

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **83106170.0**

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

㉔ Anmeldetag: **24.06.83**

③① Priorität: **06.07.82 DE 3225266**

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

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **18.01.84**
Patentblatt 84/3

⑦② Erfinder: **Reinehr, Ulrich, Dr., Röntgenstrasse 29, D-4047 Dormagen 1 (DE)**
Erfinder: **Uhlemann, Hans, Dr., Fontanestrasse 56, D-5650 Solingen 1 (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT**

⑤④ **Kontinuierliches Trockenspinnverfahren für Acrylnitrilfäden und -fasern.**

⑤⑦ Versandfertige Fäden und Fasern aus Acrylnitrilpolymerisaten mit mindestens 40 Gew.-% Acrylnitrileinheiten lassen sich nach der Methode des Trockenspinnens in kontinuierlicher Arbeitsweise aus einer Spinnlösung dadurch herstellen, daß

a) eine Spinnlösung versponnen wird, deren Viskosität bei 100°C 10 bis 60 Kugelfallsekunden beträgt,

b) die Verdampfung des Lösungsmittels im Spinn-schacht so gesteuert wird, daß der Lösungsmittelgehalt der Fäden beim Verlassen des Spinn-schachtes maximal 40 Gew.-%, bezogen auf Faserfeststoffgehalt, beträgt,

c) die Fäden vor dem Verstrecken mit einer Präparation versehen werden, die ein Gleitmittel und ein Antistatikum enthält und den Fäden einen Feuchtgehalt von maximal 10 Gew.-%, bezogen auf Faserfeststoffgehalt, verleiht und

d) die Fäden vor dem Verstrecken mit keiner weiteren Extraktionsflüssigkeit für das Spinnlösungsmittel in Kontakt treten.

EP 0 098 477 A1

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

Kontinuierliches Trockenspinnverfahren für Acrylnitril-
fäden und -fasern

- Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung gekräuselter Fäden und Fasern aus Acrylnitrilpolymerisaten mit mindestens 40 Gew.-% Acrylnitrileinheiten. Unter "kontinuierlichem Ver-
- 5 fahren" wird erfindungsgemäß verstanden, daß die Fäden in einem Arbeitsgang ohne Unterbrechung nach der Methode des Trockenspinnens ersponnen, verstreckt, gekräuselt, geschrumpft, fixiert und gegebenenfalls zu Stapelfasern geschnitten werden.
- 10 Die Herstellung von Acrylfasern erfolgt üblicherweise nach Naßspinn-, Trockenspinn- und Schmelzspinn-Technologien. Während bei der Herstellung von Acrylfasern nach der Naßspinn- und Schmelzspinn-Technik bereits kontinuierlich arbeitende Verfahren bekannt geworden sind, bei-
- 15 spielsweise der Naßspinnprozeß nach Textiltechnik 26 (1976), Seiten 479-483 oder das Schmelzextrusionsverfahren nach DE-OS 26 27 457, die keinerlei Beschränkung hinsichtlich der Bandgewichte unterworfen sind, ist bis-

Le A 21 654-Ausland



her nur ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren zur Erzeugung von Acrylfasern nach dem Trockenspinnprozeß bekannt geworden, das nur für Multifilamentgarne mit niedrigen Bandgewichten, sogenannter Acrylseide anwend-
5 bar ist und bei dem bestimmte Bedingungen erfüllt sein müssen (US-PS 2 811 409). Dieses Verfahren ist zur Herstellung von Acrylkabeln mit hohen Bandgewichten nicht geeignet.

Die beiden heute großtechnisch verwendeten Verfahren,
10 das Naß- und das Trockenspinnverfahren, sind im Laufe ihrer Entwicklung unterschiedliche Wege gegangen. Beim Naßspinnverfahren, bei dem die Spinnlösung in ein Fällbad gesponnen wird, wo sie zu Fäden koaguliert, die ohne Unterbrechung des Verfahrens gewaschen, verstreckt,
15 getrocknet und präpariert werden, werden Düsen mit hoher Lochzahl von ca. 10 000 verwendet. Die Spinn- geschwindigkeit ist mit 5 bis 20 m/min relativ niedrig. Beim Trockenspinnverfahren kann wegen der Gefahr der Verklebung der Fäden im mehrere Meter langen Spinn-
20 schacht nur mit Düsen niedrigerer Lochzahlen, normalerweise 200 bis 1000 Loch, gesponnen werden, jedoch sind wesentlich höhere Abzugsgeschwindigkeiten, üblicher- weise zwischen 200 und 1000 m/min möglich, so daß im Prinzip ähnlich hohe Produktionsleistungen wie beim Naß-
25 spinnverfahren erzielt werden. Wegen der hohen Spinn- geschwindigkeiten ist es jedoch beim Trockenspinn- verfahren nicht möglich, das Gesamtverfahren bei hohen Bandgewichten kontinuierlich durchzuführen, da durch das Verstreckverhältnis von etwa 1:4 Endgeschwindigkei-

ten resultieren würden, die technisch nur sehr schwierig oder gar nicht zu bewältigen sind. Das Trockenspinnverfahren wird daher vor der Verstreckung unterbrochen, das Spinngut wird in Kannen gesammelt, aus denen es
5 dann der weiteren Nachbehandlung zugeführt wird (Bela von Falkai, Synthesefasern, Verlag Chemie, Weinheim/Deerfield Beach, Florida/Basel (1981), S. 204-206; R. Wiedermann, AcrylfaserSpinn- und Nachbehandlungsverfahren in Chemiefasern/Textilindustrie, Juni 1981, S.
10 481-484, insbesondere S. 482 linke Spalte oben).

Da die Ablage des Spinn gutes in Kannen bezüglich der Gleichmäßigkeit des Spinn gutes, als auch aus ökonomischen und ökologischen Gründen nachteilig ist, war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein kontinuierliches
15 Verfahren zur Herstellung von Acrylfasern nach der Trockenspinnmethode zur Verfügung zu stellen, bei dem sämtliche Verfahrensstufen von der Fadenbildung bis zur versandfertigen Faser in einem Arbeitsprozeß ohne irgendeine Unterbrechung oder Zwischenlagerung ablaufen, und das sich auf Spinnkabel mit
20 hohen Bandgewichten anwenden läßt. Vorzugsweise sollte die Herstellung der Spinnlösung in den kontinuierlichen Prozeß einbindbar sein.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe
25 gelöst werden kann, wenn man eine Spinnlösung bestimmter Viskosität verwendet, im Spinn schacht den Anteil des Lösungsmittels im Spinn gut durch die Art der Lösungsmittelentfernung unter bestimmte Werte drückt,



die Fäden vor dem Verstrecken mit einer Präparation versehen, die ein Gleitmittel und ein Antistatikum enthält, vorzugsweise eine wäßrige Präparation ist, wobei jedoch die Wasseraufnahme (Feuchte) der Fäden unter bestimmten Werten bleibt, und die Fäden vor dem Verstrecken mit keiner weiteren Lösungsmittelextraktionsflüssigkeit in Kontakt bringt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Fäden und Fasern aus Acrylnitrilpolymerisaten mit mindestens 40 Gew.-% Acrylnitrileinheiten durch Verspinnen einer Spinnlösung des Polymerisates in einen Spinnschacht, Verdampfen mindestens eines Teils des Spinnlösungsmittels im Spinnschacht, Präparieren, Verstrecken, Kräuseln, Fixieren und gegebenenfalls Schneiden in kontinuierlicher Arbeitsweise, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) eine Spinnlösung versponnen wird, deren Viskosität bei 100°C 10 bis 60 Kugelfallsekunden beträgt,
- b) die Verdampfung des Lösungsmittels im Spinnschacht so gesteuert wird, daß der Lösungsmittelgehalt der Fäden beim Verlassen des Spinnschachtes maximal 40 Gew.-%, bezogen auf Faserfeststoffgehalt, beträgt,
- c) die Fäden vor dem Verstrecken mit einer Präparation versehen werden, die ein Gleitmittel und ein Antistatikum enthält und den Fäden einen Feuchtegehalt von maximal 10 Gew.-%, bezogen auf Faserfeststoff-

gehalt, verleiht und

- d) die Fäden vor dem Verstrecken mit keiner weiteren Extraktionsflüssigkeit für das Spinnlösungsmittel in Kontakt treten.

5 Vorzugsweise ist der Spinnverzug des Verfahrens größer als 2, insbesondere liegt er zwischen 2 und 12. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Spinnlösung bei 100°C eine Viskosität von 15 bis 50 Kugelfallsekunden auf, der Lösungsmittelgehalt der Fäden
10 beim Verlassen des Spinnschachtes beträgt max. 20 Gew.-%, insbesondere max. 10 Gew.-%, bezogen auf Faserfeststoffgehalt und die Bandtemperatur beträgt beim Verstrecken 100 bis 180°C. Vorzugsweise treten die Fäden während des gesamten Verfahrens mit keiner weiteren Extraktions-
15 flüssigkeit in Kontakt. Die Verstreckverhältnisse liegen insbesondere zwischen 2 und 12, wobei für Copolymerisat 3 bis 6 und für Homopolymerisate 5 bis 12 der bevorzugte Bereich ist.

20 Der Spinnverzug V ist definiert als Verhältnis von Abzugsgeschwindigkeit A zur Ausspritzgeschwindigkeit S:

$$V = \frac{A \text{ (m/min)}}{S \text{ (m/min)}}$$

Die Ausspritzgeschwindigkeit S ergibt sich zu:

$$S = \frac{4 \cdot F_2}{Z \cdot d^2 \cdot \pi} \cdot 100 \quad \text{mit}$$

F = Fördermenge (cm³/min)

25 Z = Anzahl der Düsenlöcher pro Düse

d = Düsenlochdurchmesser (cm)



Die Fördermenge (Pumpenvolumen mal Umdrehungen pro Minute) läßt sich nach folgender Gleichung rechnen:

$$G_{ST} = \frac{P \cdot U \cdot K \cdot 0,94 \cdot 10000}{A \cdot 100} \quad \text{mit}$$

G_{ST} = Gesamtspinn­titer (dtex = g/10000m)

P = Pumpenvolumen (cm³)

5 U = Umdrehungen pro Minute (min⁻¹)

K = Konzentrationen der Spinnlösung (g/cm³)

A = Abzugsgeschwindigkeit (m/min)

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, Spinnkabel mit einem Bandgewicht von 100 000 dtex und
 10 mehr mit so niedrigem Gehalt an Restlösungsmittel zu erzeugen, daß nach einer Heißver Streckung und einem anschließenden Kräusel- und Schrumpfprozeß der Restlösungsmittelgehalt in der fertigen Faser bzw. im Endloskabel deutlich unter 1 Gew.-% liegt, ohne daß das Spinn-
 15 gut mit einem Extraktionsmittel für das Spinnlösungsmittel in Berührung gekommen ist, sieht man von den Wasseranteilen der Spinnpräparation ab. Die erfindungsgemäß erhaltenen Fäden weisen Faserfestigkeiten von über 2 cN/dtex auf.

20 Als Acrylnitrilpolymerisate sind alle zu sogenannten Acrylfasern, bzw. Modacrylfasern verspinnbaren Acrylnitrilhomo- und -copolymerisate geeignet, vorzugsweise Acrylnitrilcopolymerisate mit mindestens 85 Gew.-% Acrylnitrileinheiten. Besonders bevorzugt sind Homopolymeri-
 25 sate und Terpolymerisate aus 89 bis 95 Gew.-% Acrylnitril, 4 bis 10 Gew.-% eines nicht ionogenen Comonomeren und 0,5 bis 3 Gew.-% eines ionogen Comonomeren, wobei als

Comonomere zum einen Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester und Vinylacetat und zum anderen Methallylsulfonat und Styrolsulfonat bevorzugt sind. Die Polymerisate sind bekannt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich von dem Verfahren der US-PS 2 811 409 durch die unterschiedliche Viskosität der Spinnlösung, die dort nicht unter 400 poise bei 100°C, entsprechend 91 Kugelfallsekunden bei 100°C betragen soll, wobei einzelne Beispiele auch
10 auf 300 poise entsprechend 69 Kugelfallsekunden heruntergehen, sowie durch den Verzug, der überwiegend zwischen 0,5 und 1,5 liegt. Beispiele mit höheren Verzügen weisen extrem hohe Viskositäten auf. Das Verfahren ist, wie erwähnt, auf sehr niedrige Bandgewichte
15 beschränkt und bedarf eines komplizierten Spinnschachtes.

- Erfindungsgemäß kann zwar auch mit niedrigen Verzügen gefahren werden, jedoch liegt der wirtschaftliche Vorteil gerade darin, daß im Gegensatz zum Stand der Technik hohe Verzüge von 10 und mehr möglich sind. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise mit einem Spinn-
20 schacht ausgeführt, bei dem die zur Verdampfung des Spinnlösungsmittels benutzte Heißluft am Kopf des Spinnschachtes, maximal 50 cm unterhalb der Spinndüse in Längs- und/oder Querrichtung zu den Fäden eingeblasen wird.

- 25 Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist, daß das Spinngut, d.h. das Spinnkabel, das den Spinnschacht verläßt, ein Restlösungsmittelgehalt von unter 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 2 und 10 Gew.-%, bezogen auf Faserstoff-Trockengewicht aufweist, denn Spinngut mit Restlösungsmittelgehalten über 40 Gew.-%, beispielsweise an
30

Dimethylformamid, verklebt beim anschließenden Heißver-
strecken über Galetten bei Bandtemperaturen ab etwa 120°C.
Bleibt man, um dies zu vermeiden, bei Bandtemperaturen un-
terhalb 100°C, so findet eine unerwünschte Kaltverdehnung
5 des Materials statt d.h. eine ungleichmäßige und unvoll-
kommene Verstreckung unter nicht exakt definierten Bedin-
gungen, wobei die Streckgradhöhe auf maximal 3:1 begrenzt
ist. Hingegen läßt sich das Spinnut mit Restlösungsmit-
telgehalten unter 40 Gew.-% über Galetten oder in eine
10 Dämpfzone ohne Verklebungen und Abrisse bei Bandtempera-
turen bis 180°C verstrecken, wobei es erforderlich ist,
das Spinnut vor der Verstreckung in noch heißem Zustand,
vorzugsweise am Ende des Spinnschachtes, entweder inner-
halb oder unmittelbar hinter dem Spinnschacht, mit einer
15 Präparation zu benetzen, die ein Gleitmittel und ein Anti-
statikum enthält, und direkt ohne Abkühlung heiß zu ver-
strecken. Das Gleitmittel erlaubt eine einwandfreie Ver-
streckung selbst dicker Kabel von 100.000 dtex und mehr.
Die Präparation kann auch Wasser als Bestandteil enthalten,
20 jedoch ist darauf zu achten, daß das Kabel nicht über 10
Gew.-% Feuchte aufnimmt. Enthält das Kabel größere Anteile
an Wasser, so kühlt es stark und ungleichmäßig ab und
beim anschließenden Heißverstrecken wird trotz hoher Ver-
strecktemperaturen von 200°C und mehr keine einwandfreie
25 Verstreckung mehr erzielt. Das Kabel zeigt Abrisse oder
Wickelbildungen an den Galetten.

Als geeignete Gleitmittel kommen Glykole, deren Derivate,
Siliconöle, ethoxylierte Fettsäuren, -alkohole, -ester,
-amide, -alkylethersulfate, sowie deren Mischungen infrage.
30 Die Präparation kann als Antistatikum ein entsprechendes
handelsübliches Präparat enthalten, beispielsweise eine
übliche kationaktive, anionenaktive oder nichtionogene

Verbindung, wie einen langkettigen ethoxilierten, sulfierten und neutralisierten Alkohol. Zweckmäßigerweise hat die Präparation eine Temperatur von 50 - 90°C, um eine Abkühlung der heißen Fadenschar zu verhindern. Die von
5 einer Spinnmaschine mit beispielsweise 20 Spinnschächten ersponnenen Schachtbändchen vom Gesamttiter 100.000 dtex und mehr werden auf diese Weise präpariert, gebündelt und über einem Abzugsorgan einem induktiv auf über 200°C heizbarem Walzenpaar zugeführt. Durch ein- oder
10 mehrfaches Umschlingen des Walzenpaares, gegebenenfalls mittels einer Beilaufrolle, wird ein Klemmpunkt hergestellt. Als zweiter Klemmpunkt dient ein kühlbares Abzugsquintett oder -septett, welches im Abstand von ca. 3 m zum induktiv beheizten Walzenpaar angeordnet
15 ist und durch eine entsprechend höher eingestellte Geschwindigkeit die Verstreckung des Kabels bewirkt. Die Kühlung der Walzen am zweiten Streckorgan ist notwendig, um beim anschließenden Kräuselprozess Verbackungen und Bandstarre, welche durch Temperaturen oberhalb von
20 ca. 130°C - 140°C bei Acrylfasern beobachtet werden, zu vermeiden. Die bei der Heißverstreckung entweichenden Spinnlösungsmittelreste werden abgesaugt und über ein Kühlsystem zurückgewonnen. Als bevorzugte Streckorgane haben sich Septettwalzen, die eingangs beheizbar und
25 am Ende kühlbar sind, bewährt. Zur gleichmäßigen Durchführung des Streckvorganges, namentlich bei hohen Bandgewichten, läßt sich zwischen den Septettwalzen vorteilhafterweise ein mit überhitztem Dampf oder Heißluft erwärmtes Rohr integrieren.

30 Im allgemeinen reichen Spinnabzugsgeschwindigkeiten von 50 - 100 m/min vollkommen aus, um den Restlösungsmittelgehalt im Spinngut deutlich unter 10 Gew.-% zu halten,

so daß bei Streckgraden von 300 - 1.000 % Endgeschwindigkeiten von 150 bis 1.000 m/min erzielt werden, die technisch beherrschbar sind.

5 In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird das Kabel anschließend je nach Geschwindigkeit in einer Stauch-
kammer gekräuselt oder bei Geschwindigkeiten oberhalb
300 - 400 m/min einer Hochleistungstexturierdüse zuge-
geführt, in der vorzugsweise mit Hilfe von überhitztem
10 Dampf von mindestens 105°C gekräuselt wird. Im weiteren kontinuierlichen Verfahrensablauf wird das gekräuselte Kabel zwecks Schrumpfung mit Sattedampf, über-
hitztem Dampf oder auch in Trockenhitze relaxiert, bei-
spielsweise über einem Siebband, oder U-rohrförmigen
Dämpfstiefel. Das ausgeschrumpfte Kabel wird anschließend
15 - je nach Bedarf - verpackt oder zu Stapelfasern ge-
schnitten und in Ballen gepreßt. Das Verfahren ist ins-
besondere für die Herstellung spinngefärbter Fäden und
Fasern durch Zusatz von löslichen Farbstoffen, insbeson-
dere kationischen Farbstoffen oder Pigmenten zur Spinn-
20 lösung geeignet, weil beim Farbwechsel durch die spe-
zielle Aufarbeitung wesentlich weniger Ausschußmaterial
anfällt.

Auch die Lösungsbereitung läßt sich ohne Mühe in das
kontinuierliche Verfahren integrieren, wobei konventio-
25 nelle Lösungsbereitungen oder insbesondere das folgende
Verfahren Verwendung finden:

Zunächst wird bei Raumtemperatur aus dem Spinnlösungsmittel,
dem Polymeren und gegebenenfalls einem Nichtlösungsmittel
für das Polymer, das mit dem Spinnlösungsmittel mischbar
30 ist, beispielsweise Wasser in einer Menge von 2 bis 20 g

pro 100 g Polymer, eine Suspension hergestellt. Diese Suspension wird auf eine Temperatur aufgeheizt, die mindestens 30 und höchstens 60°C über den Temperaturen liegt, bei der die Suspension optisch homogen wird, also eine
5 Lösung entsteht, 1 bis 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und danach unmittelbar der Verspinnung zugeführt.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird eine Lösungspolymerisation im verwendeten Spinnlösungsmittel, z.B. Dimethylformamid vorgeschaltet, so daß nach ent-
10 sprechender Aufkonzentration und Monomerentfernung über Dünnschichtverdampfer erstmals ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren zur Herstellung von Acrylfasern nach einem Trockenspinnprozeß mit höchstmöglichem Automatisierungsgrad erreicht wird.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch zur kontinuierlichen Herstellung von Bicomponentenfäden und -fasern, bei denen die Nachbehandlungsschritte entsprechend der bekannten Technologie für Bicomponentenfäden entsprechend modifiziert werden.

20 Die Viskosität in Kugelfallsekunden, gemessen bei 100°C, wurde nach der Methode von K. Jost, Reologica Acta, Band 1 (1958), Seite 303, bestimmt. Es gilt dabei die Umrechnungsformel: 1 Kugelfallsekunde entspricht 4,37 Poise.

25 Sämtliche Temperaturen, die im Zuge des kontinuierlichen Herstellprozesses von Acrylfasern ab der Spinnmaschine erfaßt wurden, sind mit dem Strahlungsthermometer KT 15 (Hersteller: Fa. Heimann GmbH, Wiesbaden, BRD) berührungslos gemessen worden.

Beispiel 1

700 kg Dimethylformamid (DMF) werden in einem Kessel bei Raumtemperatur unter Rühren mit 300 kg eines Acrylnitril-copolymerisates aus 93,6 % Acrylnitril, 5,7 % Acrylsäuremethylester und 0,7 % Natriummethallylsulfonat vom K-Wert 81 vermischt. Die Suspension wird über eine Zahnradpumpe in einen mit einem Rührwerk versehenen Spinnkessel gepumpt. Dann wird die Suspension in einem doppelwandigen Rohr mit Dampf von 4,0 bar erhitzt. Die Verweilzeit im Rohr beträgt 5 Minuten. Die Spinnlösung, welche am Rohrausgang eine Temperatur von 138°C aufweist und eine Viskosität von 19 Kugelfallsekunden, gemessen bei 100°C, besitzt, wird nach Verlassen der Aufheizvorrichtung auf 90°C abgekühlt, filtriert und direkt einer Spinnanlage mit 20 Spinnschächten zugeführt.

Die Spinnlösung wird aus 1264-Lochdüsen, Düsenlochdurchmesser 0,2 mm, mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 50 m/min und einem Spinnverzug von 7,2 trocken versponnen. Die Verweilzeit der Spinnfäden in den Spinnschächten beträgt 5 Sekunden. Die Schachttemperatur liegt bei 200°C und die Lufttemperatur beträgt 350°C. Die durchgesetzte Luftmenge beträgt 40 m³/h für jeden Schacht, die am Kopf des Schachtes in Längsrichtungen zu den Fäden eingeblasen wird.

Das Spinngut vom Gesamttiter 310.000 dtex, welches noch einen Restlösungsmittelgehalt von 11,1 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt, besitzt, wird unmittelbar nach Verlassen der Spinnschächte mit einer 80-90°C warmen, wässrigen, ölhaltigen, antistatischen Präparation

derart benetzt, daß der Ölgehalt der Fäden 0,16 Gew.-%, der Gehalt an Antistatikum bei 0,04 Gew.-% und die Feuchte 1,1 Gew.-%, bezogen auf den Faserfeststoffgehalt, ausmacht. Die Dosierung der Präparation geschieht über Zahnradpumpen.

5 Dann wird das warme Kabel über ein induktiv auf 200°C beheiztes Walzenpaar geschickt, wobei durch mehrfaches Umschlingen über eine Beilaufrolle eine Kontaktzeit von ca. 2 Sekunden erzielt wird. Das Kabel nimmt dabei eine Bandtemperatur von 156°C, gemessen mit dem Strahlungsthermo-

10 meter KT 15, an. Das Kabel wird um 500 % verstreckt, wobei als zweiter Klemmpunkt ein Streckseptett mit kühlbaren Walzen dient. Die Bandtemperatur nach dem Streckvorgang beträgt 80°C. Unmittelbar hierauf wird das Kabel in einer Stauchkammer gekräuselt und in einem Rohr, welches mit

15 Sattdampf beschickt wird, relaxiert. Die Verweilzeit im Dämpfrohr beträgt ca. 4 Minuten. Das fertig ausgeschrumpfte Kabel wird anschließend zu Stapelfasern von 60 mm Schnittlänge geschnitten, verblasen und einer Packpresse zugeführt. Die auf diese Art und Weise in einem kontinuier-

20 lichen Prozeß hergestellten Acrylfasern haben einen Einzelfaserendtitel von 3,3 dtex. Die Faserfestigkeit beträgt 3,4 cN/dtex und die Dehnung 48 %. Die Fasern sind vollkommen vakuolenfrei, haben eine Dichte von 1,181 g/cm³ und eine völlig glatte strukturlose Faseroberfläche. Aus

25 den Fasern auf einer Hochleistungskarde mit 140 m/min hergestellte Garne besitzen eine Garnfestigkeit von 17,5 RKM, eine Dehnung von 19,4 % und einen Garnkochschrumpf von 2,2 %.

In der folgenden Tabelle I ist für Spinngut vom gleichen Gesamttiter 310.000 dtex mit verschiedenen DMF-Ge-

30

halten die Laufweise für verschiedene Streckgrade und Bandtemperaturen wiedergegeben. Die verschiedenen DMF-Gehalte im Spinnut wurden durch Variation der Schacht-, Lufttemperatur, Luftmenge und der Verweilzeit im Spinn-
5 schacht hergestellt. Wie man der Tabelle entnehmen kann, sind für Restlösungsmittelgehalte im Spinnut oberhalb ca. 40 Gew.-% keine vernünftigen Laufweisen mit ausreichenden Faserfestigkeiten mehr zu erzielen. Das Spinnut verbackt bzw. wird nur kalt verdehnt.

10 In der folgenden Tabelle II wird für Spinnfäden aus verschieden konzentrierten Spinnlösungen eines Acrylnitrilcopolymerisates der Zusammensetzung aus Beispiel 1 vom K-Wert 81 das Spinn- und Nachbehandlungsverfahren und die Faserfestigkeiten und Dehnungen wiedergegeben. Es
15 wurde jeweils der gleiche Gesamttiter von 310.000 dtex durch Variation der Fördermenge der Spinnpumpe bei verschiedenen Konzentrationen eingestellt. Die Spinn- und Nachbehandlungsparameter entsprechen ansonsten den Angaben von Beispiel 1. Die Viskositäten der Spinnlösungen, gemessen in Kugelfallsekunden, wurden wiederum
20 bei 100°C ermittelt. Dem Fachmann ist bekannt, daß sich die Konzentrationen der Spinnlösungen in Abhängigkeit vom K-Wert der Polymerisate auch außerhalb der Angaben von Tabelle II beeinflussen lassen. So lassen sich
25 beispielsweise um so höhere Spinnlösungskonzentrationen zu Fäden verspinnen, je niedriger der K-Wert ist, und umgekehrt.

Entscheidend für die Fadenbildung ist jedoch jeweils die Viskosität. Hier wurden die in Tabelle II aufgeführten
30 Grenzwerte für das Verspinnen von Spinnlösungen aus Acrylnitrilpolymerisaten zu Fäden gefunden.

T a b e l l e I

Nr.	DMF-Gehalt Spinngut %	Feuchte Spinngut %	Bandtemperatur °C	Streckgrad	Festigkeit cN/dtex	Dehnung %	Bemerkung
1	11,1	1,9	68	1 : 2,5	-	-	Abrisse
2	11,1	1,9	72	1 : 2,5	1,6	80	
3	11,1	1,9	86	1 : 5	-	-	Abrisse
4	11,1	1,9	120	1 : 5	2,9	54	
5	22,3	1,1	120	1 : 5	2,6	64	
6	37,6	2,1	69	1 : 2,5	1,2	161	
7	43,5	1,5	71	1 : 5	-	-	Abrisse
8	43,5	1,5	71	1 : 2,5	0,8	179	Kaltverdehnung
9	43,5	1,5	120	1 : 5	-	-	Verbackungen

T a b e l l e I I

Nr.	Konzentration d. Spinnlösung %	Kugelfall- sekunden	DMF-Gehalt Spinngut %	Festigkeit cN/dtex	Dehnung %	Bemerkungen*
1	24	4,8	13,9	-	-	nicht spinbar, keine Fadenver- festigung
2	26	9,6	12,8	3,1	56	befriedigender Lauf
3	28	15,7	12,4	3,2	53	guter Lauf
4	30	19,0	11,1	3,4	48	guter Lauf
5	32	36,2	10,9	3,2	52	guter Lauf
6	34	51,1	10,7	3,3	50	guter Lauf
7	36	70,4	9,9	3,4	46	einzelne Abrisse
8	37	90,3	8,8	3,1	54	einzelne Abrisse
9	37,5	130,2	8,6	-	-	Spinnlösung nicht mehr herstellbar, zu viskos

* guter Lauf: läuft störungsfrei ohne Kapillarabrisse, Aufschiebungen, Wickelbildung
befriedigender Lauf: hin und wieder einzelne Kapillarabrisse und Tendenz zur Wickelbildung

0098477

Beispiel 2

Eine Spinnlösung gemäß Beispiel 1 wird aus 380-Lochdüsen, Düsenlochdurchmesser 0,2 mm, mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 166,6 m/min und einem Spinnverzug von 5,7 trocken
5 versponnen. Die Verweilzeit der Spinnfäden in den Spinn-
schächten beträgt 1,5 Sekunden. Die Schachttemperatur
liegt bei 160°C und die Lufttemperatur beträgt 300°C, die
durchgesetzte Luftmenge liegt bei 40 m³/h für jeden
Schacht. Die Viskosität der Spinnlösung liegt wieder bei
10 19 Kugelfallsekunden, gemessen bei 100°C. Die Spinnfäden
vom Gesamttiter 118.000 dtex, welche noch einen Rest-
lösungsmittelgehalt von 39,4 Gew.-% an DMF besitzen, wer-
den innerhalb der unteren Schachtverschlüsse mit einer
wäßrigen, ölhaltigen, antistatischen 80 - 90°C warmen
15 Präparation angesprüht. Der Ölgehalt der Fäden beträgt
0,18 Gew.-%, den Gehalt an Antistatikum bei 0,04 Gew.-%
und die Feuchte 1,9 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffge-
halt. Dann wird das warme Kabel wiederum - wie im Beispiel
1 beschrieben - durchwärmt, mit einer Bandtemperatur von
20 133°C 3,6-fach verstreckt, über Septettwalzen gekühlt
und mit einer Bandtemperatur von 66°C gekräuselt und in
einem Rohr mit Sattedampf relaxiert. Anschließend wird
das ausgeschrumpfte Kabel zu Stapelfasern von 60 mm
Schnittlänge geschnitten, verblasen und einer Packpresse
25 zugeführt. Die auf diese Weise nach einem kontinuierlichen
Verfahren hergestellten Acrylfasern haben einen Einzel-
faserendtitel von 5,0 dtex. Die Festigkeit beträgt 2,1
cN/dtex und die Dehnung 39 %. Die Dichte liegt bei 1,182
g/cm³. Die Faseroberfläche ist völlig glatt und riefen-
30 frei. Aus den Fasern auf der Hochleistungskarde mit
130 m/min hergestellte Garne besitzen eine Garnfestigkeit
von 12,2 Rkm, eine Dehnung von 19,4 % und einen Garnkoch-
schrumpf von 3,0 %.

Beispiel 3

Eine Spinnlösung gemäß Beispiel 1 wird aus 1264-Lochdüsen, Lochdurchmesser 0,2 mm, mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 125 m/min und einem Spinnverzug von 6,3 trocken versponnen.

5 Die Verweilzeit der Spinnfäden in den Spinnschächten beträgt 2 Sekunden. Die Schachttemperatur liegt bei 200°C und die Lufttemperatur beträgt 350°C. Die durchgesetzte Luftmenge beträgt 40 m³/h für jeden Schacht. Die Viskosität der Spinnlösung beträgt wiederum 19 Kugelfallse-

10 kunden, gemessen bei 100°C. Das Spinngut vom Gesamttiter 356.000 dtex, welches noch einen Restlösungsmittelgehalt von 24,1 Gew.-% an DMF besitzt, wird am Spinnschachtende mit einer 80 - 90°C warmen, wäßrigen, ölhaltigen, anti-

15 statischen Präparation derart beaufschlagt, daß der Ölgehalt der Fäden 0,15 Gew.-%, der Gehalt an Antistatikum bei 0,04 Gew.-% und die Feuchte 2,1 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt, beträgt. Dann wird das warme Kabel über Septettwalzen auf eine Bandtemperatur von 145°C aufgewärmt und in einem 5 m langen Rohr mit

20 Heißdampf von 122°C beaufschlagt. Das Kabel wird in dem Dampfrohr um 900 % verstreckt, wobei als zweiter Klemmpunkt wiederum ein Streckseptett mit kühlbaren Walzen dient. Unmittelbar hierauf wird das Kabel durch eine Blasdüse mit überhitzten Dampf von 140°C gekräuselt und

25 auf einem Siebband mit Heißluft von 190°C relaxiert. Die Verweilzeit beträgt 2,5 Min. Die entweichenden Restlösungsmitteldämpfe werden über eine Absaugung und ein Kühlsystem zurückgewonnen. Das ausgeschrumpfte Kabel

wird anschließend zu Stapelfasern von 60 mm Schnittlänge geschnitten und einer Packpresse zugeführt. Die auf diese Weise in einem kontinuierlichen Prozeß hergestellten Acrylfasern haben einen Einzelfaserendtiter von 1,9 dtex. Die Faserfestigkeit ist 4,7 cN/dtex und die Dehnung beträgt 13 %. Die Fasern sind völlig vakuolenfrei und haben eine Dichte von 1,181 g/cm³. Aus den Fasern auf einer Hochleistungskarde mit 140 m/min hergestellte Garne besitzen eine Garnfestigkeit von 22,7 Rkm, eine Dehnung von 17,5 % und einen Garnkochschrumpf von 2,3 %.

Beispiel 4

755 kg Dimethylformamid (DMF) wurden in einem Kessel bei Raumtemperatur unter Rühren mit 245 kg eines Acrylnitrilhomopolymerisates vom K-Wert 91 vermischt. Die Suspension wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, gelöst, filtriert und direkt einer Spinnanlage mit 20 Spinnschächten zugeführt. Die Viskosität der Spinnlösung, gemessen bei 100°C, beträgt 38 Kugelfallsekunden. Die Spinnlösung wird aus 380 Lochdüsen, Düsenlochdurchmesser 0,2 mm, mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 41,6 m/min und einem Spinnverzug von 4,8 trocken versponnen. Die Verweilzeit der Spinnfäden in den Spinnschächten beträgt 6 Sekunden. Die Schacht- und Lufttemperaturen entsprechen den Angaben von Beispiel 1. Die Luftmenge liegt bei 45 m³/h.

Das Spinngut vom Gesamttiter 114.000 dtex, welches noch einen Restlösungsmittelgehalt von 6,7 Gew.-% an DMF

besitzt, wird wieder direkt am Spinnschachtende mit einer 80 - 90°C warmen, wäßrigen, ölhaltigen, antistatischen Präparation benetzt, so daß der Ölgehalt bei 0,22 Gew.-%, der Gehalt an Antistatikum bei 0,05 Gew.-% und die Feuchte bei 1,7 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt, liegt. Dann wird nach Beispiel 1 10-fach verstreckt. Die Bandtemperatur ist 174°C. Anschließend wird wieder gekühlt, gekräuselt, relaxiert und zu Stapelfasern von 60 mm Schnittlänge geschnitten. Die auf diese Weise in einem kontinuierlichen Prozeß hergestellten Acrylfasern haben einen Faserendtitel von 1,6 dtex, eine Faserfestigkeit von 5,2 cN/dtex und eine Dehnung von 11 %. Die Fasern sind vollkommen vakuolenfrei und haben eine Dichte von 1,184 g/cm³. Aus den Fasern auf der Hochleistungskarde mit 120 m/min hergestellte Garne besitzen eine Garnfestigkeit von 24,7 RKM, eine Garndehnung von 14,6 % und einen Garnkochschrumpf von 3,4 %.

Beispiel 5 (Vergleich)

Eine Spinnlösung gemäß Beispiel 1 wird aus 1264-Lochdüsen, Düsenlochdurchmesser 0,2 mm, mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 208,3 m/min und einem Spinnverzug von 7,2 trocken versponnen. Die Verweilzeit der Spinnfäden in den Spinnschächten beträgt 1,2 Sekunden. Die Schachttemperatur liegt bei 160°C und die Lufttemperatur bei 260°C. Die Luftmenge beträgt 35 m³/h für jeden Schacht.

Das Spinngut vom Gesamttitel 312.000 dtex, welches noch einen Restlösungsmittelgehalt von 43,5 Gew.-% an DMF besitzt, wird wiederum unmittelbar nach Verlassen

der Spinnschächte mit einer 80-90°C warmen, wäßrigen, ölhaltigen, antistatischen Präparation so benetzt, daß der Ölgehalt der Fäden 0,18 Gew.-%, der Gehalt an Antistatikum bei 0,04 Gew.-% und die Feuchte 1,7 %, bezogen auf
5 den Feststoffgehalt, beträgt. Dann wird das warme Kabel, wie im Beispiel 1 beschrieben, über ein induktiv auf 200°C beheiztes Walzenpaar geschickt und, wie dort angegeben, 1:5-fach verstreckt. Die Bandtemperatur beträgt 179°C. Das Kabel verklebt und es kommt zu ständigen Auf-
10 läufern und Abrissen im Streckbereich an den Walzen und der Beilaufrolle. Eine weitere Temperatursteigerung bis auf 240°C, bei einer gemessenen Bandtemperatur von 204°C, sowie eine Zurücknahme des Streckgrades bringt keine Verbesserung im Laufverhalten. Erst bei einer Bandtem-
15 peratur des Kabels unterhalb 100°C, gemessen mit dem Strahlungsthermometer KT 15, läßt sich das Material wieder 1:5 verstrecken und auf die im Beispiel 1 beschriebene Art und Weise kontinuierlich zu Fasern nachbehandeln. Die Fasern haben einen Einzelfaserendtiter
20 von 4,5 dtex und eine Faserfestigkeit von nur 1,3 cN/dtex bei einer Dehnung von 123 %. Offenbar findet hauptsächlich nur eine Kaltverdehnung des stark restlösungsmittelhaltigen Kabels statt. Nimmt man die Verstreckung über Septettwalzen mit zwischengeschaltetem Dampfrohr
25 unter den Bedingungen, wie im Beispiel 3 beschrieben, vor, so gelangt man zu den gleichen Ergebnissen.

Beispiel 6 (Vergleich)

Eine Spinnlösung gemäß Beispiel 1 wird, wie dort beschrieben, aus 1264-Lochdüsen trocken versponnen.

Ein Teil des Spinnungsgutes vom Gesamttiter 310.000 dtex, welches noch einen Restlösungsmittelgehalt von 11,1 Gew.-% an DMF besitzt, wird unmittelbar nach Verlassen der Spinn-
schächte mit einer 80 - 90°C warmen, wäßrigen, ölhaltigen
5 antistatischen Präparation derart benetzt, daß der Feuchte-
gehalt im Spinngut bei 56,4 Gew.-%, der Ölgehalt bei
0,22 Gew.-% und der Gehalt an Antistatikum bei 0,04 Gew.-%,
bezogen auf den Feststoffgehalt, liegt. Beim anschließenden
Streckvorgang, wie im Beispiel 1 beschrieben, wird
10 nur noch eine Bandtemperatur von 86°C erreicht. Es kommt
ständig zu Abrissen im Streckfeld, so daß keine kontinuierliche
Nachbehandlung möglich war.

Beispiel 7 (Vergleich)

Ein weiterer Teil des Spinnungsgutes von Beispiel 6 wird
15 bei einer Walzentemperatur von 240°C wiederum um 500 %
verstreckt. Die Bandtemperatur beträgt 139°C. Dann wird
das Kabel ohne Kühlung direkt in einer Stauchkammer ge-
kräuselt und, wie im Beispiel 1 beschrieben, relaxiert.
Das Kabel ist strähnig verbacken und besitzt eine Wasser-
20 starre. Nach dem Schneiden liegen größere Mengen an un-
aufgelösten Schnittverbänden vor.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fäden und Fasern aus Acrylnitrilpolymerisaten mit mindestens 40 Gew.-% Acrylnitrileinheiten durch Verspinnen einer Spinn-
- 5 lösung des Polymerisates in einen Spinn-schacht, Verdampfen mindestens eines Teils des Spinnlösungs-mittels im Spinn-schacht, Präparieren, Verstrecken, Kräuseln, Fixieren und gegebenenfalls Schneiden in
- 10 kontinuierlicher Arbeitsweise, dadurch gekennzeichnet, daß
- a) eine Spinnlösung versponnen wird, deren Visko-sität bei 100°C 10 - 60 Kugelfallsekunden be-trägt,
- b) die Verdampfung des Lösungsmittels im Spinn-
- 15 schacht so gesteuert wird, daß der Lösungsmit-telgehalt der Fäden beim Verlassen des Spinn-schachtes maximal 40 Gew.-%, bezogen auf Fa-serfeststoffgehalt, beträgt,
- c) die Fäden vor dem Verstrecken mit einer Präpa-
- 20 ration versehen werden, die ein Gleitmittel und ein Antistatikum enthält und den Fäden einen Feuchtegehalt von maximal 10 Gew.-%, bezogen auf Faserfeststoffgehalt verleiht und
- d) die Fäden vor dem Verstrecken mit keiner wei-
- 25 teren Extraktionsflüssigkeit für das Spinn-lösungsmittel in Kontakt treten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Spinnverzug des Verfahrens größer als 2 ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnlösung eine Viskosität von 15 - 50 Kugelfallsekunden bei 100°C aufweist, der Lösungs-
5 mittelgehalt der Fäden beim Verlassen des Spinn-
schachtes maximal 20 Gew.-%, bezogen auf Faserfest-
stoffgehalt, und die Bandtemperatur beim Verstrecken 100 bis 180°C beträgt.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Vertreckverhältnis 2 bis 12 beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnlösungsherstellung in den kontinuierlichen Prozeß eingebunden wird.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnlösung durch Lösungspolymerisation im verwendeten Spinnlösungsmittel hergestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Spinnlösung lösliche Farbstoffe oder
20 Pigmente zusetzt und spinngefärbte Fäden und Fasern erzeugt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Verstreckung mit Kabeln von mindestens
100 000 dtex durchführt.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die zur Verdampfung des Spinnlösungsmittels be-
nutzte Heißluft am Kopf des Spinnschachtes, maxi-
mal 50 cm unterhalb der Spinndüse in Längs- und/oder
Querrichtung zu den Fäden eingeblasen wird.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß bei Streckgeschwindigkeiten oberhalb 300 m/min
in einer Blasdüse mit überhitztem Dampf von min-
destens 105°C gekräuselt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0098477
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 6170

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X,Y	DE-A-1 494 553 (DR. T. BÖHME K.G.) * Ansprüche; Seite 3, Zeile 17 *	1	D 01 F 6/18 D 01 D 5/04
D,Y	US-A-2 811 409 (J.W. CLAPP et al.) * Ansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			D 01 F D 01 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05-10-1983	Prüfer VAN GOETHEM G.A.J.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			