



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 098 484 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift :
21.01.87

51 Int. Cl.⁴ : **D 01 F 6/18, D 01 D 5/04**

21 Anmeldenummer : **83106187.4**

22 Anmeldetag : **24.06.83**

54 **Herstellung lösungsmittelarmer Polyacrylnitril-Spinnfäden.**

30 Priorität : **06.07.82 DE 3225267**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
18.01.84 Patentblatt 84/03

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **21.01.87 Patentblatt 87/04**

84 Benannte Vertragsstaaten :
DE FR GB IT

56 Entgegenhaltungen :
DE-A- 1 494 553
FR-A- 1 198 455
US-A- 2 811 409

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

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)

EP 0 098 484 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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

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

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

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 Spinnverzüge 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.

Außerdem treten nach dem Verfahren der US-A bei Restlösungsmittelgehalten unter ca. 5 Gew.-% an DMF starke statische Aufladungen der Fäden ein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von lösungsmittelarmen Polyacrylnitril-Spinnfäden nach einem Trockenspinnprozeß mit hohen Gesamt titern von 100 000 dtex und mehr zur Verfügung zu stellen, welches ohne ein Extraktionsmittel für das Spinnlösungsmittel auskommt und statische Aufladungen vermeidet.

Wie dem Fachmann bekannt ist, läßt sich beim Trockenspinnen der Restlösungsmittelgehalt im Spinnut über verschiedene Parameter steuern. Geeignete Einflußgrößen sind die Temperaturen des Schachtes und der zu verwendenden Spinnluft, die Luftmenge und die Verweilzeit im Spinn schacht. Diese wiederum läßt sich durch die Spinn schachtgeometrie und Spinn geschwindigkeit 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 Spinnut unmittelbar am Ende des Spinn schachtes innerhalb oder unmittelbar außerhalb des Schachtes 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 Spinnut durch ein Rohr leitet, durch welches im Gegenstrom zur Fadenaufrichtung Heißluft, Satt dampf 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 Satt dampf 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 Polyacrylnitril-spinnfäden mit mindestens 45 Gew.-% Acrylnitrileinheiten, einem Restlösungsmittelgehalt unter 5 Gew.-% und einem Gesamt titer 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 (4,37-26,22 Pa · s) beträgt,

b) die Fäden unmittelbar am Ende des Spinn schachtes innerhalb oder unmittelbar außerhalb des Schachtes 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

(6,56-21,85 Pa · s) 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 :

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

mit

F = Fördermenge (cm³/min)

Z = Anzahl der Düsenlöcher pro Düse

d = Düsenlochdurchmesser (cm)

Vergleiche Faserforschung 16 (1965), Heft 9, Seite 465. Die Fördermenge (Pumpenvolumen mal Umdrehungen pro Minute) läßt sich nach folgender Gleichung errechnen :

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

mit

G_{ST} = Gesamtspinnfaser (dtex = g/10 000 m)

P = Pumpenvolumen (cm³)

U = Umdrehungen pro Minute (min⁻¹)

K = Konzentrationen der Spinnlösung (g/cm³)

A = Abzugsgeschwindigkeit (m/min)

Als Acrylnitrilpolymerisate sind alle zu sogenannten Acrylfasern bzw. Modacrylfasern verspinnbaren Acrylnitrilhomo- 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, Kräusel usw., sonst zu stark gekühlt wird und eine gleichmäßige Durchwärmung des Spinnutes vor dem Strecken nicht mehr gewährleistet ist.

Als geeignete Gleitmittel kommen Glykole, deren Derivate, Siliconöle, ethoxilierte 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 Fadenbündchen in Berührung, um eine Abkühlung der heißen Fadenschar zu vermeiden. Die von einer Spinnmaschine mit beispielsweise 20 Spinnstadien ersponnenen Schachtbündchen vom Gesamtgewicht 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 — Kräuseln — Schrumpfen — Schneiden, zugeführt.

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

Ein weiterer großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von restlösungsmittelarmen Spinnfasern besteht ferner darin, daß infolge des Fortfalls 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 zu 100 m/min vollkommen aus, um den Restlösungsmittelgehalt im Spinnut deutlich unter 5 Gew.-% zu halten.

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

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 (0,437 Pa · s).

Beispiel 1

5 700 kg Dimethylformamid (DMF) werden in einem Kessel bei Raumtemperatur unter Rühren 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
10 Spinnlösung, welche am Rohrausgang eine Temperatur von 138 °C aufweist und eine Viskosität von 19 Kugelfallsekunden (8,3 Pa · s), 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 1 264-Lochdüsen mit Düsenlochdurchmessern von 0,25 mm mit 50 m/min Abzugsgeschwindigkeit trocken versponnen. Die geförderte Spinnlösungsmenge pro Spinnschacht liegt
15 bei 370,8 ccm/min. Die Schachttemperatur liegt bei 200 °C und die Lufttemperatur beträgt 360 °C. Die durchgesetzte Luftmenge beträgt 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
20 der Gehalt an Antistatikum 0,04 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt, ausmacht. Die Dosierung der Präparation geschieht über Zahnradpumpen. Das waagrecht nach der Spinnmaschine geschaltete Rohr, durch welches die Spinnfadenschar geleitet wird, ist im Gegenstrom zur Fadenaufrichtung mit heißer Luft von 300 °C zur DMF-Entfernung beschickt. Die Verweilzeit der Spinnfäden in den Spinnschächten und dem mit Heißluft beschickten Rohr beträgt ca. 18 Sekunden. Die durch das Rohr im Gegenstrom
25 geschickte Heißluftmenge liegt bei 600 m³/h.

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

30

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 Fadenaufrichtung wird das Rohr mit überhitztem
35 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 wiederum ca. 18 Sekunden. Das warme Acrylkabel, welches wieder einen Gesamtiter von 344 000 dtex aufweist, besitzt noch einen Restlösungsmittelgehalt von 1,3 Gew.-% an DMF. Das Kabel läßt sich anschließend ohne Unterbrechung zu fertiger Stapelfaser verarbeiten.

40

Beispiel 3

Eine Spinnlösung gemäß Beispiel 1 wird zu Fäden versponnen, die Abzugsgeschwindigkeit beträgt jedoch 100 m/min und die geförderte Spinnlösungsmenge pro Spinnschacht liegt bei 512 ccm/min. Die
45 Spinnfäden, welche mit einem Spinnverzug von 3,0 gesponnen worden sind, werden unmittelbar vor Verlassen der Spinnschächte und vor Eintritt in das dahinter geschaltete Rohr präpariert und anschließend im Rohr im Gegenstrom zur Fadenaufrichtung mit heißer Luft von 300 °C zur DMF-Entfernung beschickt. Die Verweilzeit des Spinnungsgutes in den Spinnschächten und dem mit Heißluft beschickten Rohr beträgt ca. 9 Sekunden. Die durch das Rohr im Gegenstrom geschickte Heißluftmenge
50 liegt bei 800 m³/h. Das warme Acrylkabel, welches einen Gesamtiter von 265 500 dtex 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

55

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 Walzenkalandar mit 13 Walzen von 40 cm Durchmesser geschickt. Die Fadenschar nimmt dabei eine Temperatur
60 von 159 °C an, berührungslos gemessen mit dem Strahlungsthermometer KT 15 (Hersteller Fa. Heilmann GmbH, Wiesbaden, BRD). Die Verweilzeit der Fäden auf den Kalandarwalzen beträgt ca. 10 Sekunden. Der Walzenkalandar ist mit einer Absaugvorrichtung zur Entfernung restlicher Spinnlösungsmittel-mengen ausgerüstet.

Das warme Acrylkabel vom Gesamtiter 344 000 dtex besitzt noch einen Restlösungsmittelgehalt von
65 0,8 Gew.-% an DMF. Das Kabel läßt sich anschließend ohne Unterbrechung verstrecken, kräuseln,

schrumpfen und zu Stapelfasern schneiden.

Patentansprüche

5

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

10

a) eine Spinnlösung versponnen wird, deren Viskosität bei 100 °C 10 bis 60 Kugelfallsekunden (4,37-26,22 Pa · s) beträgt,

b) die Fäden unmittelbar am Ende des Spinnsschachtes innerhalb oder unmittelbar außerhalb des Schachtendes in noch heißem Zustand mit einer Präparation versehen werden, die ein Gleitmittel und ein

15

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.

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 (6,56-21,85 Pa · s) aufweist.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyacrylnitril-Spinnfäden aus Acrylnitrilcopolymerisaten mit mindestens 85 Gew.-% Acrylnitrileinheiten bestehen.

Claims

1. Dry-spinning process for preparing polyacrylonitrile filaments which contain at least 45 % by weight of acrylonitrile units and have a residual solvent content of less 5 % by weight and a total linear density of over 100 000 dtex without contact with an extracting agent for the spinning solvent, characterised in that

30

a) the spinning solution spun has a viscosity at 100 °C of 10 to 60 falling-ball seconds (4.37-26.22 Pa · s),

35

b) the filaments are provided while still hot, directly at the end of the spinning cell, inside it or immediately outside the end of the cell, with a spin-finish which contains a lubricant and an antistat and which gives the filaments a moisture content of at most 10 % by weight, relative to the solids content of the fibre, and

c) the filaments are immediately exposed to a heat treatment without cooling down first.

40

2. Process according to Claim 1, characterised in that the draw-down is greater than 2 and the spinning solution has a viscosity at 100 °C of 15 to 50 falling-ball seconds (6.56-21.85 Pa · s).

3. Process according to Claim 1, characterised in that the polyacrylonitrile filaments consist of acrylonitrile copolymers which contain at least 85 % by weight of acrylonitrile units.

45

Revendications

1. Procédé de filage à sec pour la fabrication de fils de polyacrylonitrile contenant au moins 45 % en poids de motifs d'acrylonitrile, ayant une teneur en solvant résiduel de moins de 5 % en poids et un titre total de plus de 100 000 dtex sans mise en contact avec un agent d'extraction pour le solvant de filage, caractérisé en ce que :

50

a) on file une solution de filage dont la viscosité à 100 °C est de 10 à 60 s de chute de bille (4,37-26,22 Pa · s),

55

b) on applique aux fils encore chauds directement à la fin du tunnel de filage, à l'intérieur ou directement à l'extérieur de la fin du tunnel, une préparation qui contient un agent lubrifiant et un antistatique et qui confère aux fils une teneur en humidité de 10 % en poids au maximum, par rapport à la teneur en solides de la fibre, et

c) on soumet les fils à un traitement thermique directement sans refroidissement.

60

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étréage au filage est supérieur à 2 et la solution de filage a une viscosité de 100 °C de 15 à 50 s de chute de bille (6,56-21,85 Pa · s).

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fils de polyacrylonitrile consistent en copolymères d'acrylonitrile contenant au moins 85 % en poids de motifs d'acrylonitrile.

65