

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80107777.7

51 Int. Cl.³: **D 01 D 5/04**
D 01 F 6/18

22 Anmeldetag: 10.12.80

30 Priorität: 21.12.79 DE 2951803

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.07.81 Patentblatt 81/26

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT

71 Anmelder: BAYER AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: Reinehr, Ulrich, Dr.
Röntgenstrasse 29
D-4047 Dormagen 1(DE)

72 Erfinder: Herbertz, Toni
Hauptstrasse 79
D-4047 Dormagen 3(DE)

72 Erfinder: Jungverdorben, Hermann Josef
Hülchrather Strasse 24
D-4048 Grevenbroich 13(DE)

72 Erfinder: Dross, Joachim
Am Rath 48
D-4047 Dormagen 1(DE)

54 Feinsttitrige Synthesefasern und -fäden und Trockenspinnverfahren zu ihrer Herstellung.

57 Trockengesponnene Synthesefasern und -fäden mit einem Spinneneinzeltiter von höchstens 3 dtex werden erstmals erhalten, wenn man viskositätsstabile Spinnlösungen nach dem Trockenspinnprozeß mit einem Verzug von mindestens 20 verspinnt.

EP 0 031 078 A2

- 1 -

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Dn/kl-c

Feinsttitrige Synthefasern und -fäden und Trocken-
spinnverfahren zu ihrer Herstellung

5 In jüngster Zeit werden in der Chemiefaserindustrie
verstärkt Anstrengungen unternommen, Synthefasern mit
besonders feinen Titern herzustellen. Derartige fein-
titrige Fasern, die in der Regel einen Faserendtiter zwi-
schen 0,4 - 0,8 dtex aufweisen, besitzen gegenüber herkömm-
lichen Synthefasern, z.B. Acrylfasern, die im Titer-
bereich ab 1,3 dtex liegen, eine Reihe von Vorteilen
wie: hoher Glanz, ansprechender Lüster, Eleganz im Flä-
chengebilde, weicher Griff, hohe Flexibilität und
10 Schmiegsamkeit sowie hohe Faserfestigkeit, bedingt
durch die hohe Anzahl feiner Fasern im Garnquerschnitt.

15 M. Okamoto hat in Chemiefasern/Textilindustrie (1979),
Heft 1, Seiten 30 - 34 und Heft 3, Seiten 175 - 178,
alle bisher literaturbekannten Verfahren zusammenge-
faßt. Wie man dieser Übersicht entnehmen kann, lassen
sich feinsttitrige Synthefasern hauptsächlich durch
apparative Änderungen im Spinnprozeß, wie z.B. durch
Flash- und Blasspinnen durch Scher-, Koagulations-,
Schlag- oder Zentrifugalkraftmethoden herstellen. Bei

BAD ORIGINAL

den konventionellen Spinnmethoden hat nur das Verspinnen von miteinander unverträglichen Polymermischungen zu Polymerblendfasern mit Matrix/Fibrillen-Struktur Bedeutung erlangt. Durch Entfernung der Polymermatrix erhält man feinsttitrige Fibrillenfasern, die hauptsächlich als Syntheseoberleder Verwendung finden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, nach einem Trockenspinnverfahren feinsttitrige Synthesefasern, vornehmlich Acrylfasern, herzustellen.

Um zu sehr feintitrigen Fasern nach einem solchen Verfahren zu gelangen, muß die Spinnlösung im Spinnschacht einem hohen Verzug ausgesetzt werden. Der Verzug (V) beim Spinnen ist definiert als Verhältnis von Abzugsgeschwindigkeit zur Ausspritzgeschwindigkeit

$$V = \frac{v \text{ Abzug (m/Min.}^{-1})}{v \text{ Ausspritzgeschwindigkeit (m/min.}^{-1})}$$

Die Ausspritzgeschwindigkeit (S) ergibt sich zu

$$S = \frac{4 \cdot F \text{ (m/min.}^{-1})}{Z \cdot d^2 \cdot \pi \cdot 100}$$

F = Fördermenge in ccm/Min.

Z = Anzahl der Düsenlöcher

d^2 = Düsenlochdurchmesser in cm

Beim herkömmlichen Trockenspinnverfahren von beispie-



- weise Acrylfäden wird auf die Spinnlösungen ein Verzug von etwa dem 10- bis 20-fachen ausgeübt. Versucht man derartige Spinnlösungen unter den angewandten üblichen Spinnbedingungen höher zu verziehen. so
- 5 treten Fadenabrisse auf, bis schließlich das Spinnbild im Düsenbereich zusammenbricht. Somit ist der Erhalt feinsttitriger Fäden und Fasern durch einfache Erhöhung des Verzugs bei einem Trockenspinnverfahren nicht möglich.
- 10 Es wurde nun überraschend gefunden, daß man auch bei einem Trockenspinnverfahren die zur Erzeugung von feinen und feinsten Titern erforderlichen hohen Verzüge dennoch ausüben kann, wenn man zum einen viskositäts-
- 15 stabile Spinnlösungen verspinnt und zum anderen milde thermische Bedingungen im Spinnschacht wählt, die eine langsamere Verdampfung des Spinnlösungsmittels bedingen, als in einem herkömmlichen Trockenspinnprozeß üblich.
- Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Synthesefasern und -fäden mit Spinn-
- 20 einzeltitern von 3 dtex und darunter aus fadenbildenden synthetischen Polymeren nach einem Trockenspinnprozeß, das dadurch gekennzeichnet ist, daß viskositäts-
- 25 stabile Spinnlösungen unter solchen thermischen Bedingungen versponnen werden, die einen Verzug von mindestens 20, vorzugsweise 30-500, ermöglichen und das so erhaltene Spinngut in an sich bekannter Weise zu fertigen Fäden oder Fasern weiterbehandelt.

BAD ORIGINAL



Nach diesem Verfahren lassen sich Fäden und Fasern der genannten Titerfeinheit erzeugen, die nicht die beim Trockenspinnen übliche hantelförmigen Querschnitte aufweisen. Die Erfindung betrifft ebenfalls solche Fäden.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren ist im Prinzip ein Trocken-
spinnverfahren, das mit derselben apparativen Ausstattung
durchgeführt werden kann, wie ein Verfahren, nach dem
größere Titer gesponnen werden. So kann z.B. mit den üb-
lichen Spinndüsen mit Lochdurchmessern von ca. 0,15 bis
10 0,8 mm, vorzugsweise 0,2 bis 0,4 mm, und in üblichen
Spinnschächten gearbeitet werden. Auch die zum Einsatz
kommenden Spinnlösungen sind die in dieser Technik üb-
lichen und weisen Feststoffgehalte von etwa 25 bis 35 %
auf. Bei mittleren K-Werten der Polymerisate von etwa 80
15 haben die Spinnlösungen damit Viskositäten von etwa 20
bis 100 Kugelfallsekunden bei 80°C (zur Kugelfallmethode
s. K. Jost, Rheologica Acta (1958) Bd. 1, Nr. 2-3,
Seite 303).

20 Damit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren der hohe Ver-
zug, der vorzugsweise 30 bis 500 beträgt, jedoch auch
noch darüber liegen kann, ausgeübt werden kann, ist - in
Abhängigkeit von dem gewünschten Produkt - auf die Ein-
haltung gewisser Randbedingungen zu achten. So müssen
beispielsweise viskositätsstabile Spinnlösungen einge-
25 setzt werden, d.h. Spinnlösungen, deren Viskosität
(gemessen in Kugelfallsekunden) sich während der Abspinn-
zeit, d.h. üblicherweise über Stunden hinweg maximal um
5 %, vorzugsweise um weniger als 1 %, am besten aber
überhaupt nicht ändert. Solche Lösungen haben sich als
besonders hoch verzugsfähig erwiesen, während Spinn-

lösungen, deren Viskosität nicht konstant ist, bei hohen Verzügen verstärkt zu Fadenabrissen neigen (vgl. Beispiel 2). Eine viskositätsstabile Spinnlösung läßt sich herstellen, indem die Lösung vor dem Verspinnen für eine
5 gewisse Zeit auf einer gewissen Mindesttemperatur gehalten wird.

Es ist offensichtlich, daß die Zubereitung einer solchen viskositätsstabilen Lösung von der Natur des verwendeten Polymerisats und der des ausgewählten Lösungsmittels ab-
10 hängig ist. Erfindungsgemäß werden vorzugsweise Acrylnitrilpolymerisate versponnen, insbesondere solche, die aus mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise aus mindestens 85 Gew.-% Acrylnitrileinheiten bestehen. Als Spinnlösungsmittel kommen die bekannten polaren organischen
15 Lösungsmittel in Betracht, insbesondere Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Ethylencarbonat, N-Methylpyrrolidon, bevorzugt jedoch Dimethylformamid. Im Falle von Polymerisaten aus 100 % Acrylnitril und bei üblichen K-Werten von z.B. 80 beträgt die obengenannte thermische
20 Vorbehandlung bei Verwendung von Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel mindestens etwa 4 Minuten bei mindestens etwa 140°C. Acrylnitrilpolymerisate mit einem Gehalt an Comonomeren, wie sie in dieser Technik üblich sind, können bei etwas niedrigeren Temperaturen von ca. 125-130°C
25 für die genannte Zeitdauer vorbehandelt werden, um die gewünschte Viskositätsstabilität der Lösung zu erzielen. Je nach Wahl des Polymerisats und des Lösungsmittels sind einige Vorversuche zur Ermittlung der optimalen Bedingungen für die thermische Vorbehandlung zur Erzielung

der Viskositätsstabilität empfehlenswert, wenn nicht erforderlich.

Die oben erwähnte Abhängigkeit der Verfahrensprodukte von den nachstehend erläuterten Randbedingungen versteht sich
5 wie folgt: Es hat sich gezeigt, daß nach dem erfindungsge-
mäßen Verfahren völlig überraschend nicht nur die beim
Trockenspinnen üblicherweise erhaltenen hantelförmigen
Faserquerschnitte erhalten werden können, sondern auch
kreisrunde, runde und bohnen- bis nierenförmige, je nach-
10 dem, wie die thermischen Bedingungen im Spinnschacht ge-
wählt werden.

Was die thermischen Bedingungen im Spinnschacht anbetrifft,
so lassen sich hierzu, wie für den Fachmann offenkundig,
nur sehr schwierig absolute Angaben machen, da diese
15 thermischen Bedingungen z.B. von den physikalischen Daten
des gewählten Spinnlösungsmittels abhängig sind.

Wird beispielsweise Dimethylformamid als Lösungsmittel ver-
wendet, so kann zu diesen thermischen Bedingungen im
Spinnschacht ganz allgemein gesagt werden, daß die Spinn-
20 lösung eine Temperatur von nicht über 150°C haben sollte,
die Spinnschachttemperatur 200°C nicht übersteigen sollte
und die Spinnlufttemperatur höchstens etwa 400°C betragen
sollte.

Bei niedrigen Spinnlösungstemperaturen lassen sich extrem
25 hohe Verzüge erreichen und somit sehr feine Titer spinnen.
Ganz allgemein kann hierzu wieder gesagt werden, daß, je
niedriger die Spinnlösungstemperatur ist, um so höher

- der Verzug gewählt werden kann. Niedrige Spinnlösungs-
temperaturen setzen jedoch viskositätsstabile Spinn-
lösungen voraus, da nur so eine Kältegelierung der Spinn-
lösung verhindert werden kann. So konnte beispielsweise
5 aus einer viskositätsstabilen Acrylspinnlösung von 35°C
mit einem Verzug von 457 ein Einzelspinntiter von 0,2
dtex erhalten werden, was nach einer 3,6-fachen Ver-
streckung zu Fäden vom Endtiter 0,07 dtex führte (Bei-
spiel 1).
- 10 Was für die Spinnlösungstemperatur festgestellt wurde,
gilt im gleichen Maße für die Schacht- und Lufttemperatur
beim erfindungsgemäßen Trockenspinnen fein(st)titriger
Fasern. Niedrige Temperaturen erlauben das Spinnen mit
hohen Verzügen infolge schwacher Lösungsmittelaus-
15 dampfung (z.B. DMF) im Spinnschacht und somit die Her-
stellung extrem feiner Titer. Mit steigendem Spinn-
titer ab ca. 1 dtex sollten jedoch, wegen des erhöhten
Polymer-Durchsatzes die Spinntemperaturen angehoben wer-
den, um Verklebungen und Fadenabbrisse zu vermeiden.
- 20 Im speziellen wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
immer dann eine nicht hantelförmige Querschnittsform der
feintitrigen Fasern erhalten, wenn man die Spinnbedingungen
möglichst milde wählt, und mit hohen Verzügen arbeitet.
Hierzu wird beispielsweise die Spinnlösung nach der vis-
25 kositätsstabilisierenden thermischen Behandlung und vor
dem Verspinnen auf Temperaturen von etwa 20°C bis etwa
100°C gekühlt, gleichzeitig die Spinnschachttemperatur
auf einen Wert zwischen etwa 30°C und vorzugsweise unter-

halb des Siedepunktes des verwendeten Lösungsmittels eingestellt und mit Spinnluft bis etwa 300°C gearbeitet. Mit anderen Worten wird dafür Sorge getragen, daß das Lösungsmittel aus dem aus der Düse austretenden Lösungsstrom
5 nicht schlagartig oder zumindest verhältnismäßig rasch zur Ausdampfung gebracht wird, sondern ganz allmählich und möglichst gleichmäßig über die gesamte Schachtlänge. Dadurch ergeben sich die für trockengesponnene Fäden und Fasern völlig ungewöhnlichen kreisrunden bis runden
10 Querschnittsformen. Verlagert man dagegen die thermischen Spinnbedingungen in die zuvor genannten oberen Bereiche, d.h. verspinnt man z.B. eine Acrylnitrilpolymerisat/DMF-Spinnlösung, die eine Temperatur von etwa 90-150°C hat, bei Schachttemperaturen von z.B. 150-200°C
15 und Lufttemperaturen von 300°C und mehr, so verdampft das Lösungsmittel zügiger, was zur Folge hat, daß der Verzug nicht so hoch gewählt werden kann wie im vorigen Fall, so daß die Faserquerschnitte die bekannte Hantelform zeigen. Werden die Spinnbedingungen auf Werte eingestellt,
20 die sich im wesentlichen zwischen den zuvor aufgezeigten befinden, so weist auch der Faserquerschnitt eine Zwischenform auf, z.B. eine Bohnen- oder Nierenform.

Bei alledem ist selbstverständlich darauf zu achten, daß
25 die Fäden am Schachtausgang genügend verfestigt sind.

Diese Erläuterungen zeigen, daß es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, die Feinheit und die Querschnittsform der erhaltenen Fäden zu variieren. Eine solche Festlegung des Faserquerschnitts kann für den
30 einen oder anderen Einsatzzweck für die Fasern erwünscht sein.



Als geeignete Größen zur Beschreibung der entstandenen Querschnittsform haben sich die DMF-Verdampfungsgeschwindigkeit pro Kapillare in (mg/Sek.) in Verbindung mit der Verweilzeit der Fäden im Spinnschacht erwiesen. Wie aus
 5 zahlreichen Spinnversuchen hervorging, darf die DMF-Verdampfungsgeschwindigkeit bei einer Sekunde Verweilzeit im Spinnschacht den Wert von

$$3,75 \left(\frac{\text{mg}}{\text{Sek.Kapillare}} \right)$$

nicht überschreiten, wenn noch nicht hantelförmige Querschnittsformen erhalten werden sollen. Bei längeren Verweilzeiten im Spinnschacht, beispielsweise 2 Sekunden, muß die Verdampfungsgeschwindigkeit geringer und bei kürzeren Verweilzeiten entsprechend höher sein.

Abb. 1 zeigt die Kurve, die man erhält, wenn man die
 15 DMF-Verdampfungsgeschwindigkeit in

$$\left(\frac{\text{mg}}{\text{Sek.Kapillare}} \right)$$

als Ordinate gegen die Verweilzeit (in Sekunden) im Spinnschacht als Abszisse aufträgt. Sie ist annähernd eine Hyperbel, welche das Gebiet in hantel- und nicht-
 20 hantelförmige Faserquerschnittsstrukturen aufteilt. Unter nichthantelförmigen Faserquerschnittsprofilen werden dabei sowohl bohnen- als auch nierenförmige und runde Querschnittsformen sowie Übergänge zwischen den einzelnen Profilen verstanden. Wie aus Abb. 1 hervorgeht,

BAD ORIGINAL

stellen die Werte der Ordinate in Form der DMF-Verdampfungsgeschwindigkeit ein Maß für die thermischen Spinnbedingungen wie Schacht-, Luft- und Spinnlösungstemperatur dar, während die Werte der Abszisse in Form der Verweilzeit der Fäden im Spinn-schacht ein Maß für die mechanischen Spinnbedingungen, wie Abzugsgeschwindigkeit und Schachtlänge, bedeuten. Jeder Punkt auf der Kurve der Abb. 1 stellt eine bestimmte DMF-Menge dar, wobei der DMF-Gehalt im Faden je nach Titer unterschiedlich sein kann. Das heißt mit anderen Worten, der Verlauf der Kurve ist vom Spinntiter unabhängig. Dem Kurvenverlauf ist ferner zu entnehmen, daß jeweils eine bestimmte DMF-Menge verdampft werden muß, um die Querschnittsstruktur zu ändern. Diese ist bei niedrigen Verweilzeiten bedeutend größer als bei längeren Verweilzeiten im Spinn-schacht. Andererseits werden unterhalb einer bestimmten Verdampfungsgeschwindigkeit unabhängig von der Verweilzeit nie hantelförmige Querschnitte erreicht.

Die DMF-Verdampfungsgeschwindigkeit pro Kapillare in (mg/Sek.) läßt sich aus der Differenz zwischen durchgesetzter Spinnlösungsmittelmenge pro Kapillare (mg/Sek.) und Restlösungsmittelmenge pro Kapillare (mg/Sek.) ermitteln. Dies soll an einer Modellberechnung für das Beispiel 1 gezeigt werden. Hierbei gilt:

$$\begin{aligned} &\text{Durchgesetzte Menge an Polymerfeststoff in (g/min):} \\ &\frac{\text{Gesamtspinntiter (dtex)} \times \text{Abzugsgeschwindigkeit (m/min)}}{10\,000} = \end{aligned}$$

BAD ORIGINAL



- 11 -

$$\frac{144 \times 400}{10\ 000} = 5,76;$$

Durchgesetzte Menge an Spinnlösungsmittel (g/min):

$$\frac{\text{Polymerfeststoff (g/min)} \times \text{Spinnlösungskonzentration}}{\text{Feststoffkonzentration}} =$$

5

$$\frac{5,76 \times 70,5}{29,5} = 13,765;$$

Restlösungsmittelmenge im Spinngut (g/min):

Nach dem Spinnprozeß wurden 9,9 % an Restlösungsmittel DMF bezogen auf Feststoff gefunden.

10 Es gilt:

$$5,76 \text{ g} = 100 \%$$

$$x = 9,9 \%$$

$x = 0,570 \text{ g DMF verbleiben im Spinngut.}$

$$\text{DMF-Verdampfungsgeschwindigkeit (g/min)} = 13,765 - 0,570$$

15 = 13,195 ;

DMF-Verdampfungsgeschwindigkeit pro Kapillare (mg/sek) =

$$\frac{\text{DMF-Verdampfgeschw. (g/min)} \times 1000}{\text{Lochzahl} \times 60} = \frac{13,195 \times 1000}{720 \times 60} = \underline{\underline{0,305}}$$

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde in der Regel mit DMF-Spinnlösungen mit einem Gehalt von 29,5 Gew.-% Polymerisat gearbeitet. Bei höheren

20

Konzentrationen ist wie aus Beispiel 6 hervorgeht eine niedrigere Verdampfungsgeschwindigkeit R_1 nötig, um nicht hantelförmige Querschnitte zu erhalten. Die Werte folgen der empirischen Formel:

$$5 \quad \frac{C_1 \text{ DMF}}{C_2 \text{ DMF}} \times R_2 = R_1$$

wobei

$C_1 \text{ DMF}$ = die eingesetzte Konzentration an Spinnlösungsmittel,

$C_2 \text{ DMF}$ = 70,5 Gew.-% DMF und

10 R_2 = die DMF-Verdampfungsgeschwindigkeit

($\frac{\text{mg}}{\text{Sek. Kapillare}}$) für die Spinnlösungskonzentration C_2

bedeuten. Den Wert für R_2 kann man direkt aus der Kurve der Abb. 1 für die entsprechende Verweilzeit im Spinnschacht (in Sek.) entnehmen. Dabei errechnet sich die Verweilzeit (in Sekunden) der Fäden im Spinnschacht aus der

15 Beziehung

$$\text{Verweilzeit} = \frac{\text{Schachtlänge (m)} \times 60}{\text{Abzugsgeschwindigkeit (m/min)}}$$

BAD ORIGINAL



Für Beispiel 6 errechnet sich demnach die DMF-Verdampfungs-
geschwindigkeit R_1 für eine von 70,5 Gew.-% DMF ver-
schiedene Spinnlösungskonzentration, bei der eine Ände-
rung der Querschnittsform eintritt, wie folgt:

$$5 \quad R_1 = \frac{C_1}{C_2} \frac{\text{DMF}}{\text{DMF}} \times R_2; \quad R_1 = \frac{65}{70,5} \times 3,05 = 2,81 \left(\frac{\text{mg}}{\text{Sek. Kap.}} \right)$$

$$R_2 = 3,05 \left[\frac{\text{mg}}{\text{Sek. Kap.}} \right] \quad \text{bei 1,16 Sek. Verweilzeit im}$$

Spinnsschacht.

Neben der veränderten Faserquerschnittsform feintitriger
Fasern, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herge-
stellt worden sind, weisen derartige Fasern mit nicht
10 hantelförmigen Querschnittsprofilen noch einen außer-
ordentlich hohen Glanz auf. Dies führt zu einer hohen
Eleganz im Flächengebilde von Gebrauchsartikeln. Wie
oberflächenmorphologische Untersuchungen mit dem Raster-
15 elektronenmikroskop zeigen, besitzen die erfindungsge-
mäßen feintitrigen Fasern im Gegensatz zu herkömmlich
trocken gesponnenen Acrylfasern keine borkige, fibril-
lierte Oberfläche mit Riefen begrenzter Länge unter
wechselndem Winkel zur Faserachse. Die feintitrigen
20 Fasern besitzen glatte Oberflächen und parallel zur
Faserachse verlaufende Riefen und Streifungen, die nicht
unterbrochen sind, so daß das Licht gerichtet reflektiert

wird. Infolge der größeren Garnfeinheit (Nm 100/1) zeigen feintittrige Fasern, z.B. bei Interlockware, aus 3-Zylinder-garnen einen sehr weichen Griff gegenüber herkömmlicher Acrylware aus 1,6 dtex Fasern. Dies ist besonders
5 für hautnah getragene Artikel von hohem Gebrauchswert.

Im Falle der Nachbehandlung von feintitrigem Spinngut hat es sich als äußerst günstig erwiesen, das Spinngut vor dem Streckprozeß durch Hindurchleiten durch Wannen mit warmer Waschflüssigkeit, vorzugsweise Wasser, auf
10 ca. 79-80°C aufzuwärmen, um eine gleichmäßigere Ver-streckung zu erzielen. Das feintittrige Spinngut läßt sich auf übliche Weise durch Waschen-Strecken-Präparieren-Trocknen-Kräuseln-Schneiden zu fertigen Acrylfasern nach-behandeln. Wegen der großen Titerfeinheit der Fäden, be-
15 sonders bei Spinntiter kleiner 1 dtex, ist es ferner vor-teilhaft, die Verstreckung in Stufen vorzunehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht allein auf die Herstellung feinsten Titer aus Acrylfasern beschränkt. Ebenso lassen sich lineare, aromatische Polyamide, die
20 gegebenenfalls noch heterocyclische Ringsysteme, wie z.B. Benzimidazole, Oxazole, Thiazole usw., aufweisen und die nach einem Trockenspinnverfahren herstellbar sind, wie beispielsweise das Polyamid aus m-Phenylendiamin und Isophthalsäure, nach dem erfindungsgemäßen
25 Verfahren zu feinsten Titern verspinnen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es erstmals möglich, Fasern mit extrem feinen Endtitern von z.B. 0,1 dtex auch in größerem Tonnen-Maßstab herzustellen.

BAD ORIGINAL 

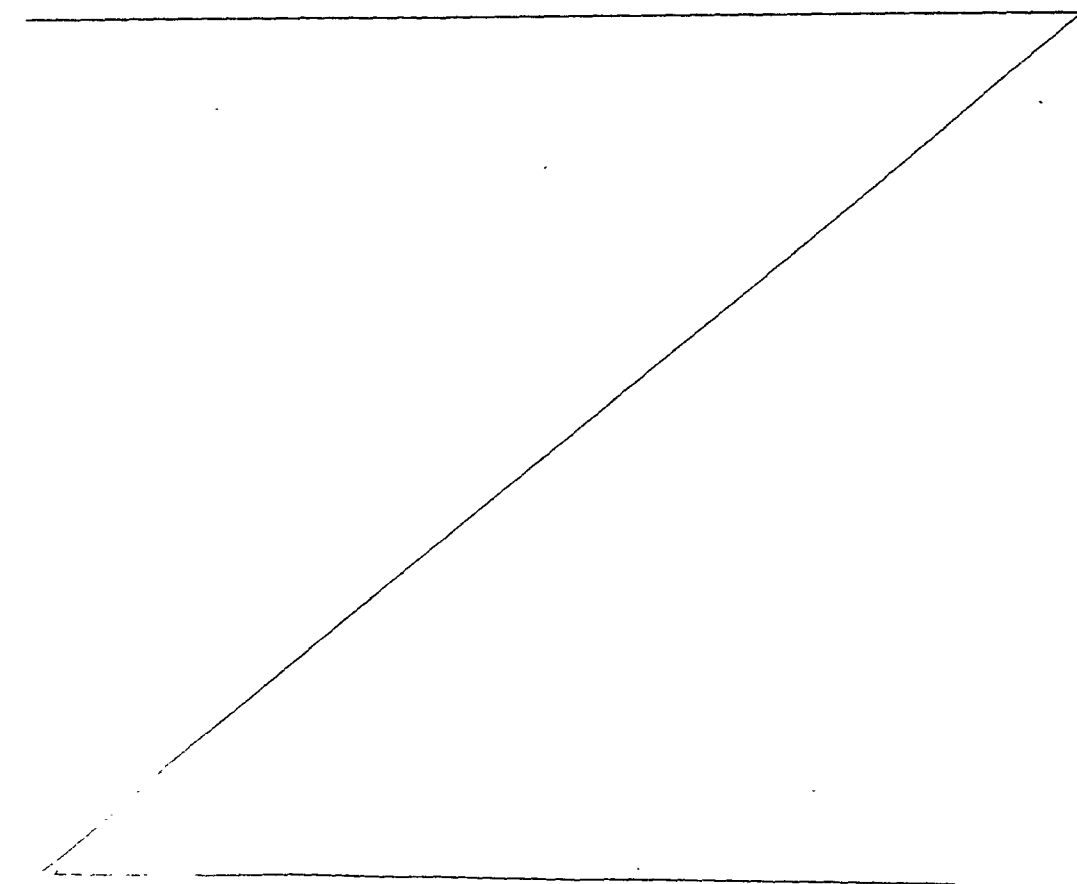
Le A 19 935

Die Titerbestimmung nach der gravimetrischen Methode ist bei feinen Titern (< 0,5 dtex) sehr ungenau. Die Titerbestimmung erfolgte deshalb nach der mikroskopischen Methode durch Ermittlung des Fadendurchmessers "d" mit dem Okularmikrometer nach DIN 53 811 gemäß der Formel:

$$\text{Titer (dtex)} = \frac{d^2 (\mu\text{m}) \cdot \text{Dichte (g/cm}^3\text{)}}{127}$$

Literatur: Chemiefasern (1975), Heft 7. Seite 593.

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



Beispiel 1

70,5 kg Dimethylformamid (DMF) wurden mit 29,5 kg eines Acrylnitrilcopolymerisates aus 93,6 % Acrylnitril, 5,7 % Acrylsäuremethylester und 0,7 % Natriummethallylsulfonat vom K-Wert 81 unter Rühren vermischt und in einem 60 cm langen, doppelwandigen Rohr von 8 cm innerem Durchmesser mit Dampf von 3,2 bar Druck erhitzt. Die Temperatur der Lösung, welche eine Feststoffkonzentration von 29,5 Gew.-% aufwies, betrug am Rohrausgang 135°C. Im Rohr befanden sich mehrere Mischkämme zur Homogenisierung der Spinnlösung. Die Spinnlösung wurde nach Verlassen der Aufheizvorrichtung filtriert und dem Spinn schacht zugeführt. Die Verweilzeit von der Aufheizvorrichtung bis zur Spinn düse betrug 8 Min. Die Spinnlösung besaß eine Viskosität von 30 Kugelfallsekunden gemessen bei 80°C. Dieser Wert blieb bei Messungen nach 1, 3 und 5 Stunden unverändert. Die Spinnlösung wurde anschließend auf 35°C abgekühlt und aus einer 720 Lochdüse mit Düsenlochdurchmessern von 0,2 mm trockenversponnen. Die Schachttemperatur betrug 50°C, die Lufttemperatur 200°C und die Luftmenge 40 m³/h. Die Abzugsgeschwindigkeit war 400 m/min. Die Verweilzeit der Fäden im Spinn schacht betrug 0,87 Sekunden. Aus der Spinnpumpe wurden 19,8 ccm/min gefördert. Der Gesamtspinn titer betrug 144 dtex und der Restlösungsmittelgehalt des Spinn gutes an DMF lag bei 9,9 Gew.-% bezogen auf Polymerfeststoff. Die DMF-Verdampfungsgeschwindigkeit berechnet sich hiernach zu 0,305 $\left[\frac{\text{mg}}{\text{Sek. Kapillare}} \right]$. Der Einzelspinn titer lag bei 0,2 dtex. Der Verzug V betrug 457.

Die Fäden wurden am Schachtausgang mit ölhaltiger Präparation benetzt, auf Spulen aufgewickelt, zu einem Kabel gefacht, in kochendem Wasser 1:3,6-fach verstreckt und auf übliche Weise zu Fasern vom Einzelendtitler 0,07 dtex nach-

5

Zur mikroskopischen Beurteilung der Querschnittsgeometrie wurden die Faserkapillaren in Methacrylsäuremethylester eingebettet und quergeschnitten. Die im differentiellen Interferenzkontrastverfahren hergestellten lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigten, daß die Probenquerschnitte vollkommen gleichmäßig und rund sind. Der Titerwert wurde aus dem Fadendurchmesser $d = 2,8 \mu\text{m}$ mit der vorgegebenen Dichte $= 1,17 \text{ g/cm}^3$ errechnet. Der mittlere Fadendurchmesser wurde mit dem Fasermeßokular bestimmt. Die Fasern besaßen einen außerordentlich hohen Glanz. Bei Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop zeigten die Fasern glatte Oberflächen mit längsgestreiften Riefen. Die Streifungen wiesen einen vollkommen parallelen Verlauf zur Faserachse auf und waren im Gegensatz zu denen bei herkömmlichen Acrylfasern nicht unterbrochen.

10

15

20

Beispiel 2 (Vergleich)

Ein Teil des Ansatzes aus Beispiel 1 wurde in der Aufheizvorrichtung bei 80°C anstatt bei 135°C gelöst und die Viskosität der Spinnlösung nach der Filtration bei 80°C bestimmt. Die Spinnlösung hatte eine Viskosität von 76 Kugelfallsekunden. Bei Reproduktionsmessungen betrug die Viskosität nach 1 Stde. 72, nach 3 Stdn. 67 und nach 5 Stdn. 64 Kugelfallsekunden. Die Spinnlösung wies somit eine abnehmende Viskosität auf. Die Spinnlösung wurde nach der Filtration wieder auf 35°C abgekühlt und aus einer 720-Lochdüse, wie in Beispiel 1 be-

25

30

schrieben, zu Fäden trockenversponnen. Es traten wiederholt Fadenabbrisse im Düsenbereich auf. Wie lichtmikroskopische Querschnittsaufnahmen zeigten, lagen auch zahlreiche Titterschwankungen vor.

5 Beispiel 3

Ein Acrylnitrilcopolymerisat, mit der chemischen Zusammensetzung von Beispiel 1, wurde, wie dort beschrieben, in DMF gelöst, filtriert und die Spinnlösung vor der Düse auf 40°C abgekühlt. Dann wurde aus einer 720-Lochdüse mit
10 Düsenlochdurchmesser von 0,2 mm trockenversponnen. Die Schachttemperatur betrug 50°C, die Lufttemperatur 200°C und die Luftmenge 40 m³/h. Die Abzugsgeschwindigkeit war 250 m/min und die Verweilzeit der Fäden im Spinn schacht betrug 1,39 Sekunden. Aus der Spinnpumpe wurden 52,8 ccm/
15 min gefördert. Der Gesamtspinntiter war 648 dtex. Der Restlösungsmittelgehalt im Spinn gut betrug 10,8 %. Die DMF-Verdampfungsgeschwindigkeit lag bei 0,856 $\left[\frac{\text{mg}}{\text{Sek. Kapillare}} \right]$. Der Einzelspinntiter lag bei 0,9 dtex.

20 Der Verzug betrug 107. Die Fäden wurden am Schachtausgang wiederum mit ölhaltiger Präparation benetzt, auf Spulen aufgewickelt, zu einem Kabel gefacht, in kochendem Wasser 1:3,6-fach verstreckt und auf übliche Weise zu Fasern vom Endtiter 0,3 dtex nachbehandelt. Die Faserquer-
25 schnitte waren wiederum vollkommen gleichmäßig und kreisrund. Die Fasern besaßen ebenfalls wieder einen sehr hohen Glanz und zeigten im Rasterelektronenmikroskop eine glatte Oberfläche mit parallel zur Faserachse längsgerichteten Riefen.

BAD ORIGINAL



Beispiel 4

Ein Acrylnitrilcopolymerisat mit der chemischen Zusammensetzung aus Beispiel 1 wurde wie dort beschrieben in DMF gelöst. Die Spinnlösung wurde anschließend filtriert, auf 90°C abgekühlt und aus einer 720-Lochdüse mit Düsenlochdurchmesser von 0,2 mm trockenversponnen. Die Schachttemperatur betrug 150°C, die Lufttemperatur 200°C und die Luftmenge 40 m³/h. Die Abzugsgeschwindigkeit war 180 m/min. Es wurde an einem kürzer dimensionierten Spinn-
 10 schacht gesponnen, so daß sich eine Verweilzeit von 1,66 Sek. ergab. Aus der Spinnpumpe wurden 82,8 ccm/Min. gefördert. Der Gesamtspinn-titer war 1304 dtex. Der Rest-lösungsmittelgehalt im Spinn-gut lag bei 13,5 %. Die DMF-Verdampfungsgeschwindigkeit betrug 1,225 $\left[\frac{\text{mg}}{\text{Sek. Kapillare}} \right]$.

15 Der Einzelspinn-titer lag bei 1,8 dtex. Der Verzug betrug 48. Die Fäden wurden unter 1:4,0-facher Verstreckung zu Fasern vom Endtiter 0,6 dtex nachbehandelt. Die Fasern besaßen ein rundes bis schwach bohnenförmiges Querschnittsprofil. Ihr Glanz war wiederum außerordentlich hoch. Im
 20 Rasterelektronenmikroskop konnten wieder an der Oberfläche parallel zur Faserachse verlaufende Riefen und Streifungen beobachtet werden, die keine Unterbrechungen aufwiesen.

In der folgenden Tabelle wird durch Spinnversuche die Abhängigkeit der Querschnittsform von der DMF-Verdampfungs-
 25 geschwindigkeit in $\left[\frac{\text{mg}}{\text{Sek. Kapillare}} \right]$ demonstriert. Mit steigendem Spinntiter müssen die Energieverhältnisse im Spinn-schacht angehoben werden, da mit steigendem

Lösungsdurchsatz mehr Spinnlösungsmittel verdampfen muß,
um eine Fadenverfestigung zu erhalten. Das Spinngut wurde
jeweils 1:3,6-fach in kochendem Wasser verstreckt und wie
üblich nachbehandelt. Die Einzelspinn- und Einzelendtiter
5 wurden wiederum nach der lichtmikroskopischen Methode er-
mittelt und die Querschnittsformen anhand lichtmikros-
kopischer Aufnahmen nach dem differentiellen Interferenz-
kontrastverfahren bestimmt. Die unterschiedlichen Ver-
weilzeiten im Spinn-schacht wurden neben unterschiedlichen
10 Abzugsgeschwindigkeiten auch durch andere Schachtlängen
erzielt. Wie man der Tabelle entnehmen kann, entstehen
von der Hantelform abweichende Querschnittsformen vor-
nehmlich bei Spinntitern kleiner 3 dtex. Wie die Bei-
spiele 12 und 17 zeigen, lassen sich jedoch auch bei
15 Spinntitern ab 3,0 dtex und feiner hantelförmige Faser-
querschnitte herstellen, wenn man nur die DMF-Verdampfungs-
geschwindigkeit in $\left[\frac{\text{mg}}{\text{Sek. Kapillare}} \right]$ hoch genug wählt.
Man hat daher mit dieser Meßgröße, wie bereits erwähnt,
einen geeigneten Parameter in der Hand, die Querschnitts-
20 form festzulegen.

Tabelle

Nr.	Düse Lochz./ ϕ	Abzugs- geschw. m/min	Förder- menge cm ³ /min	Temperatur °C			Luft- menge m ³ /h	Ver- zug (V)
				Spinnlsg	Schacht	Luft		
1	720/0,2	400	39,6	35	50	200	40	228
2	720/0,2	400	138,6	57	90	200	40	65
3	360/0,3	400	129,0	96	90	200	40	79
4	360/0,3	400	148,8	96	90	200	40	68
5	36/1,5	400	49,6	35	50	350	40	512
6	360/0,15	300	14,1	35	50	120	40	135
7	360/0,175	300	27,9	35	50	120	40	93
8	360/0,175	300	76,5	35	50	200	40	34
9	360/0,175	300	139,2	35	50	300	40	19
10	826/0,2	400	80,0	60	70	200	40	114
11	826/0,2	400	180,0	70	60	200	40	57
12	330/0,3	400	90,6	50	70	200	40	103
13	330/0,3	400	135,0	60	70	200	40	68
14	720/0,2	200	48,6	50	140	210	40	100
15	720/0,2	200	97,7	35	140	210	40	50
16	360/0,175	200	69,6	35	50	210	40	37
17	720/0,2	200	146,3	75	140	210	40	32
18	360/0,3	200	93,0	75	140	230	40	55
19	826/0,2	180	87,0	70	160	200	40	54
20	328/0,3	180	92,4	70	160	300	40	45
21	360/0,3	100	12,4	35	50	200	40	205
22	360/0,3	100	49,2	35	50	200	40	52
23	720/0,2	50	24,6	35	50	200	40	46

Tabelle (Fortsetzung)

Verweil- zeit (Sek.)	DMF Spinn- gut (%)	DMF Verd. geschw. [$\frac{\text{mg}}{\text{Sek.Kap.}}$]	Einzel- spinn- titer dtex	Einzel- end- titer dtex	Quer- schnitts- form
0,87	14,6	0,702	0,47	0,16	kreisrund
0,87	32,0	2,072	1,5	0,52	(schwache Bohnenform
0,87	46,3	3,468	2,7	0,94	(Bohne- Nierenform
0,87	32,2	4,274	3,1	1,1	Hantelform
0,87	41,5	16,852	12,8	4,4	Hantelform
1,16	13,0	0,452	0,40	0,13	rund
1,16	17,0	1,066	0,80	0,28	rund
1,16	34,5	2,249	2,2	0,76	Bohnenform
1,16	50,5	3,770	4,0	1,39	Hantelform
1,32	15,4	1,178	0,79	0,27	rund
1,32	40,1	2,214	1,67	0,58	(rund- Bohnenform
1,32	22,6	3,058	2,12	0,74	Hantelform
1,32	28,2	4,426	3,15	1,09	Hantelform
1,74	10,0	0,763	1,0	0,35	(rund- Bohnenform
1,74	17,8	1,475	2,0	0,69	Bohnenform
1,74	29,4	2,096	3,0	1,04	(Bohne- Hantelform
1,74	19,0	2,200	3,0	1,04	Hantelform
1,74	31,4	2,768	4,0	1,39	Hantelform
1,93	12,5	1,223	1,80	0,63	Bohnenform
1,93	15,0	3,024	4,50	1,56	Hantelform
3,48	10,3	0,381	1,0	0,35	rund
3,48	24,2	1,621	4,52	1,57	Hantelform
6,96	16,8	0,393	2,12	0,73	Bohnenform

Beispiel 5

- a) Ein Acrylnitrilcopolymerisat mit der chemischen Zusammensetzung von Beispiel 1 wurde wie dort beschrieben in DMF gelöst, filtriert und die Spinnlösung vor der Düse auf 112°C gehalten. Dann wurde aus einer 1050-Lochdüse mit Düsenlochdurchmesser von 0,25 mm trockenversponnen. Die Schachttemperatur betrug 150°C, die Lufttemperatur 260°C und die Luftmenge 40 m³/h. Die Abzugsgeschwindigkeit war 300 m/min und die Verweilzeit der Fäden im Spinnschacht betrug 1,76 Sekunden. Aus der Spinnpumpe wurden 193,2 ccm/min gefördert. Der Gesamtspinn-titer war 1903 dtex. Der Restlösungsmittelgehalt im Spinn-gut betrug 8,3 %. Die DMF-Verdampfungsgeschwindigkeit lag bei 2,090

mg
Sek.Kapillare

. Der Einzelspinn-titer lag bei 1,81 dtex.
- Der Verzug betrug 80. Die Fäden wurden am Schachtausgang wiederum mit ölhaltiger Präparation benetzt, auf Spulen gesammelt, zu einem Kabel gefacht, in kochendem Wasser 1:4,0-fach verstreckt und auf übliche Weise zu Fasern nachbehandelt. Der Faserend-titer lag bei 0,56 dtex. Die Fasern zeigen die typische Hantelform.
- b) Ein Teil des Ansatzes aus Beispiel 5a wurde nach dem Löse- und Filtrationsvorgang vor der Düse auf 40°C abgekühlt und aus einer 1050-Lochdüse mit Düsenlochdurchmesser von 0,25 mm trockenversponnen. Die Schachttemperatur betrug 190°C, die Lufttemperatur 380°C und die Luftmenge 40 m³/h. Die Abzugsgesch-



schwindigkeit war 250 m/min und die Verweilzeit der Fäden im Spinn schacht betrug 2,11 Sekunden. Aus der Spinnpumpe wurden 161 ccm/min gefördert. Der Gesamtspinn titer war 1891 dtex. Der Restlösungsmittelgehalt im Spinn gut war 8,8 %. Die DMF-Verdampfungsgeschwindigkeit lag bei 1,727

mg
Sek.Kapillare

. Der Einzelspinn-

titer lag bei 1,80 dtex. Der Verzug war 80. Die Fäden wurden wie in Beispiel 5a beschrieben nachbe handelt. Der Faserend titer lag bei 0,58 dtex. Die Fasern zeigen wiederum die typische Hantelform.

- c) Ein Teil des Ansatzes aus Beispiel 5 wurde in der Aufheizvorrichtung bei 80°C anstatt bei 135°C ge löst, filtriert und die Spinnlösung vor der Düse wieder auf 112°C gehalten. Dann wurde wie in Bei spiel 5a beschrieben versponnen. Die Fäden ließen sich nicht anlegen. Es kam ständig zu Abrissen unterhalb der Düse.
- d) Ein weiterer Teil des Ansatzes wurde in der Aufheiz vorrichtung bei 80°C anstatt bei 135°C gelöst, filtriert und die Spinnlösung auf 40°C abgekühlt. Die Lösung hatte bei 50°C eine Viskosität von 235 Kugelfallsekunden. Bei 40°C stieg die Viskosität auf 356 Kugelfallsekunden an, und die Lösung wurde trübe. Beim Versuch, eine derartige Lösung wie in Beispiel 5a beschrieben zu verspinnen, konnten keine Fäden erhalten werden. Es kam ständig zu Abrissen unterhalb der Düse.

Beispiel 6

35 kg eines Acrylnitrilcopolymerisates mit der chemischen Zusammensetzung aus Beispiel 1 wurden wie dort beschrieben in 65 kg DMF gelöst. Die Spinnlösung wurde anschließend
 5 filtriert, auf 35°C abgekühlt und aus einer 360-Lochdüse mit Düsenlochdurchmesser von 0,3 mm trockenversponnen. Die Schachttemperatur betrug 50°C, die Lufttemperatur 200°C und die Luftmenge 40 m³/h. Die Abzugsgeschwindigkeit war 300 m/min. Die Verweilzeit im Spinn-schacht be-
 10 trug 1,16 Sekunden. Aus der Spinnpumpe wurden 126,8 ccm/min gefördert. Der Gesamttiter war 1391 dtex. Der Rest-lösungsmittelgehalt im Spinn-gut lag bei 35,5 %. Die DMF-Verdampfungsgeschwindigkeit betrug 2,902 $\left[\frac{\text{mg}}{\text{Sek. Kapillare}} \right]$.

Der Einzelspinntiter lag bei 3,86 dtex. Der Verzug be-
 15 trug 60. Die Fäden wurden unter 1:4,0-facher Verstreckung zu Fasern vom Endtiter 1,2 dtex nachbehandelt. Die Fasern besitzen ein hantelförmiges Querschnittsprofil. Während bei 70,5 %iger Spinnlösungskonzentration der Übergang der Querschnittsform von runder zur Hantelform bei 1,16
 20 Sek. Verweilzeit im Spinn-schacht nach Abb. 1 erst bei einer Verdampfungsgeschwindigkeit von 3,05 $\left[\frac{\text{mg}}{\text{Sek. Kapillare}} \right]$

zu erwarten ist, erfolgt somit der Übergang der Querschnittsform von rund nach hantelförmig bei einer 65 %igen Spinnlösungskonzentration gemäß

$$25 \quad R_1 = \frac{C_1}{C_2} \frac{\text{DMF}}{\text{DMF}} \times R_2; \quad R_1 = \frac{65}{70,5} \times 3,05 = 2,81 \left[\frac{\text{mg}}{\text{sek. Kap.}} \right].$$

bereits viel früher.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Synthefasern und
-fäden mit Spinneinzeltitern von 3 dtex und darunter
aus fadenbildenden synthetischen Polymeren nach
5 einem Trockenspinnprozeß und unter Weiterbehandlung
des Spinnungsgutes in an sich bekannter Weise zu fertigen
Fasern oder Fäden, dadurch gekennzeichnet, daß
viskositätsstabile Spinnlösungen unter solchen
thermischen Bedingungen versponnen werden, die einen
10 Verzug von mindestens 20 ermöglichen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß als Polymeres ein Acrylnitrilpolymerisat mit
mindestens 40 Gew.-% Acrylnitrileinheiten versponnen
wird.
- 15 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß als Spinnlösungsmittel Dimethyl-
formamid verwendet wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Spinnlösung mit einem Verzug
20 von 30-500 versponnen wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch ge-
kennzeichnet, daß Fäden mit runden bis bohnen-
förmigen Querschnitten unter Verfahrensbedingungen
nach Maßgabe der Abb. 1 hergestellt werden.

6. Trockengesponnene Synthefasern und -fäden aus fadenbildenden synthetischen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Spinneneinzeltiter von höchstens 3 dtex aufweisen.
- 5 7. Fäden und Fasern nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Acrylnitrilpolymerisaten mit mindestens 40 Gew.-% an Acrylnitrileinheiten bestehen.
8. Fäden und Fasern nach den Ansprüchen 6 und 7,
10 dadurch gekennzeichnet, daß sie runde bis bohnenförmige Querschnitte aufweisen.
9. Fäden und Fasern nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine glatte Oberfläche besitzen und hohen Glanz aufweisen, wobei die
15 Oberfläche Längsstreifungen und Riefen parallel zur Faserachse aufweisen.

FIG. 1

