

①⑫ **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:
04.07.90

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

②① Anmeldenummer: **81108416.9**

②② Anmeldetag: **16.10.81**

④④ **Verfahren zur Herstellung von trockengesponnenen Polyacrylnitril-Profilfasern und -fäden.**

③⑥ Priorität: **30.10.80 DE 3040970**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.05.82 Patentblatt 82/19

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
07.08.85 Patentblatt 85/32

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Entscheidung über den Einspruch:
04.07.90 Patentblatt 90/27

②④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 013 889
DE-A-1 435 547
DE-A-2 554 124
DE-A-2 658 179
DE-A-2 706 032
DE-B-1 219 165
GB-A- 879 810
US-A-2 706 674
US-A-2 811 409
US-A-3 169 089
US-A-3 194 002

⑦③ Patentinhaber: **BAYER AG**
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

⑦② Erfinder: **Reinehr, Ulrich, Dr.**
Roentgenstrasse 29
D-4047 Dormagen 1 (DE)
Erfinder: **Bernklau, Kurt**
Bahnhofstrasse 35
D-4047 Dormagen 1 (DE)
Erfinder: **Herbertz, Toni**
Hauptstrasse 79
D-4047 Dormagen 3 (DE)
Erfinder: **Jungverdorben, Hermann-Josef**
Huelchrather Strasse 24
D-4048 Grevenbroich 13 (DE)
Erfinder: **Burghartz, Hans Karl**
Cyriakusstrasse 88a
D-4040 Neuss (DE)

EP 0 051 189 B2

Beschreibung

Die Herstellung von Synthefasern mit modifizierten Faserquerschnitten nach der Schmelzspinn- und Naßspinn-Technologie ist schon seit vielen Jahren bekannt. So werden z.B. bevorzugt Polyamid- und Polyesterfasern nach dem Schmelzspinnverfahren aus profilierten Spinnköpfen hergestellt, um besondere Effekte im Hinblick auf Glanz, Griff, Lüster und Warenausfall zu erzielen. Welche Auswirkungen die Veränderung der Fadenquerschnittsform von Synthefasern im einzelnen auf den 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 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 der Schmelzspinn-Technologie lassen sich auch nach dem Naßspinnverfahren querschnittsmodifizierte Synthefasern, beispielsweise querschnittsmodifizierte Acrylfasern, herstellen. So sind Acrylfasern mit triangulärem Faserquerschnitt auf dem Markt, die sich durch hohe Farbbrillanz auszeichnen.

Die US-A-3 194 002 beschreibt die Herstellung von Profilfasern aus Acrylnitrilcopolymerisaten nach dem Trockenspinnverfahren, wobei als Copolymerisate solche aus 50.-% Acrylnitril sowie Vinylidenchlorid, Isopropylacrylamid und ähnlichem (Beispiel 3), oder gar Pfropfpolymerisate von Acrylnitril auf Acrylnitril/N-Methylmethacrylamid-Copolymerisate verwendet werden. Eine Lehre, wie man aus den gebräuchlichen, mindestens 85 Gew.-% Acrylnitril enthaltenden Copolymerisaten nach dem Trockenspinnverfahren Profilfasern herstellt, ist dieser Literaturstelle nicht zu entnehmen. EP-A-13 889 zeigt, daß man mit Düsen runder Bohrung unterschiedliche Querschnittsprofile in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration der Spinnlösung in unvorhersehbarer Weise erhält.

Das steht im Einklang mit der Beobachtung, daß man beim Trockenspinnen von Polyacrylnitrilspinnlösungen in üblicher Konzentration mit Profildüsen immer nur einen hantelförmigen Querschnitt erhält, so z.B. mit einem Acrylnitrilcopolymerisat aus 93,6 Gew.-% Acrylnitril, 5,7 Gew.-% Acrylsäuremethylester und 0,7 Gew.-% Natriummethylsulfonat mit dem K-Wert 81 aus einer 32 Gew.-%igen Spinnlösung in Dimethylformamid. Versucht man den Feststoffgehalt weiter anzuheben, so gelieren derartige Spinnlösungen beim Abkühlen schon bei Temperaturen um 50—80°C, so daß ein störungsfreies Spinnen unmöglich wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, wegen der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten derartiger Fasern und Fäden ein Trockenspinnverfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem mit Acrylnitrilpolymerisaten mit wenigstens 85 Gew.-% einpolymerisierten Acrylnitrileinheiten Fasern mit einem scharfen Querschnittsprofil erhalten werden.

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 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.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Acrylnitrilfasern und -fäden mit einem scharfen Querschnittsprofil wobei man die fadenbildenden synthetischen Polymeren nach einem Trockenspinnprozeß aus einer hochviskosen Lösung durch eine Profildüse verspinnt, deren Düsenlochfläche kleiner als 0,2 mm² und deren Schenkelbreite kleiner als 0,17 mm ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung aus Acrylnitrilhomo- und copolymerisaten mit wenigstens 85 Gew.-% einpolymerisierten Acrylnitrileinheiten besteht und eine Viskosität von wenigstens 120 Kugelfallsekunden, gemessen bei 80°C oder von wenigstens 75 Kugelfallsekunden, gemessen bei 100°C, aufweist, wobei man die Lösung herstellt, indem man entsprechend konzentrierte Suspensionen des fadenbildenden Polymeren im gewünschten Lösungsmittel und zusätzlich einem Nichtlöser für das Polymer, der mit dem Spinnlösungsmittel in weiten Grenzen mischbar ist herstellt und diese Suspensionen kurzzeitig auf Temperaturen bis knapp unterhalb des Siedepunktes des verwendeten Spinnlösungsmittels erhitzt.

Dem Spinnen schließen sich die üblichen weiteren Verfahrensschritte des Acrylnitriltrockenspinnverfahrens 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 Profilform 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 Querschnittsprofile 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 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- 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 und Textilindustrie September 1977, Seite 770, beschrieben sind.

Spinnlösungen der angegebenen Viskosität, die auch eine höhere Konzentration des fadenbildenden Polymeren enthalten, werden nach DE—A—27 06 032 erhalten, indem 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. Die Suspensionen zur Herstellung solcher Spinnlösungen erhält man, indem man das Spinnlösungsmittel 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 einund 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 Glycerin, 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—A—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 Acrylnitrilcopolymerisats vom V-Wert 81 von einer Feststoffkonzentration von 36 Gew.-% an Spinnlösungen der geforderten Viskosität erhalten werden. Die daraus ersponnenen Fäden zeigten in 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% Natriummethylsulfonat von 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. Der K-Wert wurde nach Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932), S. 58 bestimmt.

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, betragen. Aus diesen Spinnlösungen wurden Fasern mit scharfen Querschnittsprofilen ersponnen, die sich

nach dem Auswaschen des Nichtlössers und der üblichen Nachbehandlung durch hohe Wasserrückhaltevermögen auszeichneten. Der Nichtlöseranteil derartiger Suspensionen aus Polyacrylnitril, Dimethylformamid und Monoethylenglykol muß, wie in DE—A—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.-% halben 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 Nichtlössern, deren Siedepunkt oberhalb des Siedepunkts 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.

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.

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 Fasern bis zur feuchten Konstanz bei 105°C getrocknet. Das WR in Gew.-% ist:

$$WR = [(m_f - M_{tr})/m_{tr}] \times 100$$

m_f = Gewicht des feuchten Fasergutes

m_{tr} = Gewicht des trockenen Fasergutes.

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.

Die erfindungsgemäß hergestellten 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% Natriummethylsulfonat vom K-Wert 81 unter Rühren bei Raumtemperatur zudosiert. 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 hexalobalen Düsenlöchern (vgl. Fig. 1) trocken versponnen. Die Düsenlochfläche beträgt 0,069 6 (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 m³/Stunde. Die Abzugsgeschwindigkeit liegt bei 275 m/Min. Das Spinngut vom Titer 750 dtex wird auf Spulen gesammelt und einem Band von Gesamttiter 187 000 dtex gefacht. Das Faserkabel wird anschließend in kochendem Wasser 1:4-fach verstreckt und auf übliche Weise zu Fasern vom Einzeltiter

EP 0 051 189 B2

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.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABELLE 1

Düsenloch- Nr. form	Düsenloch- fläche (mm) ²	Schenkel- breite (mm)	Figur Nr.	Faserquerschnitts- struktur	Konturenschärfe
1 Oktalobal	0,269	0,10	2	undefinierbare bi- zarre Gebilde	keine einheitliche Querschnittsform
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 einheitliche Querschnittsform
7 Trilobal	0,030	0,04	8	trilobal	in Ordnung
8 Dreieck	0,034	0,14	9	triangulär	in Ordnung

EP 0 051 189 B2

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 Spinnut vom Titer 1 500 dtex wird auf Spullen gesammelt, zu einem Band vom Gesamttiter 150 000 dtex gefacht und, wie in Beispiel 1 beschrieben, zu Fasern vom Endtiter 5,0 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.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABELLE II

Nr.	Visk.	Nichtlöser für PAN	Che. Zusammensetzung % der Spinnlösung PAN	Nichtlöser DMF	Faserquer- schnitt	Konturen- schärfe
1	61	Wasser	34	63	Hantelform	keine trilobale Faser
2	73	"	35	63	Hantel + Bohne	dto.
3	120	"	36	61	trilobal	in Ordnung
4	176	"	38	59	"	" "
5	243	"	40	57	"	" "
6	75	"	35	61	Hantel + Bohne	Keine trilobale Faser
7	79	"	35	60	Hantel + Bohne	dto.
8	124	"	36	60	trilobal	in Ordnung
9	105	"	30	60	kein Spinnen möglich- Zerplatzen der Fäden	
10	106	Butanol	35	61	Hantel + Bohne	keine trilobale Faser
11	127	"	36	60	trilobal	in Ordnung
12	223	"	38	58	"	in Ordnung

EP 0 051 189 B2

Beispiel 3

51 kg DMF werden mit 4 kg Wasser in einen 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, wie in Beispiel 1 beschrieben, gelöst, filtriert und aus 90-Lochdüse mit hexalobalen Düsenlöchern (vgl. Fig. 1) trocken versponnen. Die Viskosität der Spinnlösung beträgt 142 Kugelfallsekunden bei 80°C. Die Düsenlochfläche beträgt wieder 0,069 6 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 vollkommen gleichmäßiges hexalobales Querschnittsprofil. Faserfestigkeit = 2,7 cN/dtex; Reißfestigkeit: 31%.

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% Natriummethallylsulfat vom K-Wert 81 unter Rühren bei Raumtemperatur zudosiert. Die Suspension wird über eine Zahnradschnecke 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 Spinnstrahl zugeführt.

Die Spinnlösung wird aus einer 90-Lochdüse mit hexalobalen Düsenlöchern (vgl. Fig. 1) trocken versponnen. Die Düsenlochfläche, beträgt 0,069 6 (mm)² und die Schenkelbreite 0,04 mm. Die Schachttemperatur liegt bei 160°C und die Lufttemperatur beträgt 100°C. Die durchgesetzte Luftmenge ist 30 m³/Stunde. Die Abzugsgeschwindigkeit liegt bei 350 m/Min. Das Spinngut von Titer 475 dtex wird auf Spulen gesammelt und zu einem Band vom Gesamttiter 142 500 dtex gefacht. Das Faserkabel 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 nachbehandelt. Zur mikroskopischen Beurteilung der Querschnittsgeometrie werden die Faserkapillaren in Methacrylsäuremethylester eingebettet und querschnittsgeometrisch untersucht. Die im differentiellen Interferenzkontrastverfahren hergestellten lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen, daß die Probenquerschnitte eine vollkommen gleichmäßige hexalobale Kern/Mantelstruktur aufweisende Form besitzen. Die Reißfestigkeit beträgt 2,6 cN/dtex und die Reißdehnung 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 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 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

Düsenloch- Nr. form	Düsenloch- fläche (mm) ²	Schenkel- breite (mm)	WR Figur Nr.	Faserquerschnitts- struktur	Konturenschärfe
1 Oktalobal	0,269	0,10	2	undefinierte bizarre Gebilde	keine einheitliche Querschnittsform
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 einheitliche Querschnittsform
7 Trilobal	0,030	0,04	8	trilobal	in Ordnung
8 Dreieck	0,034	0,14	9	triangulär	in Ordnung

EP 0 051 189 B2

Beispiel 6

55 kg Dimethylformamid werden mit 7 kg Tetraethylenglykol in einem Kessel unter Rühren vermischt. Anschließend werden 38 kg eines Acrylnitrilcopolymerisates 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 trilobalen 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 beträgt 150°C. Die durchgesetzte Luftmenge ist 30 m³/h. Die Abzugsgeschwindigkeit liegt bei 250 m/Min. Das Spinngut vom Titer 2 100 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 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%.

In der folgenden Tabelle IV 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 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 Kugelfallsekunden wird bei 100°C bestimmt.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABELLE IV

Nr.	Viskosität	Nichtlöser für PAN	Chem. Zusammensetzung (%) der Spinnlösung PAN	Nichtlöser	DMF	Faserquerschnitt	Wasserrück- haltevermö- gen %	Konturenschärfe
1	58	Tetraethyl- 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	Monoethyl- englykol	34	5	61	"	14,1	"
11	156	"	36	8	56	trilobal	18,4	in Ordnung
12	168	Glycerin	36	8	56	"	19,0	"

EP 0 051 189 B2

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 0,069 6 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 Spinn-schacht zugeführt und aus einer 90-Lochdüse mit hexalobalen Düsenlöchern (vgl. Fig. 1) trocken versponnen. Die Schachttemperatur 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 Spinn-gut von Titer 1 770 dtex wird auf Spulen gesammelt, zu einem Band vom Gesamt-titer 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 Gesamt-titer 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. Verfahren zur Herstellung von Acrylnitrilfasern und -fäden mit einem scharfen Querschnittsprofil wobei man die fadenbildenden, synthetischen Polymeren nach einem Trockenspinnprozeß aus einer hochviskosen Lösung durch eine Profildüse verspinnt, deren Düsenlochfläche kleiner als 0,2 mm² und deren Schenkelbreite kleiner als 0,17 mm ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung aus Acrylnitrilhomo- und copolymerisaten mit wenigstens 85 Gew.-% einpolymerisierten Acrylnitrileinheiten besteht und eine Viskosität von mindestens 120 Kugelfallsekunden, gemessen bei 80°C oder von mindestens 75 Kugelfallsekunden, gemessen bei 100°C, aufweist, wobei man die Lösung herstellt, indem man entsprechend konzentrierte Suspensionen des fadenbildenden Polymeren im gewünschten Lösungsmittel und zusätzlich einem Nichtlöser für das Polymer, der mit dem Spinnlösungsmittel in weiten Grenzen mischbar ist, herstellt und diese Suspensionen kurzzeitig auf Temperaturen bis knapp unterhalb des Siedepunktes des verwendeten Spinnlösungsmittels erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Nichtlöser Wasser, Glycerin, Monoethylenglykol, Tetraethylenglykol oder Zucker eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der Spinnlösung, gemessen bei 80°C, 120 bis 300 Kugelfallsekunden und gemessen bei 100°C 75 bis 300 Kugelfallsekunden beträgt.

Revendications

1. Procédé de préparation de fibres et filaments d'acrylonitrile à profil de section net dans lequel on file les polymères synthétiques fibrogènes par une technique de filage à sec à partir d'une solution à haute viscosité au travers d'une filière profilée dont la surface d'orifice de filière est inférieure à 0,2 mm² et la largeur de jambe inférieure à 0,17 mm, caractérisé en ce que la solution consiste en homo- et co-polymères de l'acrylonitrile à au moins 85% en poids de motifs d'acrylonitrile polymérisés et présente une viscosité d'au moins 120 s à la chute de la bille, mesurée à 80°C, ou d'au moins 75 s à la chute de la bille, mesurée à 100°C, et en ce que l'on prépare la solution en préparant des suspensions à la concentration correspondante du polymère fibrogène dans le solvant de filage, et en outre, un non-solvant du polymère, qui est miscible dans de larges limites avec le solvant de filage, et en chauffant ces suspensions un court instant à des températures jusque juste au-dessous du point d'ébullition du solvant de filage utilisé.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise et tant que non-solvant de l'eau, du glycérol, du monoéthylène-glycol, du tétraéthylène-glycol ou un sucre.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la viscosité de la solution de filage, mesurée à 80°C, est de 120 à 300 s à la chute de la bille, et mesurée à 100°C, de 75 à 300 s à la chute de la bille.

EP 0 051 189 B2

Claims

1. Process for the production of acrylonitrile fibres and filaments having a precise cross-sectional profile, wherein the filament forming synthetic polymers are spun from a highly viscous solution through a profiled nozzle by a dry spinning process, the nozzle hole area of the profiled nozzle being less than 0.2 mm² and the lateral width thereof less than 0.17 mm, characterised in that the solution consists of acrylonitrile homo- and co-polymers containing at least 85% by weight of acrylonitrile units polymerized therein and has a viscosity of at least 120 falling ball seconds, measured at 80°C or at least 75 falling ball seconds, measured at 100°C, the solution being prepared by preparing appropriately concentrated suspensions of the filament forming polymer in the desired solvent and in addition a non-solvent for the polymer, which non-solvent is miscible in wide limits with the spinning solvent, and heating these suspensions for a short time to temperatures just below the boiling point of the spinning solvent used.

2. Process according to Claim 1, characterised in that the non-solvents used are water, glycerol, monoethylene glycol, tetraethylene glycol or sugar.

3. Process according to Claim 1, characterised in that the viscosity of the spinning solution is from 120 to 300 falling ball seconds measured at 80°C and from 75 to 300 falling ball seconds measured at 100°C.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

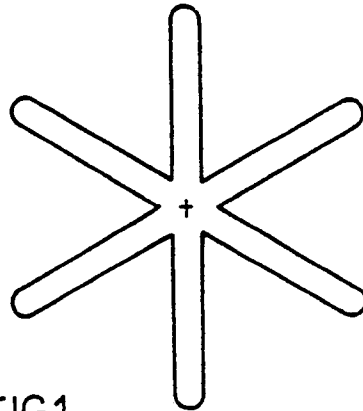


FIG.1

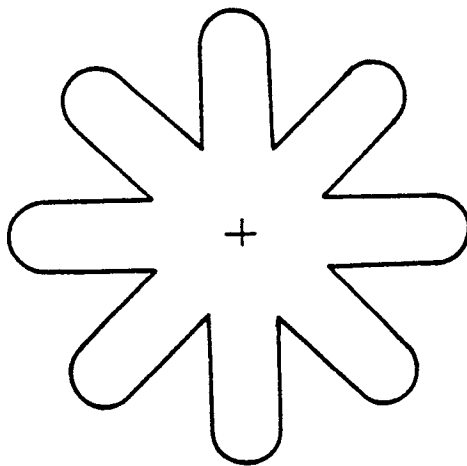


FIG.2

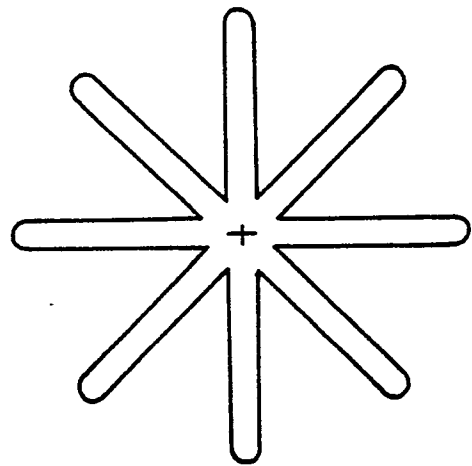


FIG.3

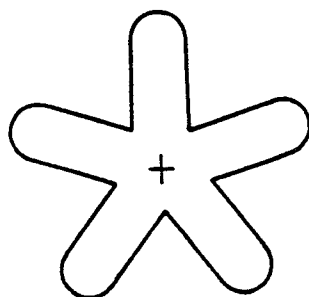


FIG.4

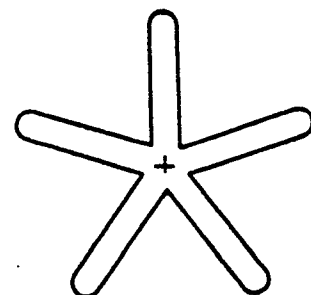


FIG.5



FIG.6



FIG.7

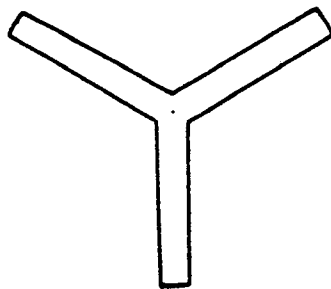


FIG.8

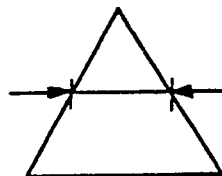


FIG.9