

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 098 484
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 83106187.4

(51)

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

(22)

Anmeldetag: 24.06.83

(30)

Priorität: 06.07.82 DE 3225267

(71)

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

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.01.84
Patentblatt 84/3

(72)

Erfinder: **Reinehr, Ulrich, Dr., Röntgenstrasse 29, D-4047 Dormagen 1 (DE)**
 Erfinder: **Herbertz, Toni, Hauptstrasse 79, D-4047 Dormagen 1 (DE)**
 Erfinder: **Jungverdorben, Hermann-Josef, Kirchstrasse 34a, D-4047 Dormagen 11 (DE)**
 Erfinder: **Uhlemann, Hans, Dr., Fontanestrasse 56, D-5650 Solingen 1 (DE)**

(84)

Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT**

(54)

Herstellung lösungsmittelarmer Polyacrylnitril-Spinnfäden.

(57)

Polyacrylnitril-Spinnfäden mit einem Restlösungsmittelgehalt unter 5 Gew.-% und einem Gesamttiter über 100 000 dtex lassen sich ohne Kontaktierung mit einem Extraktionsmittel für das Spinnlösungsmittel dadurch herstellen, daß

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

b) die Fäden unmittelbar am Ende des Spinnschachtes innerhalb oder unmittelbar außerhalb des Schachtendes in noch heißem Zustand mit einer Präparation versehen werden, die ein Gleitmittel und ein Antistatikum enthält und den Fäden einen Feuchtegehalt von maximal 10 Gew.-%, bezogen auf Faserfeststoffgehalt, verleiht und

c) die Fäden direkt ohne Abkühlung einer Wärmebehandlung ausgesetzt werden.

EP 0 098 484 A2

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

Herstellung lösungsmittelarmer Polyacrylnitril-Spinn-
fäden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
lösungsmittelarmen Polyacrylnitril-Spinnfäden mit min-
destens 45 Gew.-% Acrylnitrileinheiten durch ein Trocken-
spinnverfahren bei dem die Fäden nicht mit einem Extrak-
5 tionsmittel für das Spinnlösungsmittel in Berührung
kommen. Derartig hergestelltes restlösungsmittelarmes
Spinngut läßt sich beispielsweise in einem Arbeitsgang
ohne jedwede Unterbrechung direkt Verstrecken, Kräuseln,
Relaxieren und Schneiden und somit auf kontinuierliche
10 Weise in fertige Fasern überführen.

Spinngut aus trockengesponnenen Acrylfasern weist üb-
licherweise einen Lösungsmittelgehalt von ca. 15 - 50
Gew.-% auf. Dieser Restlösungsmittelanteil, beispiels-
weise an Dimethylformamid, wird durch einen Waschprozeß
15 vor, während oder auch nach der Verstreckung nahezu
quantitativ entfernt.

Die lösungsmittelhaltigen Waschwässer werden aus ökonomischen und ökologischen Gründen destillativ aufgearbeitet. In der US-P 2 811 409 wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Acrylfäden mit niedrigen Restlösungsmittelgehalten aus Spinn-
5 düsen niedriger Lochzahl von max. 200 Loch und sehr langen Spinn-
schächten bis zu 9 m mit mehreren Heißlufteinlässen unter Verwendung von Acrylnitrilcopolymerisaten mit hohen Viskositäten beschrieben.

10 Wie aus den Beispielen ferner hervorgeht, werden für den Spinnprozeß Spinn-
düsen mit extrem feinen Bohrungen von z.B. 0,08 mm Durchmesser eingesetzt, was zu äußerst
niedrigen Spinnverzügen führt. Diese niedrigen Spinn-
15 verzüge sind offenbar notwendig, um bei den hohen Viskositäten der Spinnlösungen und den hohen Energiebelastungen im Spinn-
schacht Abrisse und Aufläufer auf den Spulen zu vermeiden.

Nach diesem Verfahren lassen sich lediglich Acrylseiden mit niedrigen Gesamt-
titern herstellen.

20 Außerdem treten nach dem Verfahren der US-PS bei Rest-
lösungsmittelgehalten unter ca. 5 Gew.-% an DMF starke statische Aufladungen der Fäden ein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von lösungsmittelarmen Poly-
25 acrylnitril-Spinnfäden nach einem Trockenspinnprozeß mit hohen Gesamt-
titern von 100 000 dtex und mehr zur Verfügung zu stellen, welches ohne ein Extraktions-

mittel für das Spinnlösungsmittel auskommt und statische Aufladungen vermeidet.

Wie dem Fachmann bekannt ist, läßt sich beim Trockenspinnen der Restlösungsmittelgehalt im Spinngut über verschiedene Parameter steuern. Geeignete Einflußgrößen sind die Temperaturen des Schachtes und der zu verwendenden Spinnluft, die Luftmenge und die Verweilzeit im Spinnschacht. Diese wiederum läßt sich durch die Spinnschachtgeometrie und Spinngeschwindigkeit beeinflussen. Die vorstehend definierte Aufgabe läßt sich mit dem bekannten Wissen allein jedoch nicht lösen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man die vorstehend definierte Aufgabe lösen kann, wenn man eine Spinnlösung bestimmter Viskosität verwendet, das Spinngut unmittelbar am Ende des Spinnschachtes innerhalb oder unmittelbar außerhalb des Schachtendes in noch heißem Zustand mit einer Präparation, die ein Gleitmittel und ein Antistatikum enthält und den Fäden einen Feuchtegehalt (Wasser) von maximal 10 %, bezogen auf Faserfeststoff, verleiht, benetzt und direkt ohne Abkühlung einer Wärmebehandlung aussetzt, z.B. indem man das Spinngut durch ein Rohr leitet, durch welches im Gegenstrom zur Fadenlaufrichtung Heißluft, Sattedampf oder überhitzter Dampf geführt wird oder indem man die Fadenschar über einen beheizten, geschlossenen Walzenkalandar mit Absaugvorrichtung für die Lösungsmittelreste führt.

Im Falle von Kontakthitze oder Heißluft liegen besonders geeignete Temperaturen des Heizmediums zwischen 150 und 300°C bei Behandlungszeiten von 5 Sekunden bis 3 Minuten; im Falle von Sattedampf beträgt die Temperatur des

Heizmediums vorzugsweise 103 bis 120°C, die Einwirkungszeit 5 Sekunden bis 5 Minuten; und im Falle von überhitztem Dampf liegen die Temperaturen bevorzugt zwischen 120 und 180°C und die Behandlungszeiten zwischen 5 Sekunden und 5 Minuten.

Weiterhin sind zur Wärmebehandlung Heizschiene, Heizbügel und beheizte Galetten geeignet.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Trockenspinn-Verfahren zur Herstellung von Polyacrylnitrilspinnfäden mit mindestens 45 Gew.-% Acrylnitrileinheiten, einem Restlösungsmittelgehalt unter 5 Gew.-% und einem Gesamttiter über 100 000 dtex ohne Kontaktierung mit einem Extraktionsmittel für das Spinnlösungsmittel durch Verspinnen einer Spinnlösung des Polymerisates, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) eine Spinnlösung versponnen wird, deren Viskosität bei 100°C 10 bis 60 Kugelfallsekunden beträgt,
- b) die Fäden unmittelbar am Ende des Spinnschachtes innerhalb oder unmittelbar außerhalb des Schachtendes in noch heißem Zustand mit einer Präparation versehen werden, die ein Gleitmittel und ein Antistatikum enthält und den Fäden einen Feuchtegehalt von maximal 10 Gew.-%, bezogen auf Faserfeststoffgehalt, verleiht und
- c) die Fäden direkt ohne Abkühlung einer Wärmebehandlung ausgesetzt werden.

Vorzugsweise ist der Spinnverzug des Verfahrens größer als 2. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform

weist die Spinnlösung bei 100°C eine Viskosität von 15 bis 50 Kugelfallsenkungen auf.

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:

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

F = Fördermenge (cm³/min)

Z = Anzahl der Düsenlöcher pro Düse

10 d = Düsenlochdurchmesser (cm)

Vergleiche Faserforschung 16 (1965), Heft 9, Seite 465.

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

$$G_{ST} = \frac{P \cdot U \cdot K \cdot 0,94 \cdot 10\,000}{A \cdot 100} \quad \text{mit}$$

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

P = Pumpenvolumen (cm³)

U = Umdrehungen pro Minute (min⁻¹)

K = Konzentrationen der Spinnlösung (g/cm³)

A = Abzugsgeschwindigkeit (m/min)

20 Als Acrylnitrilpolymerisate sind alle zu sogenannten Acrylfasern bzw. Modacrylfasern verspinnbaren Acrylni-

trilhomo- und -copolymerisate geeignet, vorzugsweise Acrylnitrilcopolymerisate mit mindestens 85 Gew.-% Acrylnitrileinheiten. Ganz besonders bevorzugt sind Homopolymere und Terpolymere aus 89 bis 95 Gew.-% Acrylnitril, 4 bis 10 Gew.-% nicht ionogenen Comonomeren, beispielsweise Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester oder Vinylacetat und 0,5 bis 3 Gew.-% ionogenen Comonomeren, beispielsweise Methallylsulfonat oder Styrolsulfonat. Die Polymerisate sind bekannt.

Die Präparation kann auch Wasser als Bestandteile enthalten. Präparationsgemische mit über 50 % Feuchtegehalt werden jedoch nicht bevorzugt, weil die Fadenschar vor den anschließenden Nachbehandlungsschritten, wie Strecken, Kräuseln usw., sonst zu stark gekühlt wird und eine gleichmäßige Durchwärmung des Spinn gutes vor dem Strecken nicht mehr gewährleistet ist.

Als geeignete Gleitmittel kommen Glykole, deren Derivate, Siliconöle, ethoxylierte Fettsäuren, -alkohole, -ester, -amide, -alkylethersulfate, sowie deren Mischungen in Frage.

Geeignete Antistatika sind die üblichen kationaktiven, anionaktiven oder nichtionogenen Verbindungen, wie langkettige, ethoxilierte, sulfierte und neutralisierte Alkohole.

Zweckmäßigerweise bringt man die Präparation bei erhöhten Temperaturen von 50 - 90°C mit den einzelnen Fadenbändchen in Berührung, um eine Abkühlung der heißen Fadenschar zu vermeiden. Die von einer Spinnmaschine mit

beispielsweise 20 Spinnschächten ersponnenen Schachtbündchen vom Gesamttiter 100 000 dtex und mehr werden auf diese Weise präpariert, nach Verlassen des Fixieraggregates gebündelt und direkt einer weiteren Nachbehandlung, z.B. mit den Prozeßschritten Strecken
5 - Kräuseln - Schrumpfen - Schneiden, zugeführt.

Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß sich derartig hergestellte, restlösungsmittelarme Spinnfäden direkt in einem kontinuierlichen
10 Prozeß zu fertigen Acrylfasern ohne jedwede Unterbrechung nachbehandeln lassen.

Ein weiterer großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von restlösungsmittelarmen Spinnfäden besteht ferner darin, daß infolge des Fortfalls
15 eines Waschprozesses auch kein Trockenaggregat mehr notwendig ist. Neben den geringeren Investitions- und Instandhaltungskosten lassen sich naturgemäß auch die Energiekosten deutlich vermindern.

Im allgemeinen reichen Spinnabzugsgeschwindigkeiten bis
20 zu 100 m/min vollkommen aus, um den Restlösungsmittelgehalt im Spinngut deutlich unter 5 Gew.-% zu halten.

Das erfindungsgemäße restlösungsmittelarme Spinnverfahren läßt sich auch auf sogenanntes düsengefärbtes Spinngut übertragen. Setzt man Spinnlösungen aus Acrylnitrilpolymerisaten Farbstoffe oder Pigmente zu, so erhält man gefärbtes Spinngut, das sich zu spinngefärbten Acrylfasern verarbeiten läßt.
25

Die Viskosität in Kugelfallsekunden, gemessen bei 100°C, wurde nach der Methode von K. Jost, Reologica Acta, Band
Le A 21 656

1 (1958), Seite 303, bestimmt. Es gilt dabei die Umrechnungsfelme: 1 Kugelfallsekunde entspricht 4,37 poise.

Beispiel 1

5 700 kg Dimethylformamid (DMF) werden in einem Kessel bei Raumtemperatur unter Röhren mit 300 kg eines Acrylnitrilcopolymerisates 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
10 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 mit Düsenlochdurchmessern von 0,25 mm mit 50 m/min Abzugsgeschwindigkeit trocken versponnen. Die geförderte Spinnlösungsmenge pro Spinnschacht liegt bei 370,8 ccm/min. Die Schachttemperatur liegt bei 200°C und die Lufttemperatur beträgt 360°C. Die durchgesetzte Luftmenge beträgt
20 40 m³/h für jeden Schacht. Die Spinnfäden, welche mit einem Spinnverzug von 2,1 gesponnen worden sind, werden unmittelbar vor Verlassen der Spinnschächte vor Eintritt in ein dahinter geschaltetes Rohr mit einer 80 - 90°C warmen ein Gleitmittel und ein Antistatikum enthaltenden

wasserarmen Präparation derartig benetzt, daß der Ölgehalt der Fäden ca. 0,16 Gew.-% und der Gehalt an Antistatikum 0,04 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt, ausmacht. Die Dosierung der Präparation geschieht über
5 Zahnradpumpen. Das waagrecht nach der Spinnmaschine geschaltete Rohr, durch welches die Spinnfadenschar geleitet wird, ist im Gegenstrom zur Fadenlaufrichtung mit heißer Luft von 300°C zur DMF-Entfernung beschickt. Die Verweilzeit der Spinnfäden in den Spinnschächten und dem
10 mit Heißluft beschickten Rohr beträgt ca. 18 Sekunden. Die durch das Rohr im Gegenstrom geschickte Heißluftmenge liegt bei 600 m³/h.

Das warme Acrylkabel, welches einen Gesamttiter von 344 000 dtex aufweist, besitzt noch einen Restlösungsmittelgehalt von 1,6 Gew.-% an DMF. Das Kabel läßt sich
15 anschließend ohne Unterbrechung verstrecken, kräuseln, schrumpfen und zu Stapelfasern schneiden.

Beispiel 2

Eine Spinnlösung wird gemäß Beispiel 1 zu Fäden versponnen und vor Eintritt in das dahinter geschaltete Rohr wieder mit einer 80 - 90°C warmen, ein Gleitmittel und ein Antistatikum enthaltenden wasserarmen Präparation benetzt. Im Gegenstrom zur Fadenlaufrichtung wird
20 das Rohr mit überhitztem Dampf von 110°C zur DMF-Entfernung beschickt. Die Dampfmenge beträgt 150 kg/h. Die Verweilzeit des Spinnungsgutes in den Spinnschächten und dem mit überhitztem Dampf beschickten Rohr beträgt
25 wiederum ca. 18 Sekunden. Das warme Acrylkabel, welches wieder einen Gesamttiter von 344 000 dtex aufweist, be-

sitzt noch einen Restlösungsmittelgehalt von 1,3 Gew.-% an DMF. Das Kabel läßt sich anschließend ohne Unterbrechung zu fertiger Stapelfaser verarbeiten.

Beispiel 3

5 Eine Spinnlösung gemäß Beispiel 1 wird zu Fäden versponnen, die Abzugsgeschwindigkeit beträgt jedoch 100 m/min und die geförderte Spinnlösungsmenge pro Spinn-
schacht liegt bei 512 ccm/min. Die Spinnfäden, welche
10 werden unmittelbar vor Verlassen der Spinnschächte und vor Eintritt in das dahinter geschaltete Rohr präpariert und anschließend im Rohr im Gegenstrom zur Fadenlauf-
richtung mit heißer Luft von 300°C zur DMF-Entfernung
15 beschickt. Die Verweilzeit des Spinnungsgutes in den Spinn-
schächten und dem mit Heißluft beschickten Rohr beträgt ca. 9 Sekunden. Die durch das Rohr im Gegenstrom ge-
schickte Heißluftmenge liegt bei 800 m³/h. Das warme
Acrylkabel, welches einen Gesamttiter von 265 500 dtex
20 aufweist, besitzt noch einen Restlösungsmittelgehalt von 2,2 Gew.-% an DMF. Das Kabel läßt sich anschließend ohne Unterbrechung direkt weiter zu Stapelfasern verarbeiten.

Beispiel 4

25 Eine Spinnlösung wurde unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen hergestellt, versponnen und präpariert.

Die gebündelte Fadenschar wird anschließend über einen auf 195°C elektrisch geheizten Walzenkalander mit 13 Walzen von 40 cm Durchmesser geschickt. Die Fadenschar nimmt dabei eine Temperatur von 159°C an, berührungslos
5 gemessen mit dem Strahlungsthermometer KT 15 (Hersteller Fa. Heimann GmbH, Wiesbaden, BRD). Die Verweilzeit der Fäden auf den Kalandervalzen beträgt ca. 10 Sekunden. Der Walzenkalander ist mit einer Absaugvorrichtung zur Entfernung restlicher Spinnlösungsmittelmengen ausgerüstet.
10

Das warme Acrylkabel vom Gesamttiter 344 000 dtex besitzt noch einen Restlösungsmittelgehalt von 0,8 Gew.-% an DMF. Das Kabel läßt sich anschließend ohne Unterbrechung verstrecken, kräuseln, schrumpfen und zu
15 Stapelfasern schneiden.

Patentansprüche

- 1) Trockenspinnverfahren zur Herstellung von Polyacrylnitril-Spinnfäden mit mindestens 45 Gew.-% Acrylnitrileinheiten, einem Restlösungsmittelgehalt unter 5 Gew.-% und einem Gesamttiter über 100 000 dtex ohne Kontaktierung mit einem Extraktionsmittels für das Spinnlösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5
- a) eine Spinnlösung versponnen wird, deren Viskosität bei 100°C 10 bis 60 Kugelfallsekunden beträgt,
- 10
- b) die Fäden unmittelbar am Ende des Spinnschachtes innerhalb oder unmittelbar außerhalb des Schachtendes in noch heißem Zustand mit einer Präparation versehen werden, die ein Gleitmittel und ein Antistatikum enthält und den Fäden einen Feuchtegehalt von maximal 10 Gew.-%, bezogen auf Faserfeststoffgehalt, verleiht und
- 15
- c) die Fäden direkt ohne Abkühlung einer Wärmebehandlung ausgesetzt werden.
- 20 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Spinnverzug größer als 2 ist und die Spinnlösung eine Viskosität bei 100°C von 15 bis 50 Kugelfallsekunden aufweist.
- 25 3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyacrylnitril-Spinnfäden aus Acrylnitrilcopolymerisaten mit mindestens 85 Gew.-% Acrylnitrileinheiten bestehen.