

10



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 000 740
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 78100522.8

61

Int. Cl.²: **D 01 F 8/04,**
D 01 F 8/08, D 01 F 6/18

22

Anmeldetag: 27.07.78

30

Priorität: 10.06.77 DE 2736065

71

Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1(DE)

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.79 Patentblatt 79/4

72

Erfinder: **Reinehr, Ulrich, Dr.**
Röntgenstrasse 29
D-4047 Dormagen(DE)

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

72

Erfinder: **Druschke, Frank, Dr.**
Germaniastrasse 101
D-4150 Krefeld 1(DE)

54

Verfahren zur Herstellung von hydrophilen Fäden und Fasern nach dem Trocken-Düsen-Nassspinnverfahren.

57

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrophilen, eine Kernmantelstruktur aufweisenden Fäden oder Fasern mit einer Porosität von mindestens 10 % und einem Wasserrückhaltevermögen von mindestens 10 % bei einer Faserquellung, die geringer ist als das Wasserrückhaltevermögen. Das Verfahren wird durchgeführt durch Verspinnen einer Lösung eines synthetischen fadenbildenden Polymers, insbesondere von Acrylnitril-Polymerisaten nach dem Trockendüsen - Nassspinnverfahren, indem man die Fäden unmittelbar nach Austritt aus der Spinndüse und vor dem eigentlichen Koagulationsprozeß im Fällbad mit Wasserdampf oder dem Dampf einer anderen, die Fäden koagulierenden Flüssigkeit in Berührung bringt.

EP 0 000 740 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Dn-Ad/AB

Verfahren zur Herstellung von hydrophilen Fäden und Fasern
nach dem Trocken-Düsen-Naßspinnverfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrophilen Kern/Mantelstruktur aufweisenden Fäden oder Fasern aus fadenbildenden Polymeren, insbesondere aus Acrylnitrilhomo- oder Copolymerisaten nach der Trocken-Düsen-Naßspinnmethode in Gegenwart von Wasserdampf als erstes Fällmedium für Polyacrylnitrilfäden.

Das Trocken-Düsen-Naßspinnverfahren wird im allgemeinen angewendet, um die Verstreckung der Fäden zu erleichtern, die Porosität der Faserstruktur zu verringern (vergl. die DT-OS 1 660 463), oder aber auch wie in der US-PS 3 415 922 beschrieben, um den Rohton der Fäden zu verbessern. Der Abstand zwischen Düse und Badoberfläche darf nach der DT-OS 1 660 463 nicht mehr als 11,4 cm betragen, um ein Zusammenlaufen und Verkleben der einzelnen Spinnfäden zu verhindern. Dieser maximale Abstand von 11,4 cm wird verwirklicht, indem man zur Verstärkung der anfänglichen Koagulierung des ausgespritzten fadenbildenden Materials die Fäden durch eine Nebelatmosphäre aus Wasser, dem Spinnlösungsmittel oder einem Gemisch der beiden, welches mittels Luftzufuhr aus Düsen

- 2 -

in einer Kammer feinst versprüht wird, geleitet werden, ehe die Fäden im Fällbad vollständig koaguliert werden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man anstelle von unporösen Fasern Kern/Mantelstruktur aufweisende Acrylfasern hoher Hydrophilie nach der Trocken-Düsen-Naßspinnmethode erhält, wenn man Wasserdampf statt fein zerstäubter Wasser-Luftgemische bzw. Wasser-Luft-Lösungsmittelgemische als erstes Fällmedium einsetzt.

10 Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von hydrophilen Kern-Mantel-Struktur aufweisenden Fäden oder Fasern aus fadenbildenden synthetischen Polymeren mit einer Porosität von mindestens 10 % und einem Wasserrückhaltevermögen von mindestens 10 % bei einer Faserquellung, die geringer ist als das Wasserrückhaltevermögen, durch Verspinnen einer Polymerlösung nach dem Trocken-Düsen-Naßspinnverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man 15 die Fäden unmittelbar nach Austritt aus der Spinn Düse und vor dem eigentlichen Koagulationsprozeß im Fällbad mit 20 Wasserdampf oder dem Dampf einer anderen die Fäden koagulierenden Flüssigkeit in Berührung bringt.

Bei dieser Technik, d.h. bei der Verwendung von Wasserdampf spielt auch der aus der Patentliteratur bekannte maximal einzuhaltende Abstand zwischen Düse und Fällbadoberfläche von 11,4 cm keine wesentliche Rolle. Der Abstand 25 zwischen Düse und Fällbad kann beispielsweise 50 cm und mehr betragen, ohne daß die Fäden zusammenlaufen und verkleben.

Zweckmäßigerweise wird der Wasserdampf oberhalb der Düse in den Spinn schacht zentral eingeblasen. Es können auch 30 Dampf/Luftgemische eingesetzt werden. Im allgemeinen reichen

- 3 -

Dampfmengen von ca. 1 kg Dampf pro kg Spinngut aus, um bereits hydrophile Kern/Mantelstruktur aufweisende Acrylfasern zu erzeugen, wenn man von einer Polyacrylnitrilspinnlösung der Konzentration ca. 30 % ausgeht.

- 5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Polymerisate, die normalerweise nicht hydrophil sind, vorzugsweise Acrylnitrilpolymerisate und besonders bevorzugt solche mit mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mit mindestens 85 Gew.-% Acrylnitrileinheiten, versponnen.
- 10 Erfindungsgemäß geeignete Dämpfe zur Vorkoagulation der noch nicht verfestigten Fäden sind neben Wasserdampf alle Dämpfe von Substanzen, die für die versponnenen Polymerisate, insbesondere Acrylnitrilpolymerisate, ein Nichtlösungsmittel darstellen wie beispielsweise im Falle von Acrylnitrilpolymerisaten, ein- und mehrfach substituierte Alkyläther und
- 15 -ester mehrwertiger Alkohole, wie Diäthylenglykol, Tripropylenglykol, Glykolätheracetate. Ferner sind Alkohole wie 2 Äthylcyclohexanol, Glycerin, Ester oder Ketone oder Gemische, z.B. aus Äthylenglykolacetaten, geeignet. Besonders bevorzugt sind neben Wasser solche Substanzen, die sich leicht
- 20 verdampfen lassen, deren Flammpunkt hoch liegt und deren Brennbarkeit gering ist, beispielsweise Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff.
- 25 Je nach Intensität der Dampfeinblasung auf die Polymerfäden lassen sich sowohl die Querschnittsstruktur als auch die Breite der Mantelfläche und die Hydrophilie der Fäden steuern.

Die Dicke und somit die Saumbreite der Mantelfläche läßt sich erfindungsgemäß durch die Wahl des Verhältnisses von

- 30 Luft zu Dampfgemisch oder auch nur der Dampfmenge derart

steuern, daß bei hohen Dampfmengen vorzugsweise Kern/Mantelfasern mit großer Saumbreite der Mantelfläche, die bis zu ca. 75 % der gesamten Faserquerschnittfläche ausmachen können, erzeugt werden.

- 5 Setzt man beim Spinnprozeß nur wenig Dampf ein, so erhält man umgekehrt Kern/Mantelfasern, die sich mehr und mehr der beim Naßspinnprozeß üblichen Querschnittsstruktur nähern und die ein entsprechend niedriges Wasserrückhaltevermögen aufweisen.
- 10 Die Querschnittsstruktur der Kern/Mantelfasern wurde anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt. Zur Bestimmung des Kern- bzw. Mantelflächenanteils der Fasern wurden jeweils ca. 100 Faserquerschnitte durch quantitative Analyse mit dem Bildanalysengerät "Classimat" der Firma LEITZ ausgewertet.
- 15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Dampf bevorzugt oberhalb der Spinndüse in Richtung des Fadenabzuges eingeblasen. Es ist jedoch eine Anblasung quer zu den Fäden auch unterhalb der Düse möglich, wenn die Anblasung so erfolgt, daß keine zu starke Turbulenz auftritt.
- 20 Die Fäden und Fasern hergestellt nach dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung zeigen durch ihre poröse Kern-Mantel-Struktur eine hohe Saugfähigkeit, Wasseraufnahme ohne Quellung, schnellen Feuchtigkeitstransport und hohe Feuchteaufnahme sowie, ebenfalls bedingt durch die poröse Struktur,
25 eine niedrige Dichte. Durch die Summe dieser positiven Eigenschaften in einem einzigen Faserprodukt wird somit eine Faser zur Verfügung gestellt, aus der sich textile Gebilde, insbesondere Kleidungsstücke, fertigen lassen, die

ihrem Träger einen hervorragenden Tragekomfort vermitteln.

- Die Bestimmung der zur Charakterisierung der Fäden dienenden physikalischen Größen wurde, wie nachstehend beschrieben, ausgeführt. Diese Meßmethoden beziehen sich auf gefärbte bzw. blindgefärbte von Präparation befreite Fasern, Garne oder Textilflächengebilde.

Meßmethoden:

Quecksilber-Dichte-Bestimmung (ρ_{Hg})

- 10 Nach Ausheizen der Probe bei 50°C unter Vakuum (10^{-2} mbar) wird die Hg-Dichte (mittlere scheinbare Dichte) durch Volummessungen in Quecksilber bei einem Überdruck von 10 bar festgestellt.

Helium-Dichte-Bestimmung (ρ_{He})

- 15 Nach Ausheizen der Probe bei 50°C unter Vakuum (10^{-2} bar) wird die Helium-Dichte ("wahre Dichte) durch Volummessung in Helium mit einem Gasvergleichspyknometer festgestellt.

Definition der Porosität (P)

20
$$P = [1 - (\rho_{\text{Hg}} / \rho_{\text{He}})] \cdot 100 \%$$

Definition der Kern-Mantel-Struktur

Im Rasterelektronenmikroskop nach üblichen Techniken - mit Gefrierbruch, Ionenätzung und Goldbedampfung - präparierte Proben lassen im Faserquerschnitt eine Kern-Mantel-

Struktur erkennen, dadurch gekennzeichnet, daß die im Kern
erkennbaren Poren im Mittel deutlich größer sind als die Poren
im Mantel. Der Mantel kann insbesondere kompakt erscheinen,
d.h. im wesentlichen keine Poren über 300 Å Durchmesser auf-
weisen.

Die Manteldicke an der Faseroberfläche wird bestimmt als
der Abstand des Faser-Äußeren (von außen senkrecht nach
innen schreitend) bis zu der Stelle, an der der geschilderte
Strukturunterschied erkennbar wird.

10 Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (WR):

Das Wasserrückhaltevermögen wird in Anlehnung an die DIN-
Vorschrift 53814 (vgl. Melliand Textilberichte 4 1973,
Seite 350) bestimmt.

Die Faserproben werden 2 Stunden in Wasser getaucht, das
0,1 % Netzmittel enthält. Danach werden die Fasern 10
Minuten zentrifugiert mit einer Beschleunigung von
10 000 m/sec² und die Wassermenge gravimetrisch ermittelt,
die in und zwischen den Fasern zurückgehalten wird. Zur
Bestimmung des Trockengewichtes werden die Fasern bis
zur Feuchtekonstanz bei 105°C getrocknet. Das Wasserrück-
haltevermögen (WR) in Gewichtsprozent ist:

$$WR = \frac{m_f - m_{tr}}{m_{tr}} \times 100$$

m_f = Gewicht des feuchten Fasergutes

m_{tr} = Gewicht des trockenen Fasergutes.

- 7 -

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Teil- und Prozentangaben beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

Beispiel 1

Ein Acrylnitrilcopolymerisat aus 93,6 % Acrylnitril, 5,7 % Acrylsäuremethylester und 0,7 % Natriummethallylsulfonat wurde in Dimethylformamid (DMF) bei 80°C gelöst. Die filtrierte Spinnlösung, die eine Endkonzentration von ca. 30 Gew.-% aufwies, wurde aus einer 24 Loch-Ringdüse vertikal durch eine Dampfatosphäre in ein wäßriges Koagulationsbad gesponnen. Im Zentrum der Düse wurde ein siebförmiger Verteiler eingebaut, über den der Dampf in ein 50 cm langes Rohr vom Durchmesser 275 mm, welches ca. 2 cm über dem wäßrigen Fällbad endete, durchgeleitet wurde. Die Dampftemperatur betrug 112°C. Es wurde 9,5 kg Dampf pro Stunde durch das Rohr geschickt. Als Badflüssigkeit wurde ein Wasser/DMF-Gemisch im Verhältnis 1:1 verwendet. Die Filamente wurden mit 61,5 m/Minute abgezogen und durchliefen dabei nach der Dampfzone insgesamt eine Fällbadstrecke von 60 cm.

Anschließend wurden die Fäden in kochendem Wasser 1:6fach verstreckt bei 80°C, in Wasser gewaschen und bei 100°C getrocknet. Die Einzelfäden vom Endtiter 3,3 dtex hatten ein Wasserrückhaltevermögen nach DIN 53 814 von 42 %. Die Fäden besaßen eine ausgesprochene Kern/Mantelstruktur bei unregelmäßiger, mehrfach gezackter Querschnittsform. Der Flächenanteil des Mantels betrug ca. 20 % der gesamten Querschnittsfläche. Die Porosität betrug 31,8 % ($\rho_{He} = 1,175$; $\rho_{Hg} = 0,802$).

Beispiel 2

Ein Acrylnitrilcopolymerisat mit der chemischen Zusammensetzung von Beispiel 1 wurde ähnlich wie in Beispiel 1 beschrieben versponnen. Die Dampftemperatur betrug 105°C.

Es wurde 11 kg Dampf pro Stunde durch das Rohr geschickt.
 Im Koagulationsbad befand sich ein Gemisch aus 35 %
 DMF und 65 % Wasser. Die Fällbadstrecke war 80 cm lang.
 Die Filamente wurden wieder mit 61,5 m/Minute aus der
 5 Düse abgezogen, analog verstreckt, gewaschen und getrocknet.
 Die Einzelfäden vom Endtiter 3,3 dtex hatten ein Wasser-
 rückhaltevermögen von 43 %. Die Fäden besaßen wieder eine
 ausgesprochene Kern/Mantelstruktur bei bohnenförmiger bis
 ovaler Querschnittsform. Der Flächenanteil des Mantels betrug
 10 ca. 30 % der gesamten Querschnittsfläche. Die Porosität
 betrug 31,7 % ($\rho_{\text{He}} = 1,170$; $\rho_{\text{Hg}} = 0,799$).

Beispiel 3

Ein Acrylnitrilcopolymerisat mit der chemischen Zusammen-
 setzung von Beispiel 1 wurde wie in Beispiel 2 beschrieben
 15 versponnen, verstreckt und zu Fäden nachbehandelt. Das Koagu-
 lationsbad bestand aus reinem Wasser. Die Einzelfäden vom
 Endtiter 3,3 dtex hatten ein Wasserrückhaltevermögen von 43 %.
 Die Fäden besaßen wiederum Kern/Mantelstruktur bei bohnen-
 förmiger bis trilobaler Querschnittsform. Flächenanteil des
 20 Mantels ca. 30 %. Die Porosität betrug 32,0 % ($\rho_{\text{He}} = 1,180$;
 $\rho_{\text{Hg}} = 0,803$).

Beispiel 4

Ein Teil der Spinnlösung aus Beispiel 1 wurde wie dort
 beschrieben versponnen und nachbehandelt. Die eingespeiste
 25 Dampfmenge betrug 5 kg pro Stunde. Die Dampftemperatur lag
 bei 110°C. Das Koagulationsbad bestand aus 40 % DMF und
 60 % Wasser. Die Fällbadstrecke war 50 cm lang. Die Einzel-
 fäden vom Endtiter 3,3 dtex hatten ein Wasserrückhalte-
 vermögen von 36 %. Die Fäden besaßen wieder Kern/Mantelstruk-
 30 tur bei unregelmäßiger trilobaler bis pilzförmiger Querschnitts-

- 10 -

form. Der Flächenanteil des Mantels betrug ca. 15 % der gesamten Querschnittsfläche. Die Porosität betrug 28,4 % ($\rho_{\text{He}} = 1,180$; $\rho_{\text{Hg}} = 0,845$).

Beispiel 5 (Vergleich)

- 5 Ein weiterer Teil der Spinnlösung aus Beispiel 1 wurde wie dort beschrieben versponnen. Anstelle von Dampf wurde Luft von 115°C durch das Rohr geblasen und die Fäden analog wie in Beispiel 1 beschrieben in ein Fällbad koaguliert, verstreckt und nachbehandelt. Die Einzelfäden vom Endtiter
- 10 3,3 dtex haben eine bohnenförmige bis ovale Querschnittsform, jedoch keine Kern/Mantelstruktur. Das Wasserrückhaltevermögen beträgt 6 %. Die Porosität betrug 4,5 % ($\rho_{\text{He}} = 1,180$; $\rho_{\text{Hg}} = 1,128$).

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von hydrophilen Kern-Mantel-Struktur aufweisenden Fäden oder Fasern aus fadenbildenden synthetischen Polymeren mit einer Porosität von mindestens 10 % und einem Wasserrückhaltevermögen von mindestens 10 % bei einer Faserquellung, die geringer ist als das Wasserrückhaltevermögen, durch Verspinnen einer Polymerlösung nach dem Trocken-Düsen-Naßspinnverfahren, 10 dadurch gekennzeichnet, daß man die Fäden unmittelbar nach Austritt aus der Spinndüse und vor dem eigentlichen Koagulationsprozeß im Fällbad mit Wasserdampf, oder dem Dampf einer anderen die Fäden koaguliernden Flüssigkeit, in Berührung bringt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere ein Acrylnitrilpolymerisat ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylnitrilpolymerisat zu mindestens 50 Gew.-% aus Acrylnitrileinheiten besteht.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000740

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0522

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D, A	<u>DE - B - 1 660 463</u> (MONSANTO) * Patentanspruch *		D G1 F 8/04 D 01 F 8/08 D 01 F 6/18

A	<u>CH - A - 397 949</u> (MONSANTO) * Patentansprüche *		

A	<u>US - A - 3 650 884</u> (DU PONT DE NEMOURS) * Patentansprüche *		

A	<u>FR - A - 2 221 542</u> (RIIONE-POULENC) * Patentansprüche *		D C1 F 6/18 D 01 F 6/38 D 01 F 6/40 D G1 D 5/24

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument B: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	13-11-1978	VAN GOELIEM	