

①²

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②¹ Anmeldenummer: **81108416.9**

⑤¹ Int. Cl.³: **D 01 D 5/253**
D 01 F 6/18

②² Anmeldetag: **16.10.81**

③⁰ Priorität: **30.10.80 DE 3040970**

④³ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.05.82 Patentblatt 82/19

⑧⁴ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

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

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

⑦² Erfinder: **Bernklau, Kurt**
Bahnhofstrasse 35
D-4047 Dormagen 1(DE)

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

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

⑦² Erfinder: **Burghartz, Hans Karl**
Cyriakusstrasse 88a
D-4040 Neuss(DE)

⑤⁴ **Trockengesponnene Polyacrylnitril-Profilfasern und -fäden und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.**

⑤⁷ Polyacrylnitrilfasern und -fäden mit scharfem Querschnittsprofil erhält man nach dem Trockenspinnverfahren dadurch, daß man die Acrylnitrilpolymeren aus einer Lösung verspinnt, die eine Viskosität von mindestens 120 Kugelfallsekunden, gemessen bei 80°C oder von mindestens 75 Kugelfallsekunden, gemessen bei 100°C aufweist, wobei die Düsenlochfläche der Profildüse kleiner als 0,2 mm² und die Schenkelbreite kleiner als 0,17 mm ist.

EP 0 051 189 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Jo/m-c

Trockengesponnene Polyacrylnitril-Profilfasern und -fäden
und ein Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Herstellung von Synthesefasern mit modifizierten
Faserquerschnitten nach der Schmelzspinn- und Naßspinn-
Technologie ist schon seit vielen Jahren bekannt. So
werden z.B. bevorzugt Polyamid- und Polyesterfasern
5 nach dem Schmelzspinnverfahren aus profilierten Spinn-
düsen hergestellt, um besondere Effekte im Hinblick
auf Glanz, Griff, Lüster und Warenausfall zu erzielen.
Welche Auswirkungen die Veränderung der Fadenquer-
schnittsform von Synthesefasern im einzelnen auf den
10 Ausfall und das Verhalten von Fertigwaren besitzt,
geht beispielsweise aus den Berichten von F. Bolland
in Chemiefasern 13 (1963), Seiten 42-45 und 106-109
sowie aus dem Artikel von H. Bieser und R. Hesse in
Chemiefasern 17 (1967), Seiten 262-268 hervor. Über
15 verbesserte Gebrauchseigenschaften und modische Effekte
bei der Herstellung von Profilgarnen aus Nylon 6 mit
triangulärem Profil berichtet H. Knopp in den Lenzinger
Berichten 36 (1974) Seiten 160-167. Über das verbesserte

Anschmutzverhalten textiler Bodenbeläge aus Polyamid-6,6-Garnen mit tief gelappter trilobaler Querschnittsform berichten A. Lehnen und G. Satlow in Chemiefasern und Textilindustrie März 1975 Seiten 251-254. Neben
5 der Schmelzspinn-Technologie lassen sich auch nach dem Naßspinnverfahren querschnittsmodifizierte Synthesefasern, beispielsweise querschnittsmodifizierte Acrylfasern, herstellen. So sind Acrylfasern mit triangulärem Faserquerschnitt auf dem Markt, die sich durch
10 hohe Farbbrillanz auszeichnen.

Bisher hat es auch nicht an Versuchen gefehlt, profilierte Acrylfasern nach einem Trockenspinnprozeß aus einer Spinnlösung herzustellen. So soll beispielsweise nach US-PS 3 760 053 das Profilsinnen von Polyacrylnitril nach dem Trockenspinnverfahren bekannt sein,
15 ein experimenteller Beleg fehlt jedoch. Weiterhin nennt die US-PS 3 340 571 unter den trocken-spinnbaren Polymeren, die mit Profildüsen Profilfasern ergeben, auch Acrylnitrilhomo- und -copolymerisate, tatsächlich werden
20 Experimente aber nur für Celluloseacetat vorgelegt. Für die Herstellung querschnittsmodifizierter Acrylfasern nach dem Trockenspinnverfahren ist jedenfalls bis heute kein technisches Verfahren bekannt geworden. Beispielsweise erhält man beim Trockenspinnen von Polyacrylnitrilspinnlösungen in üblicher Konzentration
25 mit Profildüsen immer nur einen hantelförmigen Querschnitt, so z.B. mit einem Acrylnitrilcopolymerisat aus 93,6 Gew.-% Acrylnitril, 5,7 Gew.-% Acrylsäuremethylester und 0,7 Gew.-% Natriummethallylsulfonat mit dem K-Wert 81
30 aus einer 32 Gew.-%igen Spinnlösung in Dimethylformamid. Versucht man den Feststoffgehalt weiter anzuheben, so

- 3 -

gelieren derartige Spinnlösungen beim Abkühlen schon bei Temperaturen um 50 - 80°C, so daß ein störungsfreies Spinnen unmöglich wird.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, wegen der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten derartiger Fasern und Fäden ein solches Trockenspinnverfahren zur Verfügung zu stellen.

10 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man auch bei einem Trockenspinnverfahren jedes beliebige vorgegebene Querschnittsprofil spinnen kann, wenn man Spinnlösungen mit einer Viskosität, die einen bestimmten Wert überschreitet, einsetzt und Profildüsen verwendet, die bestimmten Abmessungen unterliegen. Unter Fasern mit einem scharfen Querschnittsprofil sind dabei solche
15 Fasern zu verstehen, an deren Querschnitt man die Geometrie der verwendeten Profildüse erkennen kann, wobei unter einer Profildüse jede Düsenbohrung mit Ausnahme der einfachen runden Düsenbohrung zu verstehen ist. Insbesondere werden einfache geometrische Formen verwendet.

20 Gegenstand der Erfindung sind daher trocken gesponnene Polyacrylnitrilfasern mit einem scharfen Querschnittsprofil. Geeignete Acrylnitrilpolymere zur Herstellung von Fäden und Fasern sind Acrylnitrilhomo- und -copolymerisate, wobei die Copolymerisate wenigstens 50 Gew.-%
25 vorzugsweise wenigstens 85 Gew.-% einpolymerisierte Acrylnitrileinheiten enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur

Herstellung von Acrylfasern und -fäden mit einem scharfen Querschnittsprofil, dadurch gekennzeichnet, daß man die fadenbildenden synthetischen Polymeren nach einem Trockenspinnsprozeß aus einer Lösung verspinnt, die eine Viskosität von mindestens 120 Kugelfallsekunden, gemessen bei 80°C oder von mindestens 75 Kugelfallsekunden, gemessen bei 100°C, aufweist, wobei die Düsenlochfläche der Profildüse kleiner als 0,2 mm² und die Schenkelbreite kleiner als 0,17 mm ist.

Dem Spinnen schließen sich die üblichen weiteren Verfahrensschritte des Acrylnitriltrockenspinnsverfahrens an.

Die Viskosität in Kugelfallsekunden, gemessen bei 80 oder bei 100°C wurde nach der Methode von K. Jost, Reologica Acta, Bd. 1 (1958), Seite 303 bestimmt. Unter Schenkelbreite einer Profildüse wird der Abstand zwischen der äußeren Begrenzung der vorgegebenen Profildüse in mm, nicht jedoch der Abstand zur Düsenlochmitte hin verstanden. Bei Düsenlochformen, deren Schenkelbreite sich nicht ohne weiteres definieren läßt, beispielsweise einer Profildüse mit dreieckförmigen Löchern, wird als Schenkelbreite der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Seitenmitten als mittlere Schenkelbreite definiert. Es hat sich gezeigt, daß man immer dann scharfe Querschnittprofile im Sinne der Erfindung erspinnen kann, wenn die Düsenlochfläche kleiner als 0,2 mm² und die Schenkelbreite kleiner als 0,17 mm ist. Besonders bevorzugt werden Schenkelbreiten

von 0,02 - 0,06 mm und Düsenlochflächen bis zu 0,1 mm² verwendet. Bei Düsenlochflächen größer als 0,2 mm² wird ein Verfließen der Querschnittsformen festgestellt. Man erhält unscharfe, knollenartige bis formlos deformierte
5 bizarre Gebilde.

Als geeignete Profile bei der Herstellung querschnittsmodifizierter Fasern nach dem erfindungsgemäßen Verfahren haben sich folgende Formen erwiesen: Dreiecks-, Ypsilon-, Kreuz-, Pentalobal-, Hexalobal-, Octalobal-
10 und Rechteck-Formen. Ebenso lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch andere Querschnittsmodifikationen zu erfindungsgemäßen Produkten realisieren, wie sie z.B. in Chim. Volokna 5 (1972), Seiten 58-61 von V.F. Krasnikov oder von M. Schwab in Chemiefasern
15 und Textilindustrie September 1977, Seite 770, beschrieben sind.

Spinnlösungen der angegebenen Viskosität, die auch eine höhere Konzentration des fadenbildenden Polymeren enthalten, werden nach DE-OS 27 06 032 erhalten, indem
20 man entsprechend konzentrierte Suspensionen des fadenbildenden Polymeren, die leicht förderbar sind, im gewünschten Lösungsmittel herstellt und diese Suspension durch kurzzeitiges Erhitzen auf Temperaturen bis knapp unterhalb des Siedepunktes des verwendeten Spinnlösungsmittels in viskositätsstabile Spinnlösungen überführt.
25 Die Suspensionen zur Herstellung solcher Spinnlösungen erhält man, indem man das Spinnlösungsmittel nötigenfalls mit einem Nichtlöser für das zu verspinnende

Polymere versetzt und anschließend unter Rühren das Polymere zufügt. Als Nichtlöser im Sinne der Erfindung kommen alle Stoffe infrage, die für das Polymere ein Nichtlösungsmittel sind und sich mit dem Spinnlösungsmittel in weiten Grenzen mischen lassen. Die Siedepunkte der Nichtlöser können sowohl unterhalb als auch oberhalb des Siedepunktes des verwendeten Spinnlösungsmittels liegen. Derartige Substanzen, welche in festem oder flüssigem Aggregatzustand vorliegen können, sind beispielsweise Alkohole, Ester oder Ketone sowie ein- und mehrfach substituierte Alkylether und Ester mehrwertiger Alkohole, anorganische oder organische Säuren, Salze und dergleichen. Als bevorzugte Nichtlöser werden einmal wegen seiner einfachen Handhabung und Entfernung im Spinnschacht ohne Rückstandsbildung und Rückgewinnung Wasser und zum anderen Glyzerin, Mono- und Tetraethylenglykol sowie Zucker eingesetzt.

Bei Verwendung von Nichtlösern, deren Siedepunkt unterhalb des Siedepunktes des Spinnlösungsmittels liegt, erhält man bei Acrylfasern die bekannten Typen mit Wasserrückhaltevermögen unter 10 %, beispielsweise 4,5 - 6 %. Bei Verwendung von Nichtlösern, deren Siedepunkt über dem des Spinnlösungsmittels liegt, erhält man, wie bereits in DE-OS 25 54 124 beschrieben, Acrylfasern mit einem Wasserrückhaltevermögen von größer 10 %, die sich durch besondere Trageeigenschaften auszeichnen. Während im ersten Falle der Nichtlöser im Spinnschacht entfernt wird, muß im zweiten Falle der Nichtlöser im Anschluß an den Spinnprozeß in einem weiteren Verfahrensschritt aus der verfestigten Faser ausgewaschen werden.

Im Falle der Verwendung von Wasser als Nichtlöser konnten bei Einsatz des auf Seite 2 erwähnten Acrylnitril-copolymerisats vom K-Wert 81 von einer Feststoffkonzentration von 36 Gew.-% an Spinnlösungen der geforderten Viskosität erhalten werden. Die daraus ersponnenen Fäden zeigten im Sinne der Erfindung scharfe Faserquerschnitte nach dem Trockenspinnverfahren.

Der Wasseranteil derartiger Suspensionen aus Polyacrylnitril und Dimethylformamid liegt im Bereich zwischen 2 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtsuspension. Unterhalb von 2 Gew.-% Wasser erhält man keine fließfähige, transportfähige Suspension mehr, sondern einen dicken, trägen Brei. Beträgt der Wassergehalt andererseits mehr als 10 Gew.-%, so zerplatzen die Fäden beim Spinnprozeß unterhalb der Düse wegen des zu hohen Wasserdampfpartialdruckes beim Austritt aus den Düsenlöchern. Der prozentuale Wasseranteil in der Spinnlösung beeinflusst, wie aus Tabelle II für eine 35 %ige Spinnlösung bzw. für eine 36 %ige Spinnlösung hervorgeht, nur in geringem Maße die Profilgebung an der Düse. Entscheidend ist, daß die Spinnlösung die angegebene Mindestviskosität aufweist. Bei Feststoffgehalten bis zu 40 % haben sich Wasseranteile von 2 - 3 Gew.-% als optimal erwiesen, um noch fließfähige transportable Suspensionen bei Raumtemperatur zu erhalten. Verwendet man anstelle von Wasser einen anderen Nichtlöser, beispielsweise Propanol oder Butanol, so kommt man zu den gleichen Ergebnissen. Bei Acrylnitrilpolymeren mit einem K-Wert von 81 erhält man, wie vorstehend schon

gezeigt, Spinnlösungen der geforderten Mindestviskosität von einer Konzentration von 36 Gew.-% an an fadenbildendem Polymer. Für Acrylnitrilcopolymerisate mit K-Werten, die kleiner sind, lassen sich die geforderten Mindestviskositäten der Spinnlösung erst bei höheren Konzentrationen erzielen. So kann man beispielsweise aus einem Acrylnitrilcopolymerisat aus 92 % Acrylnitril 6 % Acrylsäuremethylester und 2 % Natriummethallylsulfonat vom K-Wert 60, eine Suspension aus 45 % Copolymerisatfeststoff, 4 % Wasser und 51 % Dimethylformamid herstellen, die noch bei Raumtemperatur fließfähig ist und durch Erhitzen eine Spinnlösung ergibt, die eine Viskosität von 142 Kugelfallsekunden bei 80°C aufweist. Das Verspinnen dieser Spinnlösung aus Profildüsen ergibt Fasern mit scharfem Querschnittsprofil im Sinne dieser Erfindung. Andererseits kann man bei Verwendung von Polymerisaten mit höheren K-Werten auch bei niedrigerer Feststoffkonzentration die geforderte Viskosität der Spinnlösung erreichen. So ergibt beispielsweise bereits eine 27,5 %ige Spinnlösung eines Acrylnitrilhomopolymerisates vom K-Wert 91 in DMF gelöst eine Viskosität von 138 Kugelfallsekunden. Beim Trockenspinnen aus Profildüsen werden scharfe Querschnittsprofile erhalten.

Im Falle der Verwendung von Monoethylenglykol als Nichtlöser konnten bei Verwendung des auf Seite 2 erwähnten Acrylnitrilcopolymerisates Spinnlösungen mit Feststoffkonzentration von 36 Gew.-% oder größer hergestellt werden, deren Viskositäten wenigstens 75 Kugelfallsekunden, gemessen bei 100°C, betrugen. Aus diesen Spinnlösungen wurden Fasern mit scharfen Querschnittsprofilen

ersponnen, die sich nach dem Auswaschen des Nichtlösers und der üblichen Nachbehandlung durch hohe Wasserrückhaltevermögen auszeichneten. Der Nichtlöseranteil derartiger Suspensionen aus Polyacrylnitril, Dimethylformamid und Monoethylenglykol muß, wie in DE-OS 25 54 124 bereits mitgeteilt, mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf Lösungsmittel und Feststoff, betragen, damit die Fäden und Fasern ein Wasserrückhaltevermögen von mindestens 10 % aufweisen. Wie aus Tabelle IV hervorgeht, beeinflußt der prozentuale Gehalt an Nichtlöser in der Spinnlösung die Profilgebung an der Düse nicht.

Entscheidend ist jedoch, daß eine Mindestviskosität der Spinnlösung vorliegt. Bei Feststoffgehalten bis 40 Gew.-% haben sich Nichtlöseranteile von 5 - 10 Gew.-% als optimal erwiesen, um profilierte Acrylfasern mit einem Wasserrückhaltevermögen größer als 10 % zu erhalten. Die Fasern besitzen neben einem modifizierten, in der Form einheitlichen Querschnitt, auch noch eine Kern-Mantelstruktur. Die Stärke des Fasermantels läßt sich durch das Verhältnis Polymerfeststoff zu Nichtlöseranteil in weiten Grenzen variieren. Entsprechend den Ausführungen bei der Verwendung von Wasser als Nichtlöser gilt auch bei der Verwendung von Nichtlösern, deren Siedepunkt oberhalb des Siedepunktes des Spinnlösungsmittels liegt, daß Acrylnitrilcopolymerisate mit K-Werten kleiner als 81 in höherer Konzentration und Acrylnitrilcopolymerisate mit K-Werten größer als 81 in geringerer Konzentration in der Spinnlösung die geforderte Mindestviskosität ergeben.

- Die Ermittlung der Mindestviskosität kann bei zwei unterschiedlichen Temperaturen, nämlich bei 80°C und 100°C vorgenommen werden. Diese Maßnahme trägt der Tatsache Rechnung, daß einerseits die Bestimmung der Viskosität bei Spinnlösungen, die als Nichtlöser Wasser enthalten, wegen der Verdampfung des Wassers bei 100°C schwierig ist, während hingegen die Bestimmung der Viskosität bei anderen Spinnlösungen, die als Nichtlöser eine Substanz enthalten, deren Siedepunkt über der des Spinnlösungsmittels liegt, bei 80°C wegen auftretender Gelierneigung problematisch werden kann. Die Bestimmung der Viskosität wasserhaltiger Spinnlösungen kann jedoch auch bei 100°C vorgenommen werden, wenn in geschlossenem System gearbeitet wird.
- 15 Solange die zu verspinnende Spinnlösung einen endlichen Kugelfallsekundenwert ergibt, ist die Herstellung von profilierten Fasern aus dieser Spinnlösung im Prinzip möglich. Aus wirtschaftlichen Gründen jedoch lassen sich bei herkömmlichen Spinnanlagen Spinnlösungen mit Viskositäten über 300 Kugelfallsekunden, gemessen bei 80 oder 100°C nicht mehr unproblematisch verarbeiten, so daß sich hieraus eine natürliche Obergrenze des Viskositätsbereiches ergibt.

- 25 Das Wasserrückhaltevermögen (WR) wird in Anlehnung an DIN-Vorschrift 53 814 (vergleiche Melliant "Textilberichte" 4, 1973, Seite 350) bestimmt.

Die Faserproben werden 2 Stunden in Wasser getaucht, das 0,1 % eines Netzmittels enthält. Dann werden die

Fasern 10 Min. zentrifugiert mit einer Beschleunigung von 10 000 m/Sek. und die Wassermenge gravimetrisch ermittelt, die in und zwischen den Fasern zurückgehalten wird. Zur Bestimmung des Trockengewichtes werden die
5 Fasern bis zur feuchten Konstanz bei 105°C getrocknet.
Das WR in Gew.-% ist:

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

m_f = Gewicht des feuchten Fasergutes

m_{tr} = Gewicht des trockenen Fasergutes.

- 10 Als Spinnlösungsmittel kommen neben Dimethylformamid auch die noch höher siedenden Lösungsmittel, wie Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Ethylencarbonat und N-Methylpyrrolidon, und ähnliche bei der Herstellung von Acrylfasern mit modifizierten Faserquerschnitten in Frage.
- 15 Die erfindungsgemäßen Fasern können je nach Spinnlösungsdurchsatz und Abzugsbedingungen Einzeltiter im verstreckten Zustand von 1 bis 40 dtex aufweisen.

Beispiel 1

59 kg Dimethylformamid (DMF) werden mit 3 kg Wasser in einem Kessel bei Raumtemperatur unter Rühren vermischt. Anschließend werden 38 kg eines Acrylnitrilcopolymerisates aus 93,6 % Acrylnitril, 5,7 % Acrylsäuremethylester und 0,7 % Natriummethallylsulfonat vom K-Wert 81 unter Rühren bei Raumtemperatur zugesetzt. Die Suspension wird über eine Zahnradpumpe in einen mit einem Rührwerk versehenen Spinnkessel gepumpt. Dann wird die Suspension, die einen Feststoffgehalt von 38 Gew.-% und einen Wassergehalt von 3 Gew.-%, bezogen auf Gesamtlösung, aufweist, in einem doppelwandigen Rohr mit Dampf von 4,0 bar erhitzt. Die Verweilzeit im Rohr beträgt 7 Minuten. Die Temperatur der Lösung am Rohrausgang ist 138°C. Im Rohr befinden sich mehrere Mischkämme zur Homogenisierung der Spinnlösung. Die Spinnlösung, welche eine Viskosität von 176 Kugelfallsekunden bei 80°C aufweist, wird nach Verlassen der Aufheizvorrichtung ohne Zwischenkühlung filtriert und direkt dem Spinnschacht zugeführt.

Die Spinnlösung wird aus einer 90-Lochdüse mit hexagonalen Düsenlöchern (vgl. Fig. 1) trocken versponnen. Die Düsenlochfläche beträgt $0,0696 \text{ (mm)}^2$ und die Schenkelbreite 0,04 mm. Die Schachttemperatur liegt bei 160°C und die Lufttemperatur beträgt 150°C. Die durchgesetzte Luftmenge ist $30 \text{ m}^3/\text{Stunde}$. Die Abzugsgeschwindigkeit liegt bei 275 m/Min. Das Spinngut vom Titer 750 dtex wird auf Spulen gesammelt und zu

einem Band vom Gesamttiter 187 000 dtex gefacht. Das Faserkabel wird anschließend in kochendem Wasser 1:4-fach verstreckt und auf übliche Weise zu Fasern vom Einzelendtitler 2,6 dtex nachbehandelt. Zur mikroskopischen Beurteilung der Querschnittsgeometrie werden die Faserkapillaren in Methacrylsäuremethylester eingebettet und quergeschnitten. Die im differentiellen Interferenzkontrastverfahren hergestellten lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen, daß die Probenquerschnitte eine vollkommen gleichmäßige hexalobale Struktur besitzen. Die Reißfestigkeit beträgt 2,9 cN/dtex und die Reißdehnung ist 27 %.

In der folgenden Tabelle I wird die Herstellung weiterer modifizierter Faserquerschnittsformen angegeben, wie sie beim Trockenspinnen aus profilierten Düsen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden. In allen Fällen wird ein Acrylnitrilcopolymerisat mit der chemischen Zusammensetzung und Konzentration von Beispiel 1 verwendet. Die Spinnlösung wird wie dort beschrieben hergestellt und aus den in Tabelle 1 angegebenen profilierten Düsen zu Fasern versponnen und anschließend nachbehandelt. Es wurde jeweils aus 90-Lochdüsen gesponnen. Die Fadenquerschnittsgeometrie wird wie in Beispiel 1 angeführt bestimmt und mit lichtmikroskopischen Aufnahmen belegt.

Tabelle I

Le A 20 550

Nr.	Düsenlochform	Düsenloch- fläche (mm) ²	Schenkel- breite (mm)	Figur Nr.	Faserquerschnitts- struktur	Konturen- schärfe
1	Oktalobal	0,269	0,10	2	undefinierbare bl- zarte Gebilde	keine einheit- liche Quer- schnittsform
2	Oktalobal	0,106	0,04	3	oktalobal	in Ordnung
3	Pentalobal	0,090	0,08	4	pentalobal	in Ordnung
4	Pentalobal	0,045	0,04	5	pentalobal	in Ordnung
5	Rechteck	0,105	0,14	6	rechteckförmig	in Ordnung
6	Rechteck	0,204	0,17	7	undefinierte Formen	keine einheit- liche Quer- schnittsform
7	Trilobal	0,030	0,04	8	trilobal	in Ordnung
8	Dreieck	0,034	0,14	9	triangulär	in Ordnung

- 14 -

Beispiel 2

Ein Acrylnitrilcopolymerisat mit der chemischen Zusammensetzung von Beispiel 1 mit K-Wert 81 wird, wie dort beschrieben, gelöst, filtriert und aus einer 90-Lochdüse mit trilobalen Düsenlöchern (vgl. Fig. 8) trocken versponnen. Die Düsenlochfläche beträgt $0,03 \text{ (mm)}^2$ und die Schenkelbreite ist $0,04 \text{ mm}$. Die Schachttemperatur liegt bei 150°C und die Lufttemperatur beträgt 150°C . Die durchgesetzte Luftmenge ist $30 \text{ m}^3/\text{h}$. Die Abzugsgeschwindigkeit liegt bei 125 m/Min . Das Spinngut vom Titer 1500 dtex wird auf Spulen gesammelt, zu einem Band vom Gesamttiter $150\,000 \text{ dtex}$ gefacht und, wie in Beispiel 1 beschrieben, zu Fasern vom Endtiter $5,0 \text{ dtex}$ nachbehandelt. Die Probenquerschnitte der Fasern zeigen ein vollkommen gleichmäßiges trilobales Querschnittsprofil. Faserfestigkeit $3,0 \text{ cN/dtex}$. Reißdehnung = 24% .

In der folgenden Tabelle II werden anhand weiterer Beispiele die Grenzen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung querschnittsmodifizierter Acrylfasern nach dem Trockenspinnverfahren aufgezeigt. In allen Fällen wird wieder ein Acrylnitrilcopolymerisat mit der chemischen Zusammensetzung von Beispiel 1 verwendet und in eine Spinnlösung, wie dort beschrieben, überführt. Variiert werden die Feststoffkonzentration sowie die Art und der prozentuale Anteil des Nichtlösers für PAN. Gesponnen wird aus einer der oben beschriebenen 90-Lochdüse mit trilobalen Düsenlöchern (vgl. Fig. 8).

Die Spinn- und Nachbehandlungsbedingungen entsprechen den Angaben aus Beispiel 2. Die Viskositäten werden, wie eingangs beschrieben, in Kugelfallsekunden bei 80°C gemessen.

Tabelle II

Nr.	Visk.	Nichtlöser für PAN	Chem. Zusammensetzung % der Spinnlösung			Faserquer- schnitt	Konturen- schärfe
			PAN	Nichtlöser	DMF		
1	61	Wasser	34	3	63	Hantelform	keine trilo- bale Faser
2	73	"	35	3	63	Hantel + Bohne	dto.
3	120	"	36	3	61	trilobal	in Ordnung
4	176	"	38	3	59	"	" "
5	243	"	40	3	57	"	" "
6	75	"	35	4	61	Hantel + Bohne	keine trilo- bale Faser
7	79	"	35	5	60	Hantel + Bohne	dto.
8	124	"	36	4	60	trilobal	in Ordnung
9	105	"	30	10	60	kein Spinnen möglich - Zerplatzen der Fäden	
10	106	Butanol	35	4	61	Hantel + Bohne	keine tri- lobale Faser
11	127	"	36	4	60	trilobal	in Ordnung
12	233	"	38	4	58	"	in Ordnung

Beispiel 3

51 kg DMF werden mit 4 kg Wasser in einem Kessel unter Rühren vermischt. Anschließend werden 45 kg eines Acrylnitrilcopolymerisates aus 92 % Acrylnitril, 6 % Acrylsäuremethylester und 2 % Natriummethallylsulfat vom K-Wert 60 unter Rühren bei Raumtemperatur zudosiert. Die Suspension, die eine Feststoffkonzentration von 45 % aufweist, wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, gelöst, filtriert und aus einer 90-Lochdüse mit hexalobalen Düsenlöchern (vgl. Fig. 1) trocken versponnen. Die Viskosität der Spinnlösung beträgt 142 Kugelfallsekunden bei 80°C. Die Düsenlochfläche beträgt wieder 0,0696 mm² und die Schenkelbreite ist 0,04 mm. Die weiteren Spinn- und Nachbehandlungsbedingungen entsprechen den Ausführungen von Beispiel 1. Die Probenquerschnitte der Fasern, die einen Endtiter von 3,1 dtex aufweisen, zeigen ein vollkommen gleichmäßiges hexalobales Querschnittsprofil. Faserfestigkeit = 2,7 cN/dtex; Reißfestigkeit: 31 %.

20 Beispiel 4

67 kg Dimethylformamid werden mit 3 kg Wasser in einem Kessel unter Rühren vermischt. Anschließend werden 30 kg eines Acrylnitrilhomopolymerisates vom K-Wert 91 nach Fikentscher unter Rühren bei Raumtemperatur zudosiert. Die Suspension, die eine Feststoffkonzentration von 30 % aufweist, wird wieder, wie in Beispiel 1 beschrieben, gelöst, filtriert und aus einer 90-Lochdüse

mit trilobalen Düsenlöchern (vgl. Fig. 8) trocken versponnen. Die Viskosität gemessen bei 80°C war 138 Kugelfallsekunden. Die Düsenlochfläche beträgt 0,03 mm² und die Schenkelbreite 0,04 mm. Die weiteren Spinn- und Nachbehandlungsbedingungen entsprechen den Darlegungen von Beispiel 1. Die Probenquerschnitte der Fasern, die einen Endtiter von 2,0 dtex aufweisen, zeigen ein vollkommen gleichmäßiges trilobales Querschnittsprofil. Faserfestigkeit = 2,6 cN/dtex; Reißdehnung = 19 %.

Beispiel 5

57 kg Dimethylformamid (DMF) werden mit 6 kg Monoethylenglykol in einem Kessel bei Raumtemperatur unter Rühren vermischt. Anschließend werden 37 kg eines Acrylnitrilcopolymerisates aus 93,6 % Acrylnitril, 5,7 % Acrylsäuremethylester und 0,7 % Natriummethallylsulfonat vom K-Wert 81 unter Rühren bei Raumtemperatur zudosiert. Die Suspension wird über eine Zahnradpumpe in einem mit einem Rührwerk versehenen Spinnkessel gepumpt. Dann wird die Suspension, die einen Feststoffgehalt von 37 Gew.-% und einen Nichtlösergehalt von 6 Gew.-%, bezogen auf Gesamtlösung aufweist, in einem doppelwandigen Rohr mit Dampf von 4,0 bar erhitzt. Die Verweilzeit im Rohr beträgt 7 Minuten. Die Temperatur der Lösung am Rohrausgang ist 138°C. Im Rohr befinden sich mehrere Mischkämme zur Homogenisierung der Spinnlösung. Die Spinnlösung, welche eine Viskosität von 186 Kugelfallsekunden bei 100°C aufweist, wird nach Verlassen der Aufheizvorrichtung ohne Zwischenkühlung filtriert und direkt dem Spinnschacht zugeführt.

Die Spinnlösung wird aus einer 90-Lochdüse mit hexa-
lobalen Düsenlöchern (vgl. Fig. 1) trocken versponnen.
Die Düsenlochfläche beträgt $0,0696 \text{ (mm)}^2$ und die
Schenkelbreite $0,04 \text{ mm}$. Die Schachttemperatur liegt
5 bei 160°C und die Lufttemperatur beträgt 100°C . Die
durchgesetzte Luftmenge ist $30 \text{ m}^3/\text{Stunde}$. Die Abzugs-
geschwindigkeit liegt bei 350 m/Min . Das Spinngut vom
Titer 475 dtex wird auf Spulen gesammelt und zu einem
Band vom Gesamttiter $142\,500 \text{ dtex}$ gefacht. Das Faser-
10 kabel wird anschließend in kochendem Wasser 1:4-fach
vertreckt, gewaschen, bei 110°C getrocknet und auf
übliche Weise zu Fasern vom Endtiter 1.6 dtex nachbe-
handelt. Zur mikroskopischen Beurteilung der Querschnitts-
geometrie werden die Faserkapillaren in Methacrylsäure-
15 methylester eingebettet und quergeschnitten. Die im
differentiellen Interferenzkontrastverfahren herge-
stellten lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen, daß die
Probenquerschnitte eine vollkommen gleichmäßige hexa-
lobale Kern/Mantelstruktur aufweisende Form besitzen.
20 Die Reißfestigkeit beträgt $2,6 \text{ cN/dtex}$ und die Reiß-
dehnung ist 34% . Der Anteil der Mantelfläche liegt
bei ca. 80% . Das Wasserrückhaltevermögen beträgt $12,6 \%$.

In der folgenden Tabelle III wird die Herstellung weiterer,
modifizierter Faserquerschnittsformen angegeben, wie sie
25 beim Trockenspinnen aus profilierten Düsen nach dem
erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden. In allen
Fällen wird ein Acrylnitrilcopolymerisat mit der chemi-
schen Zusammensetzung und Konzentration von Beispiel 5

verwendet. Die Spinnlösung wird wie dort beschrieben hergestellt und aus den in Tabelle III angegebenen profilierten Düsen zu Fasern versponnen und anschließend nachbehandelt. Es wurde jeweils aus 90-Lochdüsen gesponnen. Die Fadenquerschnittsgeometrie wurde, wie in Beispiel 1 angeführt, bestimmt und mit lichtmikroskopischen Aufnahmen belegt.

Tabelle III

Nr.	Düsenlochform	Düsenloch- fläche (mm) ²	Schenkel- breite (mm)	WR	Fig. Nr.	Faserquerschnitts- struktur	Konturen- schärfe
1	Oktalobal	0,269	0,10	10,2	2	undefinierte bizarre Gebilde	keine einheitliche Querschnittsform
2	Oktalobal	0,106	0,04	17,9	3	oktalobal	in Ordnung
3	Pentalobal	0,090	0,08	14,4	4	pentalobal	in Ordnung
4	Pentalobal	0,045	0,04	16,3	5	pentalobal	in Ordnung
5	Rechteck	0,105	0,14	13,7	6	rechteckförmig	in Ordnung
6	Rechteck	0,204	0,17	11,1	7	undefinierte Formen	keine einheitliche Querschnittsform
7	Trilobal	0,030	0,04	15,6	8	trilobal	in Ordnung
8	Dreieck	0,034	0,14	12,8	9	triangulär	in Ordnung

Beispiel 6

- 55 kg Dimethylformamid werden mit 7 kg Tetraäthylen-
glykol in einem Kessel unter Rühren vermischt. An-
schließend werden 38 kg eines Acrylnitrilcopolymerisates
5 mit der chemischen Zusammensetzung von Beispiel 5 mit
K-Wert 81 unter Rühren bei Raumtemperatur zudosiert. Die
Suspension, die eine Feststoffkonzentration von 38 %
aufweist, wird wieder, wie in Beispiel 5 beschrieben,
gelöst, filtriert und aus einer 90-Lochdüse mit tri-
10 lobalen Düsenlöchern (vgl. Fig. 8) trocken versponnen.
Die Viskosität der Spinnlösung gemessen bei 100°C
beträgt 152 Kugelfallsekunden. Die Düsenlochfläche
beträgt 0,03 mm² und die Schenkelbreite ist 0,04 mm. Die
Schachttemperatur liegt bei 160°C und die Lufttemperatur
15 beträgt 150°C. Die durchgesetzte Luftmenge ist 30m³/h. Die
Abzugsgeschwindigkeit liegt bei 250 m/Min. Das Spinngut
vom Titer 2100 dtex wird auf Spulen gesammelt, zu einem
Band vom Gesamttiter 210 000 dtex gefacht und wie in
Beispiel 5 beschrieben zu Fasern vom Endtiter 6,7 dtex
20 nachbehandelt. Die Probenquerschnitte der Fasern, die
wiederum eine Kern/Mantelstruktur besitzen, zeigen ein
vollkommen gleichmäßiges trilobales Querschnittsprofil.
Faserfestigkeit 2,4 cN/dtex; Reißdehnung: 34 %;
Wasserrückhaltevermögen: 15,2 %.
- 25 In der folgenden Tabelle IV werden anhand weiterer Bei-
spiele die Grenzen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur
Herstellung querschnittsmodifizierter Acrylfasern nach
dem Trockenspinnverfahren aufgezeigt. In allen Fällen

wird wieder ein Acrylnitrilcopolymerisat mit der chemischen Zusammensetzung von Beispiel 5 verwendet und in eine Spinnlösung, wie dort beschrieben, überführt. Variiert werden die Feststoffkonzentration sowie die Art und der prozentuale Anteil des Nichtlösers für PAN. Gesponnen wurde aus einer 90-Lochdüse mit trilobalen Düsenlöchern (vgl. Fig. 8). Die Spinn- und Nachbehandlungsbedingungen entsprechen den Angaben aus Beispiel 2. Die Viskosität in Kugefallsekunden wird bei 100°C bestimmt.

Tabelle IV

Nr.	Viskosität	Nichtlöser für PAN	Chem. Zusammensetzung (%) der Spinnlösung PAN Nichtlöser DMF	Faserquerschnitt	Wasserrück- haltevermö- gen %	Konturenschärfe
1	58	Tetraäthyl- englykol	34 7 59	oval bis unregel- mäßig	20,3	keine trilobale Faser
2	72	"	35 7 58	"	18,4	"
3	100	"	36 7 57	trilobal	18,1	in Ordnung
4	123	"	37 7 56	"	16,7	"
5	184	"	36 10 54	"	31,4	"
6	55	"	35 3 62	oval bis unregel- mäßig	7,4	keine trilobale Faser
7	48	"	34 4 62	"	9,7	"
8	50	"	34 5 61	"	13,2	"
9	61	"	34 6 60	"	13,3	"
10	70	Monoäthyl- englykol	34 5 61	"	14,1	"
11	156	"	36 8 56	trilobal	18,4	in Ordnung
12	168	Glycerin	36 8 56	"	19,0	"

Beispiel 7

50 kg DMF werden mit 5 kg Glycerin in einem Kessel unter Rühren vermischt. Anschließend werden 45 kg eines Acrylnitrilcopolymerisates aus 92 % Acrylnitril, 6 % Acrylsäuremethylester und 2 % Natriummethallylsulfonat vom K-Wert 60 unter Rühren bei Raumtemperatur zudosiert. Die Suspension, die eine Feststoffkonzentration von 45 % aufweist, wird, wie in Beispiel 5 beschrieben, gelöst, filtriert und aus einer 90-Lochdüse mit hexalobalen Düsenlöchern (vgl. Fig. 1) trocken versponnen. Die Viskosität der Spinnlösung beträgt 104 Kugelfallsekunden gemessen bei 100°C. Die Düsenlochfläche beträgt wieder 0,0696 mm² und die Schenkelbreite ist 0,04 mm. Die weiteren Spinn- und Nachbehandlungsbedingungen entsprechen den Ausführungen von Beispiel 5. Die Probenquerschnitte der Fasern, die einen Endtiter von 3,1 dtex aufweisen, zeigen ein vollkommen gleichmäßiges hexalobales Querschnittsprofil mit Kern/Mantelstruktur. Faserfestigkeit = 2,7 cN/dtex; Reißdehnung: 31 %. Wasserrückhaltevermögen: 10,2 %.

Beispiel 8

Ein Teil der Spinnlösung aus Beispiel 5 wird nach der Filtration einem anderen Spinnschacht zugeführt und aus einer 90-Lochdüse mit hexalobalen Düsenlöchern (vgl. Fig. 1) trocken versponnen. Die Schachtemperatur liegt bei 220°C und die Lufttemperatur beträgt 360°C. Die durchgesetzte Luftmenge ist 40 m³/Stunde. Die Abzugsgeschwindigkeit liegt bei 125 m/Min.

Das Spinngut vom Titer 1770 dtex wird auf Spulen gesammelt, zu einem Band vom Gesamttiter 177 000 dtex gefacht und anschließend, wie in Beispiel 5 beschrieben, zu Fasern vom Endtiter 6,7 dtex nachbehandelt. Die Probenquerschnitte der Fasern zeigen ein vollkommen gleichmäßiges hexalobales Querschnittsprofil. Sie besitzen jedoch keine Kern/Mantelstruktur mehr, da der größte Teil des Nichtlösungsmittels im Spinn-schacht ausgedampft wird. Das Wasserrückhaltevermögen beträgt 4,3 %.

Beispiel 9

Ein Teil des Faserkabels aus Beispiel 5 vom Gesamttiter 142 500 dtex wurde, wie dort beschrieben, verstreckt und gewaschen, anschließend jedoch bei 180°C in einem Trommeltrockner unter Zulassung von 20 % Schrumpf getrocknet und auf übliche Weise zu Fasern vom Endtiter 1,6 dtex nachbehandelt. Die Probenquerschnitte der Fasern zeigen ein vollkommen gleichmäßig hexalobales Querschnittsprofil. Sie besitzen jedoch keine Kern/Mantelstruktur mehr, da das Porensystem durch die verschärften Trocknungsbedingungen eliminiert worden ist. Das Wasserrückhaltevermögen liegt bei 3,9 %.

Patentansprüche

1. Trockengesponnene Acrylnitrilfasern und -fäden mit einem scharfen Querschnittsprofil.
- 5 2. Trockengesponnene Acrylnitrilfasern und -fäden nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Dreiecks-, Ypsilon-Kreuz-, Pentalobal-, Hexalobal-, Octalobal- oder Rechteck-Form als Querschnittsprofil.
- 10 3. Trockengesponnene Acrylnitrilfasern und -fäden gemäß Anspruch 1 mit einem Einzeltiter im ver-streckten Zustand von 1 bis 40 dtex.
- 15 4. Verfahren zur Herstellung von Acrylnitrilfasern und -fäden mit einem scharfen Querschnittsprofil, dadurch gekennzeichnet, daß man die fadenbildenden synthetischen Polymeren nach einem Trockenspinn-prozeß aus einer Lösung verspinnt, die eine Viskosi-tät von mindestens 120 Kugelfallsekunden, gemessen bei 80°C oder von mindestens 75 Kugelfallsekunden, gemessen bei 100°C, aufweist, wobei die Düsenloch-fläche der Profildüse kleiner als 0,2 mm² und die
20 Schenkelbreite kleiner als 0,17 mm ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Düsenlochfläche kleiner als 0,1 mm² ist und die Schenkelbreite 0,02 - 0,06 mm beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß das Querschnittsprofil der Fäden und Fasern
Dreiecks-, Ypsilon-, Kreuz-, Pentalobal-, Hexalobal-,
Octalobal- oder Rechteck-Form hat.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß die Spinnlösungen einen Nichtlöser für das
Polymer, der mit dem Spinnlösungsmittel in weiten
Grenzen mischbar ist, enthalten.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
daß als Nichtlöser Wasser, Glyzerin, Monoethylen-
glykol, Tetraethylenglykol oder Zucker eingesetzt
werden.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß die Viskosität der Spinnlösung, gemessen bei
80°C, 120 - 300 Kugelfallsekunden und gemessen bei
100°C 75 - 300 Kugelfallsekunden beträgt.

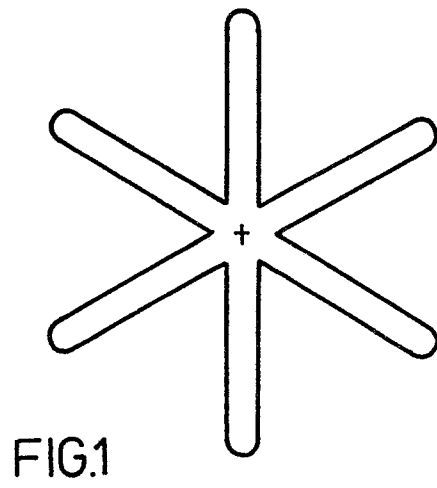


FIG.1

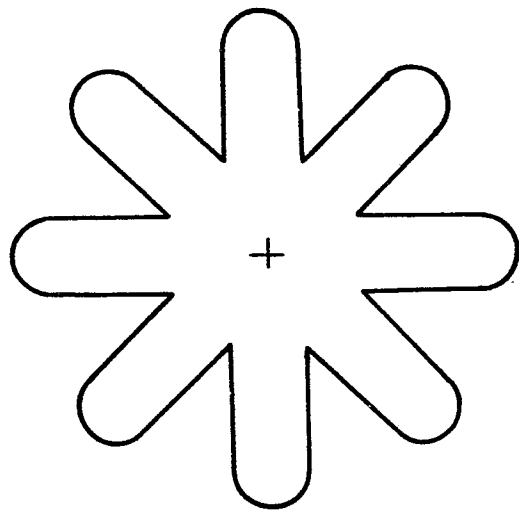


FIG.2

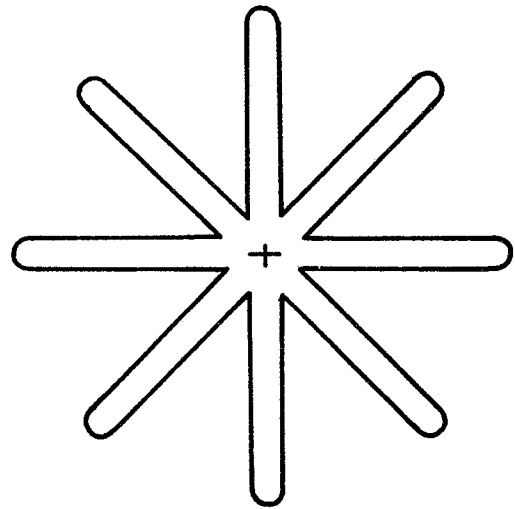


FIG.3

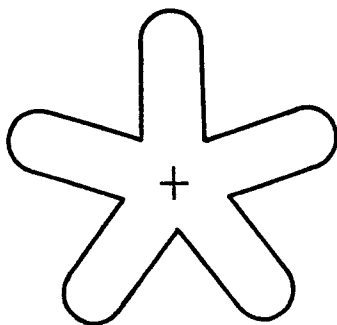


FIG.4

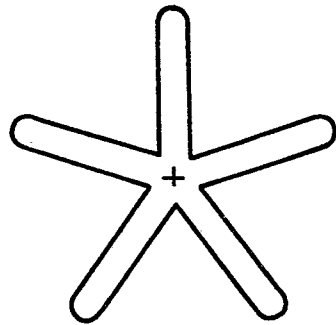


FIG.5



FIG.6



FIG.7

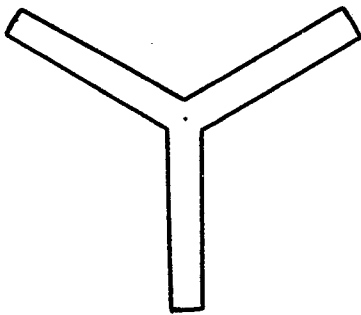


FIG.8

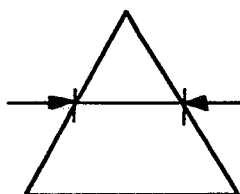
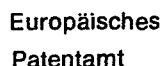


FIG.9



0051189

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 8416