dann mittels einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze durch eine Edelmetallspinndüse von 0,025 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,0076 cm Durchmesser in ein wässriges Bad von 25° C (Breite etwa 5,1 cm und Tiefe etwa 2,54 cm) ausge-

909887/1693

- 119 -

BAD ORIGINAL

Q-1031

stossen. Nach Durchlaufen einer Badstrecke von etwa 0,75 m wird das Vorfadengut unter einem Winkel von etwa 45° aus dem Wasser heraus und zu einer elektrisch angetriebenen Aufwickelvorrichtung geführt und auf einer perforierten Spule mit 7,22 m/Min. gesammelt, worauf man 3 Std. in kaltem, laufendem Wasser wäscht und in Luft bei Raumtemperatur trocknet. Die Fäden zeigen eine geringe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 35° (am Weitwinkel-Röntgendiagramm bestimmt); T/E/M₁/den 7,7/11,3/195/4,22.

Herstellung einer isotropen Masse aus dem Polymeren D: Eine Mischung von 5,0 g Polymer D (vergl. Tabelle IX) und 45,0 g rauchender Schwefelsäure (0,8 % freies SO₃) wird unter Köhlen mit einem Eis-Wasser-Bad in einem 200-ml-Rundkolben wasserfrei mit einem mechanisch angetriebenen Rührer der Paddelbauart übernacht gemischt, wobei man die Mischung sich während dieses Zeitraums auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Die anfallende Masse ist viscos, klar und isotrop.

Faserherstellung aus dem Polymeren D durch Nassspinnen: Die wie oben erhaltene Spinnmasse wird zur Entfernung eingeschlossener Gase geschleudert und dann mittels einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze durch eine Edelmetallspinndüse von 0,025 cm Dicke mit 20 Löchern von 0,0076 cm Durchmesser in ein wässriges Bad von 25° C (Breite etwa 5,1 cm, Tiefe etwa 2,54 cm) ausgestossen. Nach Durchlaufen einer Badstrecke von etwa 0,76 m wird das Vorfadengut aus dem Wasser unter einem Winkel von etwa 45° herausgeführt, d.h. mit einer Führung, und einer elektrisch angetriebenen Aufwickelvorrichtung zugeführt. Das Fadengut wird auf einer perforierten Spule mit 5,9 m/Min. gesammelt, dann 3 Std. in kaltem, laufendem Wasser gewaschen und in Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Die Fäden zeigen eine geringe Kristallinität und einen Orientierungswinkel von 55° (bestimmt am Weitwinkel-Röntgendiagramm); T/E/M₁/den 2,4/25,1/82/5,68.

Beispiel 68

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von Fäden aus einer

anisotropen Masse auf Grundlage von Poly-(p,p'-phenylenbenzamid) und Fluorsulfonsäure.

Durch Auflösen von insgesamt 28 g Poly-(p,p'-phenylenbenzamid) mit einer inhärenten Viscosität von etwa 2,0 (bestimmt in 99,8gew.-%iger Schwefelsäure, Konz. 0,5 %) in 102 ml Fluorsulfonsäure des Handels wird eine dunkelgraue, opake, anisotrope Masse erhalten, die eine ausgeprägte Rührpaleszenz zeigt. Diese Masse wird bis auf eine Restmenge von etwa 5 ml in eine Spinnzelle von 4,7 cm Innendurchmesser und 11,7 cm Tiefe aus "Inconel" gegossen und durch Ausüben eines mechanischen Drucks von 13,4 bis 23,2 kg/cm² auf einen oberhalb der Spinnmasse befindlichen Kolben durch eine 100-Loch-Platinspinndüse (Lochdurchmesser jeweils 0,064 mm) in wasser- von 5 bis 10° C versponnen. Die Fäden werden nach Durchlaufen einer Badstrecke von etwa 140 cm mit 13,7 bis 21,3 m/Min. aufgewickelt und auf der Spule während der Aufwicklung und dann weitere 16 Std. in laufendem Wasser gewaschen, worauf man die Faser auf der Spule 1/2 Std. trocknet in Luft und mit 7,6 m/Min. durch ein auf 635° C aufgeheiztes Rohr (Vorrichtung C) auf das 1,14fache verstreckt. Das Fadengut ergibt ein T/E/M₁ von 3,70/1,2/402 und einen Orientierungswinkel von 21°.

Beispiel 69

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von Fäden aus einer anisotropen Masse, die Poly-(p-phenylen-p,p'-biphenyldicarboxamid), Fluorsulfonsäure und HF enthält.

Zur Bildung einer isotropen Masse löst man 13 g Poly-(p-phenylen-p,p'-diphenyldicarboxamid) ($\eta_{inh} = 2,2$) in 40 ml wasserfreiem HF bei 0° C, kühlt diese Masse übernacht bei -80° C, erwärmt wieder auf 0°, versetzt mit 20 ml Fluorsulfonsäure des Handels, erwärmt die Masse unter Stickstoff auf Raumtemperatur, damit der grösste Teil des HF abdampfen kann, und versetzt am nächsten Tag mit weiteren 5 ml Fluorsulfonsäure. Dabei fällt eine viskose, perlmuttartige, anisotrope Masse an, die aus etwa 25 ml Fluorsulfonsäure, 5 ml HF und 13 g Polymerem besteht, wobei 25 ml der

viscosen, opaken Masse Rührpaleszenz zeigen. Man stösst die Masse unter Verwendung der in dem vorstehenden Beispiel beschriebenen Vorrichtung durch Ausüben eines mechanischen Drucks von 30,2 bis 35,2 kg/cm² auf einen über der Masse befindlichen Kolben in Wasser von 9 bis 11° C zu Fäden aus, die nach Durchlaufen einer Strecke von 140 cm in Wasser und etwa 5 cm in Eiswasser (in welches die Fäden mittels eines um 90° zum Fadenumlauf verdrehten Sauschwänzchens eingeführt werden) mit 18,3 m/Min. aufgewickelt und dann auf der Spule und danach vier weitere Tage mit laufendem Wasser gewaschen werden. Die Fäden werden dann unter Hindurchführen des nassen Fadengutes durch ein auf 550° C aufgeheiztes Rohr (Vorrichtung C) mit 7,6 m/Min. auf das 1,12fache verstreckt. Die einen Titer von jeweils etwa 2 den aufweisenden Fäden ergeben ein T/E/M₁ von durchschnittlich 3,2/7,2/141 vor und 5,4/1,2/508 nach dem Strecken.

Beispiel 70

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von Poly-(3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylterephthalamid) und Poly-(3,3'-dimethoxy-4,4'-biphenylterephthalamid) und anisotropen Oleummassen desselben.

- A) Polymerherstellung: Man arbeitet mit der Abänderung wie in Beispiel 49, dass als Diamin 2,12 g 3,3'-Dimethylbenzidin eingesetzt werden. Das zur Kühlung eingesetzte, feste Kohlendioxid wird bei 15 Min. entfernt; bei 30 Min. bildet sich eine Ausfällung. Man unterbricht das Rühren bei 2 Std. und lässt die Mischung weitere 16 Std. stehen. Das gewaschene und getrocknete Polymere (3,39 g) hat eine inhärente Viscosität von 2,11.

Herstellung der Masse: Man löst 2,0 g des Polymeren durch langsames 48stündiges Rühren wasserfrei in 8,0 ml 100,95%iger Schwefelsäure, wobei eine anisotrope Masse anfällt, die Rührpaleszenz zeigt.

B) Polymerherstellung: Man arbeitet mit der Abänderung wie in Teil (A), dass als Diamin 2,44 g 3,3'-Dimethoxybenzidin eingesetzt werden. Das Rühren wird 2 Std. fortgesetzt, wobei das System während dieses Zeitraums hochviscos wird und sich dann eine Ausfällung bildet. Die Mischung wird 16 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Das gewaschene und getrocknete Polymere (3,9)g hat eine inhärente Viscosität von 0,99.

Herstellung der Masse: Man löst 2,0 g des Polymeren durch langsames, 24stündiges Rühren wasserfrei in 8,0 ml 100,95%iger Schwefelsäure, wobei sich eine klare, isotrope Lösung bildet. Der Zusatz von 0,2 g Polymerem und dessen Auflösung führen zu einer glatten, viscosen, anisotropen Masse, die einen hohen Grad an Röhropaleszenz zeigt.

Beispiel 71

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von Poly-(3-methyl-p-benzamid) und anisotropen Oleummassen desselben, wobei DDA-Werte der Massen genannt sind.

Polymerherstellung: Ein mit einem Rührer der Schneebesen-Bauart, einem Calciumchlorid-Trockenrohr und einem Stickstoff-Einlassrohr versehener 500-ml-Harzherstellungskessel wird mit einem Bunsenbrenner flammbehandelt und gleichzeitig mit Stickstoff gespült, worauf man den Kessel schliesst und in eine Trockenkammer eingibt. In der Trockenkammer werden 24,728 g (0,12 Mol) 3-Methyl-4-aminobenzoylchloridhydrochlorid abgewogen und in den Kessel überführt, den man nun aus der Trockenkammer entnimmt, wieder an den Rührermotor und die Stickstoffleitung anschliesst und auf einem Eis-Bad kühlt.

In das 3-Methyl-4-aminobenzoylchloridhydrochlorid werden unter raschem Rühren rasch 140 ml kalter Tetramethylharnstoff eingegossen. Die anfallende Lösung, die kurz danach eine Ausfällung ergibt, wird 1 Std. bei etwa 5 und 4 Std. bei etwa 25° C gerührt,

Q-1031

124

worauf man die Mischung in festem Kohlendioxid kühlt und 8,868 g (0,12 Mol) Lithiumcarbonat hinzugibt, 1/2 Std. unter Kühlen in festem Kohlendioxid und dann 1 Std. bei etwa 25° C rührt, die Mischung 63 Std. bei etwa 25° C stehenlässt und dann mit Wasser vereinigt, auf einem Mischer rührt und filtriert. Die Ausfällung wird durch Rühren auf einem Mischer und Filtration nach jeder Waschbehandlung dreimal mit Wasser und einmal mit Aceton und Alkohol gewaschen, worauf man das Polymere 16 Std. bei 80° C in einem Vakuumofen unter leichtem Entweichenlassen von unter Druck stehendem Stickstoff trocknet. Ausbeute 100 %; $\eta_{inh} = 0,88$.

Herstellung der Masse: Man vereinigt 1,0 g des obigen Polymeren in einem Reagenzrohr mit 5,66 g 100,81%iger Schwefelsäure (3,6 % freies SO_3) und rührt unter Kühlen bis zum Vorliegen einer Lösung. Diese anisotrope Masse enthält 15 Gew.% Polymeres; DDA = 80,6.

Man vereinigt 1,0 g des obigen Polymeren mit 5,66 g 100,14%iger Schwefelsäure (0,65 % freies SO_3) in einem Reagenzrohr und rührt unter Kühlen bis zum Vorliegen einer Lösung. Diese anisotrope Masse enthält 15 Gew.% Polymeres; DDA = 92,2.

Man vereinigt 10,0 g des obigen Polymeren mit 48,82 g 100,95%iger Schwefelsäure (4,25 % freies SO_3) in einem Reagenzrohr und rührt unter Kühlen bis zum Vorliegen einer Lösung. Diese anisotrope Masse enthält 17 Gew.% Polymeres.

Beispiel 72

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von Poly-(p-phenylenterephthalamid) neben anisotropen Oleummassen und Fasern aus demselben, wobei der DDA-Wert genannt ist.

Eine Lösung von 43,2 g (0,4 Mol) p-Phenylendiamin in 480 ml trockenem Hexamethylphosphoramid und 240 ml trockenem N-Methylpyrrolidon-2 in einem Mischer wird unter Rühren mit 82,1 g

(0,4 Mol) feingemahlenem Terephthaloylchlorid versetzt, wobei sich in etwa 20 Sek. ein Gel bildet, das man nach 20 min. aufbricht und dreimal mit Wasser, zweimal mit Alkohol und zweimal mit Aceton wäscht, wobei 93 g luftgetrocknetes Polymeres ($\eta_{inh} = 3,13$) gewonnen werden. In ähnlicher Weise werden mehrere Ansätze eines eine etwas höhere bzw. niedrigere inhärente Viscosität aufweisenden Polymeren hergestellt und vereinigt, wobei ein Polymeres mit einer inhärenten Viscosität von 3,16 erhalten wird.

Man löst 30 g der Polymermischung bei Raumtemperatur in 272 g 100,4%iger Schwefelsäure zu einer fluiden Zusammensetzung mit einem Polymergehalt von 10 Gew.% auf. Die Masse ist, an ihrem Depolarisationsgrad (DDA-Wert von 93,6) bestimmt, anisotrop.

Die Raumtemperatur aufweisende Masse wird bei $60,8 \text{ kg/cm}^2$ Druck durch eine 60-Loch-Spinndüse mit einem Lochdurchmesser von jeweils 0,064 mm Durchmesser in ein auf 4° C gehaltenes Wasserbad ausgestossen. Die Fäden, die mit 6,4 m/Min. aufgewickelt werden, ergeben nach Trocknen ein T/E/M₁/den von 7,0/10,7/197/4,9.

Beispiel 73

Dieses Beispiel erläutert Bestimmungen von Anisotrop/Isotrop-Phasenbeziehungen für aus verschiedenen, für die Zwecke der Erfindung geeigneten Polymeren und Mischpolymeren hergestellten HF-, FSO_3H - und ClSO_3H -Massen, wobei für ein System eine Bestimmung im einzelnen gezeigt ist und für die anderen Systeme die Ergebnisse (in gleicher Weise erhalten, jedoch ohne Viscositätsbestimmungen) tabellarisch zusammengefasst sind.

- A) Aus den unten genannten Werten und an Hand von Fig. 2 ist zu erkennen, dass in der Neigung einer Kurve der Viscosität der Masse als Funktion der Polymerkonzentration bei beispielhaften Massen gemäss der Erfindung, die Poly-(p-benzamid) in HF enthalten, eine Unstetigkeit vorliegt. Die Kurvenneigung verändert sich, wenn die Polymerkonzentration in den Massen etwa 14 Gew.% erreicht (d. h. bei der kritischen Konzentration). Bei geringeren Polymerkonzentrationen ist die Masse klar und isotrop. Wird dagegen weiteres Polymeres über den kritischen Punkt hinaus zugesetzt, erhält man eine zweite Phase, die bei $15 \pm 0,5$ % sichtbar wird und eine niedrigere Viscosität aufweist und perlmuttartig und opak ist. Diese anisotrope Phase sondert sich von der ursprünglichen, hochviscosen klaren Phase ab.

Zur Gewinnung der Kennwerte bei den obigen Untersuchungen stellt man zwei Poly-(p-benzamid)-Massen in HF durch Vereinigen von Proben des Polymeren mit HF in einem Polyallomer-Pföfrohr (3,8 cm Durchmesser, 10,1 cm Tiefe; nahezu durchsichtig), das mit einer Kappe aus Fluorkohlenstoffharz ("Teflon" (R) TFE, der Anmelderin) versehen ist, durch welche sich eine Viscosimeterspindel in die Masse erstreckt, oder in einer Polyäthylenflasche von etwa 4,4 cm Durchmesser und 10,7 cm Tiefe her, die mit einer Kappe versehen ist, durch welche sich eine Viscosimeterspindel erstreckt.

Durch Einsatz eines Eis-Wasser-Aussenbades wird eine konstante Temperatur von 0° C aufrechterhalten. Die Messung der Viscosität der Gerührten Masse erfolgt mit einem Viscosimeter der Bauart Brookfield Synchro-Lectric Viscometer (Modell RV, Herstellerin die Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Staughton, Mass., U.S.A.) unter Verwendung der von diesem Hersteller gelieferten Spindeln Nr. 4 und 6. Die Viscosität wird für verschiedene Konzentrationen berechnet, indem man die Anzeigen des Viscosimeterzeigers (erhalten bei verschiedenen Spindeleinstellungen, wobei diese die Spindelgeschwindigkeiten und damit die Scherstärke festlegen) zu den Tabellenwerten des "Brookfield Factor Finder" in Beziehung setzt. Mit Zusatz von weiterem Polymerem steigt die Viscosität der Lösung bis auf einen Maximalwert von etwa 3600 P an, der sich beim Vorliegen von 13,4 Gew.% an Polymerem in dem Rohr ergibt. Beim Vorliegen von $20 \pm 1,0$ Gew.% an Polymerem in dem Rohr verschwindet die ursprüngliche klare Phase vollständig und ist nur die anisotrope Phase sichtbar. Die anisotrope Phase zeigt 1. eine Depolarisation der Ebene linear polarisierten Lichtes beim Betrachten durch gekreuzte Polarisatoren in einem Mikroskop, 2. beim Rühren einen starken Perlmuttcharakter und 3. Thixotropie.

Bei diesen Bestimmungen erhaltene Einzelwerte nennt die folgende Tabelle.

T a b e l l e X-A

<u>g Polymeres/ Gew.-% Polymeres</u>	<u>Spindeleinstellung/ Spindelzeiger-An- zeige</u>	<u>Viscosität der Masse (errech- net), P</u>
--	--	--

Masse 1 (unter Verwendung von 58 ml
wasserfreiem HF: $\eta_{inh} = 3,9$)

3/4,9	50*/11,5	46
5/7,9	10*/55,5	110
7/10,8	0,5*/21,5	860
9/13,4	1**/36	3 600
14/19,4	1**/2,0	200

T a b e l l e X-A
(Fortsetzung)

<u>g Polymeres/Gew.% Polymeres</u>	<u>Spindeleinstellung/ Spindelzeiger-An- zeige</u>	<u>Viscosität der Masse (errech- net), P</u>
Masse 2 (unter Verwendung von 90 ml wasser- freiem HF; gleiches Polymeres wie in Masse 1)		
4/4,2	100*/10,5	2,1
6/6,2	50*/48	19
8/8,1	20*/90	90
10/10,0	1*/51	1 020
12/11,8	0,5*/44	1 760
14/13,5	2,5**/80	3 200
16/15,1	1**/28	2 800
19/17,5	1**/17	1 700
21/18,9	1**/8	800
22/19,6	1**/4	400
24/21,0	1**/3	300

*) Verwendung von Spindel Nr. RV 4
 **) " " " Nr. RV 6

Trägt man die Viscosität gegen die Polymerkonzentration auf (vergl. Fig. II, in welcher beide Wertreihen auf einer Kurve aufgetragen sind), ergibt sich der kritische Punkt bei etwa 14 Gew.% Polymerem. Die Endviscosität von 200 bis 400 P beträgt etwa 4 bis 6 % der höchsten gemessenen oder aus Fig. 2 aus der Viscosität an der Stelle der Kurvenunstetigkeit ermittelten Massenviscosität (Bulk Viscosity).

(Die obigen Viscositätsbestimmungen erfolgen mit einem ungeeichten Viscosimeter-Spindel-System in Behältern nicht optimaler Abmessungen; während die relativen Viscositätsbestimmungen bei den Massen genau sind, brauchen die Absolutwerte nicht zwangsläufig korrekt zu sein.)

B) Unter Anwendung der obigen Methoden werden die in der Tabelle X-B genannten Werte für die genannten Systeme gewonnen. Bei den Systemen der Tabelle X-B sind Viscositätsminderungen

(ähnlich wie die obengenannten) qualitativ zu beobachten wenn die jeweilige Masse während der Erhöhung ihrer Polymerkonzentration von isotrop in anisotrop übergeht. Die anisotropen Massen sind, wie oben, dem Aussehen nach perlmuttartig und depolarisieren die Ebene linear polarisierten Lichtes bei Betrachtung durch Kreuzpolaroide mit einem Mikroskop. Die Spalte "Polymer nach" nennt ein Beispiel, dessen allgemeine Arbeitsweise zur Herstellung des jeweiligen Polymeren oder Mischpolymeren, dessen Masse nach den Methoden des vorliegenden Beispiels bewertet wird, Anwendung finden kann. Hierbei bedeutet "a" im Falle von "A" die Polymerkonzentration in der Masse, bei der sich eine sichtbare Opaleszenz oder eine zweite (anisotrope) Phase ergibt, und "B" eine Polymerkonzentration, bei der nur eine einzige Phase (anisotrope) Phase sichtbar ist.

"b" bedeutet, dass anscheinend zwei anisotrope Phasen gebildet werden, die eine bei etwa 15 und andere bei 19 bis 20 Gew.%.
 Im Falle c-1 beträgt das Molverhältnis von $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ zu $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ 50 : 50 und im Falle c-2 90 : 10.

T a b e l l e X-B

Phasenbeziehungen anisotroper und isotroper Massen

<u>Polymeres</u> nach Bei- spiel	<u>η_{inh}</u>	<u>Lösungsmittel</u>	<u>A^a, %</u>	<u>B^a, %</u>
1	4,0	HF	13	20-21
62-A	2,86	FSO ₃ H	9	12-13
62-A	3,9	HF 3	15 + 0,5	19
62-A	2,86	HF	17	18-19
62-A	3,9	FSO ₃ H	8	10
28	2,0	FSO ₃ H	11-12	14-15
27	1,55	FSO ₃ H	9	15b
1	3,4	FSO ₃ H	7-8	9-10
62-A	2,86	ClSO ₃ H	8	10

T a b e l l e X-B
(Fortsetzung)

<u>Polymeres</u>		<u>Lösungsmittel</u>	<u>A^a, %</u>	<u>B^a, %</u>
nach Bei- spiel	η inh			
1	3,4	ClSO ₃ H	7	9
28	~ 2,0	ClSO ₃ H	9	-
23/c-1	3,2	FSO ₃ H	9	11
23/c-2	3,5	FSO ₃ H	8	10
23/c-1	3,2	ClSO ₃ H	9	10
23/c-2	3,5	ClSO ₃ H	8	10

Beispiel 74

Dieses Beispiel erläutert die Auswirkungen der Parameter 1. Säurestärke und Polymerkonzentration, 2. inhärente Viscosität des Polymeren und 3. von Salzzusätzen auf die anisotropen Schwefelsäure- und Oleummassen gemäss der Erfindung auf Basis von Poly-(p-benzamid) und Poly-(p-phenylenterephthalamid).

Säurestärke und Polymerkonzentration: Die Ergebnisse von Löslichkeitsuntersuchungen von Poly-(p-benzamid) in Schwefelsäure und Oleum sind in den Tabellen XI und XII zusammengestellt. Zur Gewinnung der Löslichkeitswerte gibt man zu der Säure oder dem Oleum in einem Rundkolben, der mit einem geschliffenen Glaslager und einem Rührstab mit einem am Stabende angesetzten Paddelrührer aus Fluorkohlenstoffharz ("Teflon" [®] TFG) versehen ist, einen Überschuss an Polymerem. Die Temperatur des Kolbeninhalts wird mit einem Wasserbad von Raumtemperatur moderiert. Nach langzeitigen Rührperioden (z. B. von 2 bis 16 Std.) gibt man Anteile an Säure oder Oleum hinzu und bestimmt visuell die Maximalkonzentration als den Punkt, an dem sich kein Feststoff beobachten lässt. Zu den röhropaleszenten, flüssigen, anisotropen Massen werden weitere Anteile an Säure oder Oleum zugesetzt, bis die Masse visuell klar wird: die Polymerkonzentration beim visuellen

Klarwerden der Masse wird als kritischer Konzentrationspunkt aufgezeichnet. Die genannten Werte sind an Poly-(p-benzamid)-Proben mit einer inhärenten Viscosität von 2,72 und 1,53 gewonnen worden.

T a b e l l e X I

Löslichkeit von Poly-(p-benzamid) ($\eta_{inh} = 2,72$)^a
in Schwefelsäure

<u>H₂SO₄, %</u>	<u>Maximallöslichkeit^b</u>	<u>kritischer Punkt^c</u>
96,3	4,5	keiner
97,3	7,14	keiner
99,2	10,3	8,67
100,5	12,7	8,67
102,3	14,4	8,55
104,5	14,5	8,76

- a) In N,N-Dimethylacetamid hergestellt und mit Li₂CO₃ neutralisiert.
b) Visuell als Konzentration (Gew.% Polymeres) bestimmt, bei der keine Feststoffteilchen zu beobachten sind.
c) Gew.% Polymeres in der Masse.

T a b e l l e X I I

Löslichkeit von Poly-(p-benzamid) ($\eta_{inh} = 1,53$)
in Schwefelsäure

<u>H₂SO₄, %</u>	<u>Maximallöslichkeit^b</u>	<u>kritischer Punkt^c</u>
99,2	11%	9,68%
95,9	6,7	-
100,5	15,5	9,60

- a) Visuell als Konzentration (Gew.% Polymeres) bestimmt, bei welcher keine Feststoffteilchen zu beobachten sind.
b) Gew.% Polymeres in der Masse.

Unter Verwendung der Werte der obigen Tabellen lassen sich Phasendiagramme der in Fig. IV gezeigten Art zeichnen.

Bei entsprechenden Bestimmungen an einer Poly-(p-phenylenterephthalamid)-Probe mit einer inhärenten Viscosität von 3,32 erhaltene Werte sind in der Tabelle XIII zusammengestellt; ein auf Grund dieser Werte erhaltenes Phasendiagramm zeigt die Fig. V.

T a b e l l e XIII

Löslichkeit von Poly-(p-phenylenterephthalamid) ($\eta_{inh} = 3,3$)
in Schwefelsäure

<u>H₂SO₄, %</u>	<u>Maximallöslichkeit^b</u>	<u>kritischer Punkt^c</u>
97,3	4,6	-
99,2	7,8	-
100,5	11,7	8,65

a) Visuell als Konzentration (Gew.% Polymeres) bestimmt, bei welcher keine Feststoffteilchen zu beobachten sind.

b) Gew.% Polymeres in der Masse.

Inhärente Viscosität des Polymeren: Bei einem gegebenen Polymeren in einer gegebenen Säure ist eine Veränderung der kritischen Konzentration mit dem Molekulargewicht (oder der inhärenten Viscosität) des Polymeren zu erwarten. Werte für Poly-(p-phenylenterephthalamid)-Proben verschiedener inhärenter Viscosität sind in Tabelle XIV genannt. Zur Gewinnung dieser Werte löst man eine ausreichende und bekannte Menge des Polymeren vollständig auf, titriert dann die anfallenden anisotropen Massen (unter Mischen mit einer Spachtel) mit der gleichen Säure oder mit dem gleichen Oleum, bis die Massen bei Scherbeanspruchung visuell klar sind, wobei diese Methode zum Auflösen des Polymeren auf Grund der sehr hohen Viscosität der Masse mehrere Tage bis zu mehreren Wochen erfordern kann. Allgemein ist diese Methode bei den Polymeren zufriedenstellender, deren inhärente Viscosität unter 3,5 liegt.

Tabelle XIV

Kritische Punkte (oder Konzentrationen)
von Poly-(p-phenylenterephthalamiden)
in 100,2%iger Schwefelsäure

Polymeres, η_{inh}	Kritische Konzentration (a), %
1,24	10,81
2,23	9,47
2,64	9,52
2,70	9,13
2,76	8,92
2,80	8,95
3,05	8,77
3,37	8,39

a) Gew.% an Polymerem in der Masse

Die Tabelle XV gibt die entsprechende Information für Poly-(b-benzamid), wobei die Werte dieser Tabelle einen Trend zu niedrigeren kritischen Konzentrationen beim Ansteigen der inhärenten Viscosität des Polymeren zeigen. Die Werte der Tabellen XIV und XV sind in den Fig. VI bzw. VII graphisch dargestellt.

Tabelle XV

Kritische Punkte (oder Konzentrationen)
von Poly-(p-benzamid)
in Schwefelsäure

Polymeres, η_{inh}	H ₂ SO ₄ , %	Kritische Konzentration, %
1,67	99,5	9,88
1,67	100,3	9,55
1,71	99,7	9,74
1,75	100,5	9,57
1,75	100,5	~10,00
2,16	100,2	9,67
2,56	100,2	9,22
2,76	100,2	9,30
2,76	100,3	9,69

a) Gew.% an Polymerem in der Masse

909887/1693

Salzzusätze führen bei Oleummassen von (I) Poly-(p-phenylenterephthalamid) ($\eta_{inh} = 2,80$) und (II) Poly-(p-benzamid) ($\eta_{inh} = 2,72$) nach Zusatz einer bestimmten Menge an Salz jeweils zum Übergang in einen Feststoffbrei. Die zur Bildung des Breis benötigte Menge an Salz ist in der Tabelle XVI für Massen genannt, die anfänglich 3,0 g des Polymeren und 27,0 g 100,2%ige Schwefelsäure enthalten.

T a b e l l e XVI

Verfestigungsbeziehungen zwischen
Masse und Salz

<u>Polymeres in der Masse</u>	<u>Salz</u>	<u>Salzmenge für das Auftreten eines Feststoffbreis, g</u>
I	Na_2HPO_4	0,6
II	Na_2HPO_4	0,8
I	KOAc^a	0,6
II	Na_2SO_4	0,8

a) Kaliumacetat

Die Salze werden in 0,2-g-Anteilen zugesetzt. Wenn in der Masse jeweils geringere Mengen an Salz als die in der Tabelle genannten vorliegen, bleiben die Massen fluid und zeigen Rührropfbesonderheiten.

B e i s p i e l 75

Dieses Beispiel erläutert die Auswirkung von Temperatur und Gewichtsprozentensatz an Polymeren auf die kritischen Konzentrationenpunkte für Poly-(p-benzamid) und Poly-(p-phenylenterephthalamid).

Ähnlich wie oben wird Poly-(p-benzamid) mit einer inhärenten Viskosität von etwa 2,72 hergestellt. Die Massen werden mit verschiedenen Konzentrationen, nämlich 9,2, 10,0 und 12,0 % in

99,5gew.%iger H_2SO_4 bei Raumtemperatur, zubereitet, wobei jede dieser Massen bei dieser Temperatur anisotrop ist. Bei allmählich gesteigerter Temperatur unterliegen die drei Masseproben einer Umwandlung in im wesentlichen isotrope Massen bei 29, 53, bzw. $77^\circ C$.

Ähnlich wie oben wird Poly-(p-phenylenterephthalamid) mit einer inhärenten Viscosität von etwa 3,16 hergestellt. Die Massen werden mit verschiedenen Konzentrationen, nämlich 9,2, 10,0 und 12,0 % in 100,3gew.%iger H_2SO_4 bei Raumtemperatur zubereitet, wobei jede dieser Massen bei dieser Temperatur anisotrop ist. Bei allmählich gesteigerter Temperatur unterliegen die drei Masseproben einer Umwandlung in im wesentlichen isotrope Massen bei 41, 67 bzw. $109^\circ C$.

Die Punkte, an welchen jede der obigen Proben der Umwandlung in eine im wesentlichen isotrope Masse unterliegt, stellen die kritischen Volumenkonzentrationspunkt jeder Probe dar. Wie das vorliegende Beispiel zeigt, ist dieser Punkt bei einem gegebenen Polymer-Flüssig-medium-System von der Temperatur der Masse und dem Gewichtsprozentatz an dem in ihr vorliegenden Polymeren abhängig.

22. November 1968

P a t e n t a n s p r ü c h e

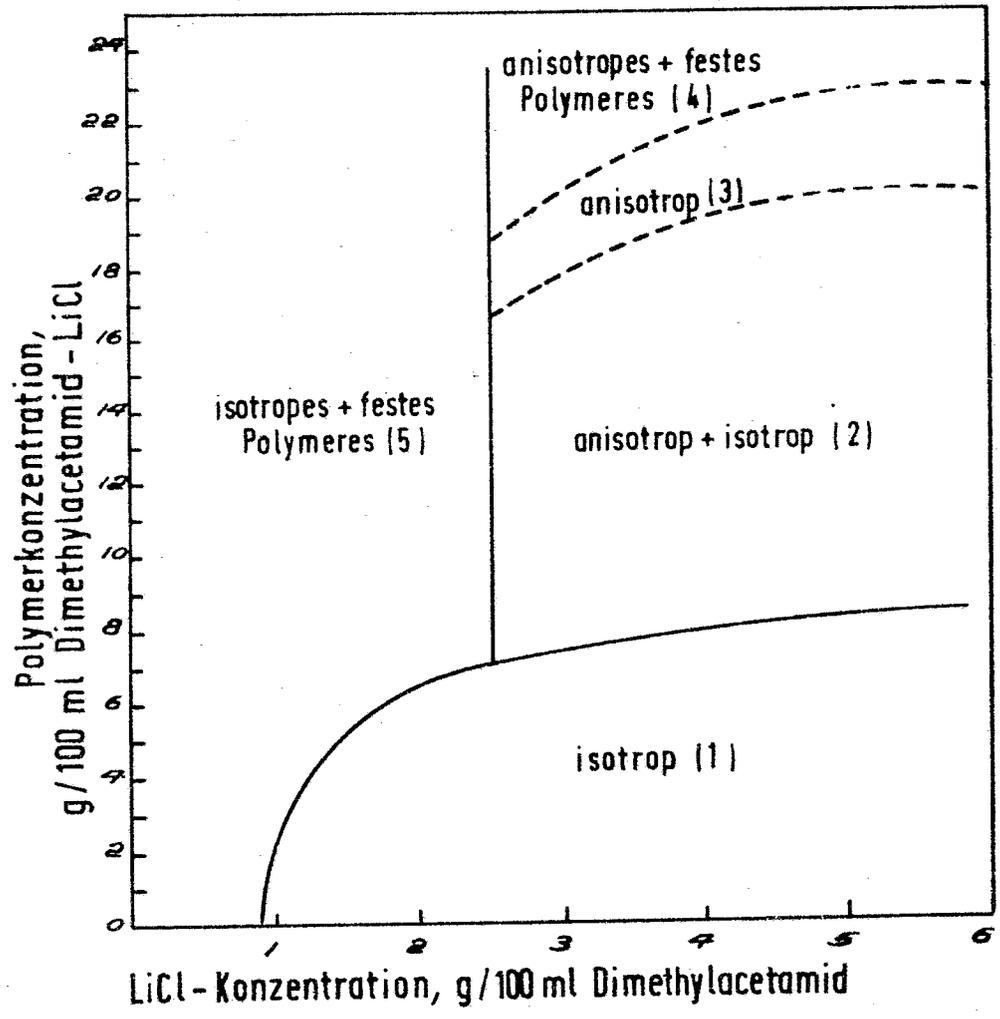
1. Optisch anisotrope Masse, bestehend im wesentlichen aus
 - I. im wesentlichen aus carbocyclischen, aromatischen Homo- und Mischpolyamiden, bei denen von jedem aromatischen Kern ausgehende, kettenverlängernde Bindungen koaxial oder parallel und entgegengesetzt gerichtet verlaufen, bestehenden Polymeren und
 - II. einem flüssigen Medium aus der Gruppe
 - A) Amide, Harnstoffe und Mischungen derselben aus der Gruppe
 N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylpropionamid,
 N,N-Dimethylbutyramid, N,N-Dimethylisobutyramid,
 N,N-Dimethylmethoxyacetamid, N,N-Diäthylacetamid,
 N-Methylpyrrolidon-2, N-Methylpiperidon-2,
 N-Methylcaprolactam, N-Äthylpyrrolidon-2, N-Acetyl-
 pyrrolidin, N-Acetylpiperidin, N,N'-Dimethyläthylen-
 harnstoff, N,N'-Dimethylpropylenharnstoff, Hexamethyl-
 phosphoramid und N,N,N'-Tetramethylharnstoff,
 - B) konzentrierte Schwefelsäure,
 - C) Fluorwasserstoffsäure und
 - D) Chlor- oder Fluorsulfonsäuren,
 wobei das Polyamid in einer über dem kritischen Konzentrationsspunkt liegenden Konzentration vorliegt.
2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Medium ein Amid, Harnstoff oder eine Mischung dieser mit einem Gehalt an einem Salz aus der Gruppe Lithiumchlorid und Calciumchlorid ist.
3. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Medium konzentrierte Schwefelsäure mit einer Konzentration von über etwa 98 Gew.% ist, wobei die Säure freies SO₃ enthalten kann.

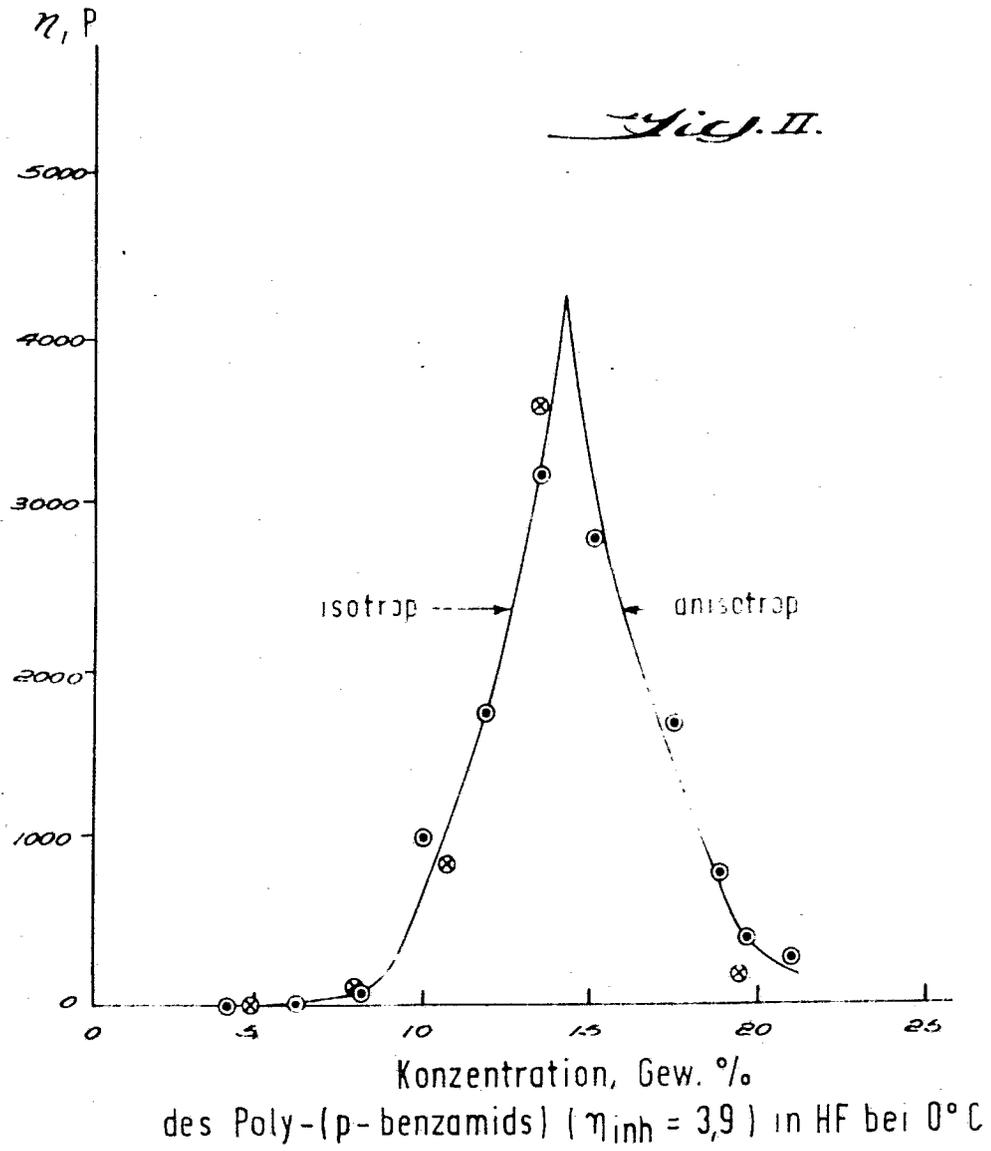
4. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamide in dem flüssigen Medium in Form im wesentlichen stabartiger Gebilde vorliegen.
5. Faser bzw. Faden aus Polymeren, die im wesentlichen aus carbocyclischen, aromatischen Homo- oder Mischpolyamiden bestehen, bei denen von jedem aromatischen Kern ausgehende kettenverlängernde Bindungen koaxial oder parallel und entgegengesetzt gerichtet verlaufen, wobei die Faser bzw. der Faden einen Anfangsmodul von über etwa 300 g/den und einen Orientierungswinkel kleiner als etwa 35° besitzt.
6. Im ersponnenen Zustand befindliche Faser bzw. Faden nach Anspruch 5 mit einer Festigkeit von über etwa 5 g/den und einem Orientierungswinkel kleiner als etwa 45° .
7. Faser bzw. Faden nach Anspruch 6 mit einem Anfangsmodul von über etwa 200 g/den.
8. Wärmebehandelte Faser bzw. Faden aus Polymeren, bestehend im wesentlichen aus carbocyclischen, aromatischen Homo- oder regellosen Mischpolyamiden, bei denen von jedem aromatischen Kern ausgehende kettenverlängernde Bindungen koaxial oder parallel und entgegengesetzt gerichtet verlaufen.
9. Faser bzw. Faden nach Anspruch 8 mit einem Anfangsmodul von über etwa 300 g/den und einem Orientierungswinkel kleiner als etwa 35° .

138
Leerseite

-45-

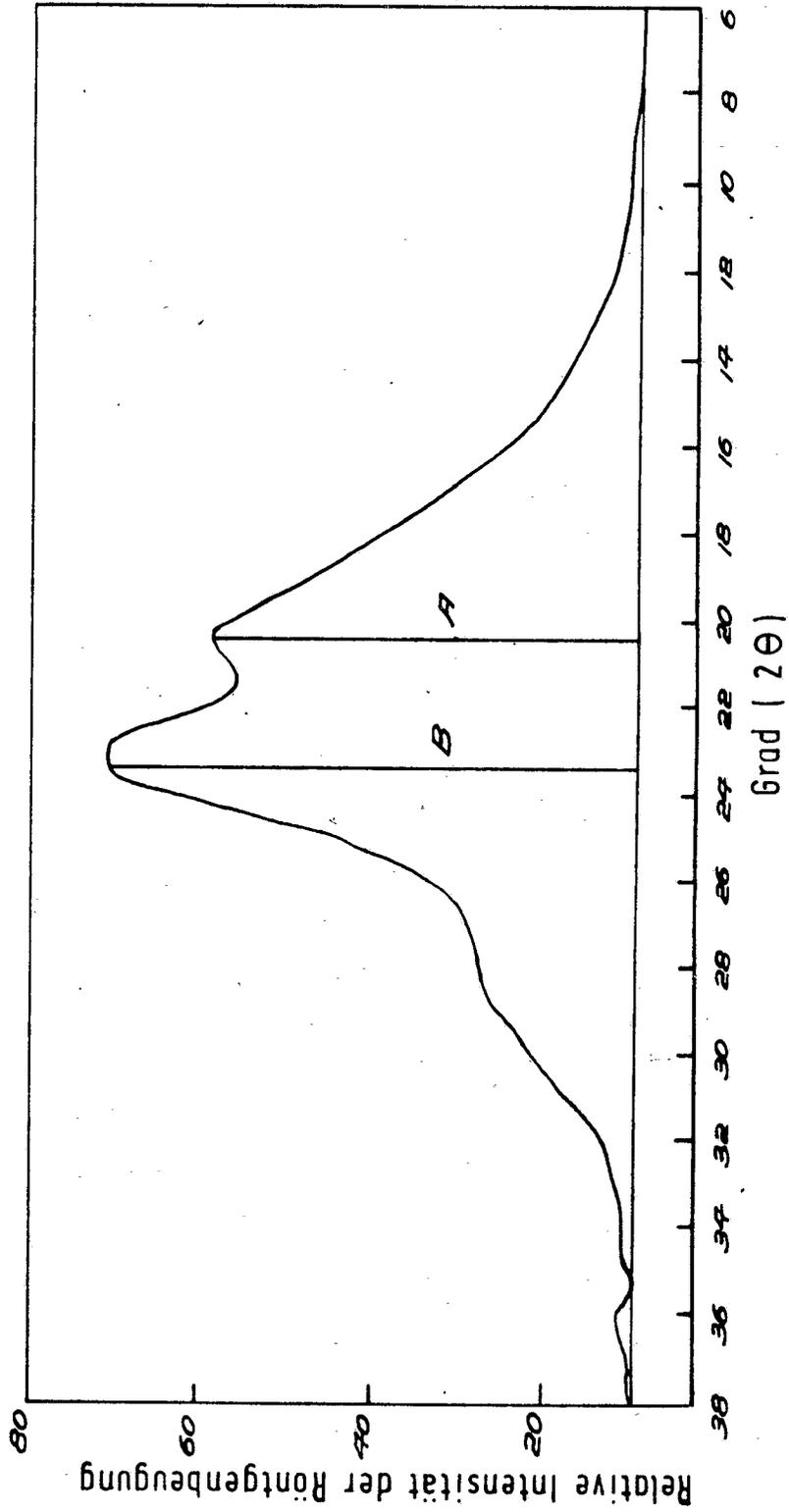
Fig. I.





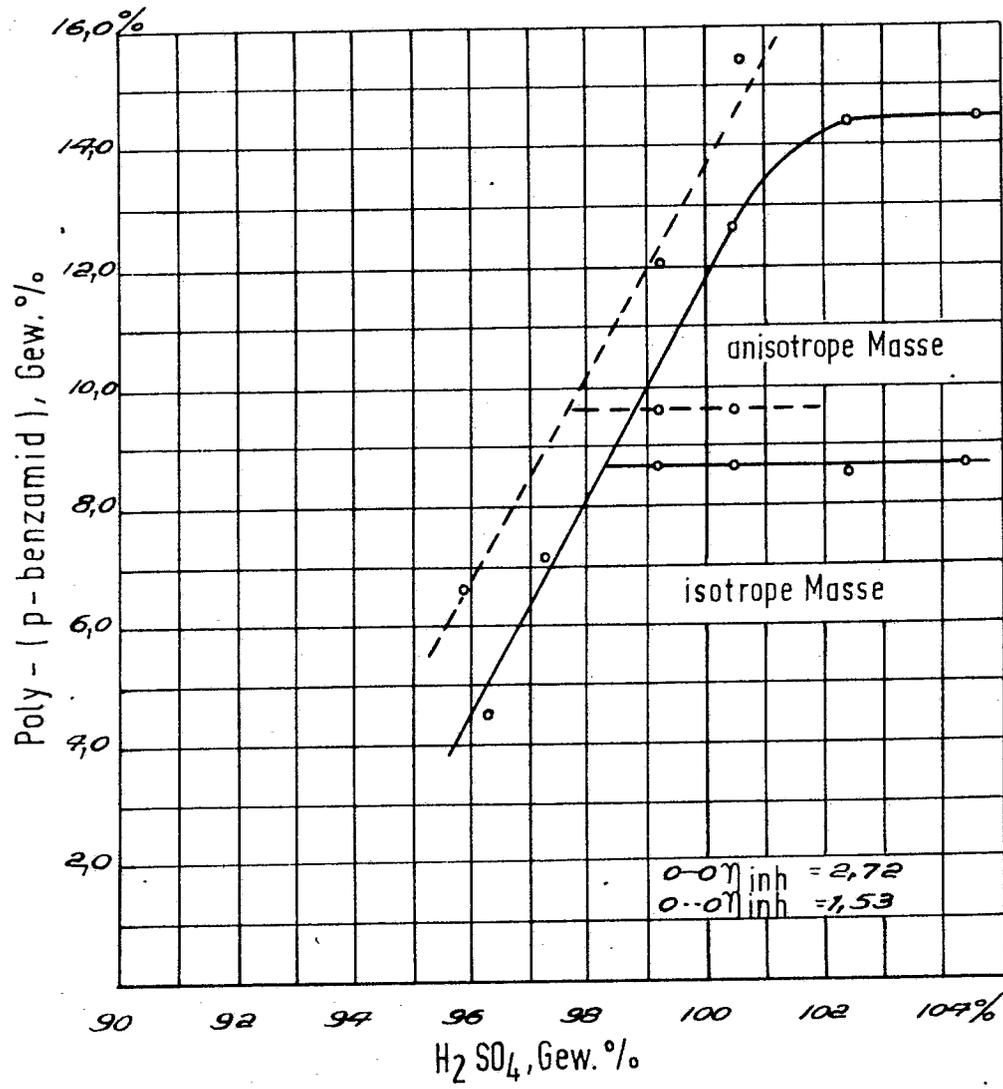
-140-

Fig. III.



- 141 -

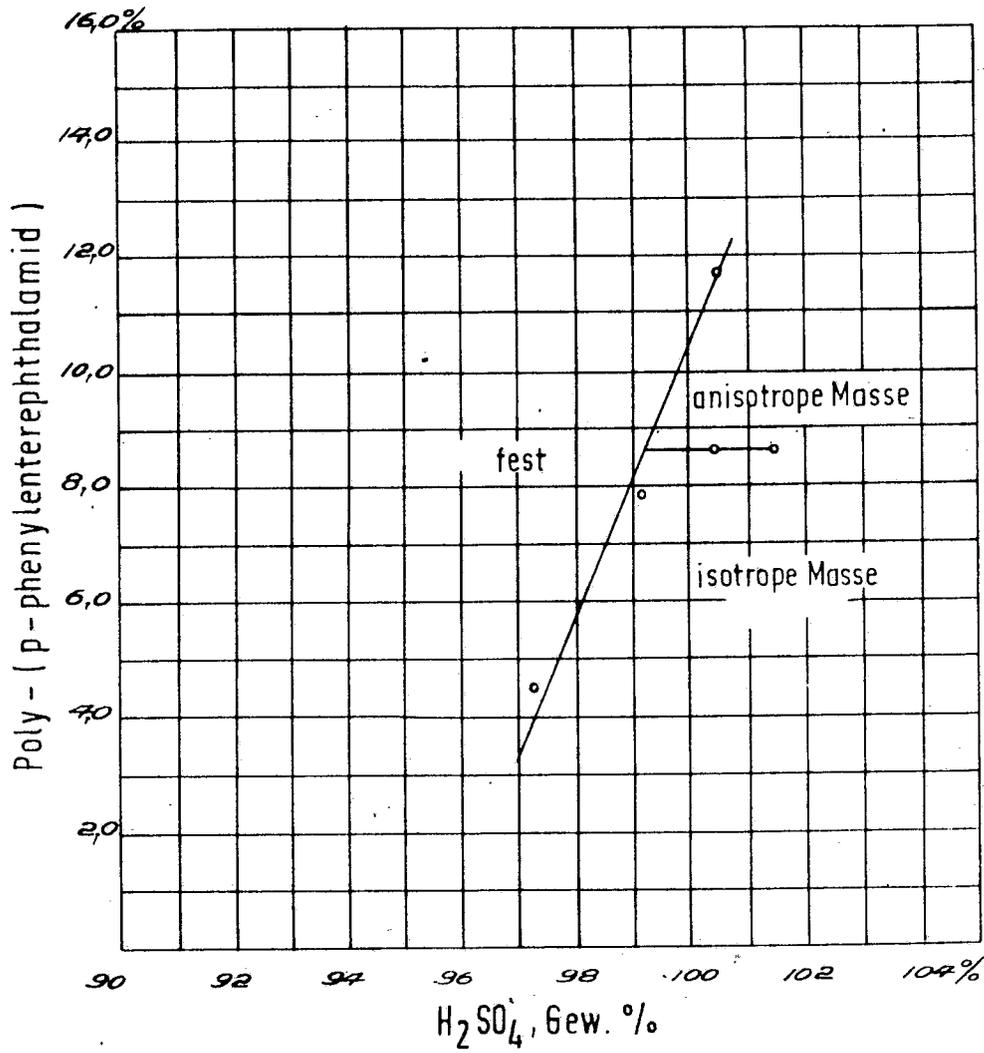
Fig. IV.



909887/1693

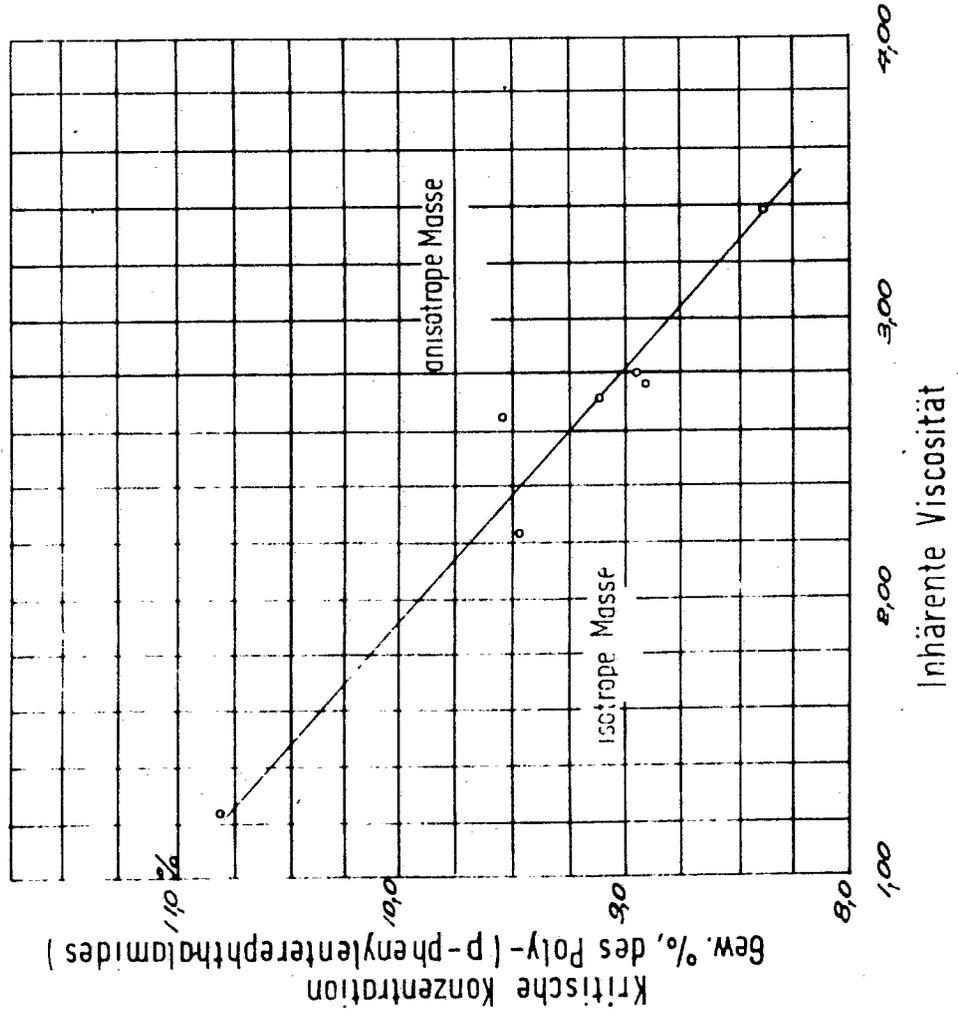
-142-

Fig. V.



909887/1693

Fig. II.



- 114 -

Fig. III.

