



⑫ **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :
31.03.93 Patentblatt 93/13

⑤① Int. Cl.⁵ : **D01F 6/18, D01D 5/04**

②① Anmeldenummer : **83106188.2**

②② Anmeldetag : **24.06.83**

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

③⑩ Priorität : **06.07.82 DE 3225268**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
18.01.84 Patentblatt 84/03

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

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Entscheidung über den Einspruch :
31.03.93 Patentblatt 93/13

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
DE FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-B- 119 521
CH-A- 300 304
DE-A- 1 494 553
DE-A- 1 915 577
DE-A- 2 459 212
DE-A- 2 504 079
DE-A- 2 901 860
DE-A- 2 951 803
DE-B- 1 077 374
DE-B- 1 109 830

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DE-B- 1 955 864
DE-C- 974 749
DE-C- 1 077 372
FR-A- 1 198 455
JP-A- 2 157 866
US-A- 2 811 409
J. Corbière "Man-Made Fibers", Hrsg. H.F
Mark, S.M.Atlas, E.Cernia, Band 1 (1967), S.
133-167
Fibre Chemistry, 1976, Band 8, Nr. 1, S. 15-17
Hochmolekularbericht 1967, (B)(H. 4382/67)
Béla von Falkai "Synthesefasern", S. 209,
Verlag Chemie, 1981
J.Soc.Textile and Cellulose Ind. Japan, 16
(1960) 7, S. 539

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

⑦② Erfinder : **Reinehr, Ulrich, Dr.**
Röntgenstrasse 29
W-4047 Dormagen 1 (DE)
Erfinder : **Herbertz, Toni**
Hauptstrasse 79
W-4047 Dormagen 1 (DE)
Erfinder : **Jungverdorben, Hermann-Josef**
Kirchstrasse 34a
W-4047 Dormagen 11 (DE)

EP 0 098 485 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung gekräuselter, hochschrumpffähiger Fäden und Fasern aus Acrylnitrilcopolymerisaten mit mindestens 40 Gew.-% Acrylnitrileinheiten, Unter « kontinuierlichem Verfahren » wird erfindungsgemäß verstanden, daß die Fäden in einem Arbeitsgang ohne Unterbrechung nach der Methode des Trockenspinnens ersponnen, verstreckt, gekräuselt und gegebenenfalls zu Stapelfasern geschnitten werden.

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, beispielsweise der Naßspinnprozeß nach Textiltechnik 26 (1976), Seiten 479-483 oder das Schmelzextrusionsverfahren nach DE-A-2 627 457, die keinerlei Beschränkung hinsichtlich der Bandgewichte unterworfen sind, ist bisher nur ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren zur Erzeugung von Acrylfasern nach dem Trockenspinnprozeß bekannt geworden, das nur für Multifilamentgarne mit niedrigen Bandgewichten, sogenannter Acrylseide anwendbar ist und bei dem bestimmte Bedingungen erfüllt sein müssen, insbesondere eine hohe Viskosität der Spinnlösung (US-A-2 811 409). Dieses Verfahren ist zur Herstellung von Acrylkabeln mit hohen Bandgewichten nicht geeignet. Es ist ferner nicht zur Erzeugung von Hochschrumpffäden und -fasern geeignet.

Unter « hochschrumpffähigen » Fäden und Fasern werden Fäden und Fasern mit einem Kochschrumpf von über 35 % verstanden. Solche Fasern werden bei niedrigen Verstreckgraden und niedrigen Verstrecktemperaturen hergestellt (DE-A-1 435 611 und 2 504 079).

Die beiden heute großtechnisch verwendeten Verfahren, daß 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, getrocknet und präpariert werden, werden Düsen mit hoher Lochzahl von ca. 10 000 verwendet. Die Spinnengeschwindigkeit ist mit 5 bis 20 m/min relativ niedrig. Beim Trockenspinnverfahren kann wegen der Gefahr der Verklebung der Fäden im mehrere Meter langen Spinn-schacht nur mit Düsen niedrigerer Lochzahlen, normalerweise 200 bis 1000 Loch, gesponnen werden, jedoch sind wesentlich höhere Abzugsgeschwindigkeiten, üblicherweise zwischen 200 und 1 000 m/min möglich, so daß im Prinzip ähnlich hohe Produktionsleistungen wie beim Naßspinnverfahren erzielt werden. Wegen der hohen Spinnengeschwindigkeiten ist es jedoch beim Trockenspinnverfahren bisher nicht möglich gewesen, das Gesamtverfahren bei hohen Bandgewichten kontinuierlich durchzuführen, da es in der kurzen Zeit nicht gelang, den Lösungsmittelgehalt unter bestimmte geforderte Werte zu senken. Das Trockenspinnverfahren wird daher vor der Verstreckung unterbrochen, das Spinn-gut wird in Kannen gesammelt, aus denen es dann der weiteren Nachbehandlung zugeführt wird (Bela von Falkai, Synthesefasern, Verlag Chemie, Weinheim/Deerfield Beach, Florida/Basel (1981), 3. 204-206 ; R. Wiedermann, Acrylfaser Spinn- und Nachbehandlungsverfahren in Chemiefasern/Textilindustrie, Juni 1981, S. 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 Verfahren zur Herstellung von hochschrumpffähigen 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 hohen Bandgewichten anwenden läßt. Vorzugsweise sollte die Herstellung der Spinnlösung in den kontinuierlichen Prozeß einbindbar sein.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe 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 versieht, 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 und während dem Verstrecken mit keiner weiteren Lösungsmittel-extraktionsflüssigkeit in Kontakt bringt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von hochschrumpffähigen Fäden und Fasern aus Acrylnitrilcopolymerisaten mit mindestens 40 Gew.-% Acrylnitrileinheiten durch Verspinnen einer Spinnlösung des Copolymerisates in einen Spinn-schacht. Verdampfen mindestens eines Teils des Spinnlösungsmittels im Spinn-schacht. Präparieren, Verstrecken bei Verstrecktemperaturen von 65 bis 100 °C und Verstreckverhältnissen bis maximal 1 : 3,5, Kräuseln und gegebenenfalls Schneiden in kontinuierlicher Arbeitsweise, wobei

- a) eine Spinnlösung versponnen wird, deren Viskosität bei 100 °C 10 bis 60 Kugelfallsekunden (4,37-26,22 Pa · s) beträgt,
- b) die Verdampfung des Lösungsmittels im Spinn-schacht so gesteuert wird, daß der Lösungsmittelgehalt

der Fäden beim Verlassen des Spinnwachtes maximal 10 Gew.-%, bezogen auf Faserfeststoffgehalt, beträgt, der Spinnverzug des Verfahrens größer als 2 ist,

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 Faserfeststoffgehalt, verleiht

d) die Fäden vor und während dem Verstrecken mit keiner weiteren Extraktionsflüssigkeit für das Spinnlösungsmittel in Kontakt treten und im Verfahren kein Waschprozeß erfolgt und ein Trocknungsprozeß entfällt, und

e) man die Verstreckung mit Kabin von mindestens 100 000 dtex ausführt. Der Spinnverzug des Verfahrens größer als 2, insbesondere bis 12. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Spinnlösung bei 100°C eine Viskosität von 15 bis 50 Kugelfallsekunden (6,56-21,85 Pa · s) auf, der Lösungsmittelgehalt der Fäden beim Verlassen des Spinnwachtes beträgt max. 5 Gew.-%, bezogen auf Faserfeststoffgehalt, und das Verstreckverhältnis beträgt 1 : 2 bis 1 : 3,5. Vorzugsweise treten die Fäden während des ganzen Verfahrens nicht mit einer weiteren Extraktionsflüssigkeit für das Spinnlösungsmittel in Kontakt.

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 :

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

mit

F = Fördermenge (cm³/min)

Z = Anzahl der Düsenlöcher pro Düse

d = Düsenlochdurchmesser (cm)

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

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

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)

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, hochschrumpffähige Spinnkabel mit einem Bandgewicht von 100 000 dtex und mehr mit so niedrigem Gehalt an Restlösungsmittel zu erzeugen, daß nach der Heißverstreckung und dem anschließenden Kräuselprozeß, der bei maximal 100 °C durchgeführt wird, der Restlösungsmittelgehalt in der fertigen Faser bzw. im Endloskabel deutlich unter 5 Gew.-% liegt, ohne daß das Spinngut 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 1,5 cN/dtex und mehr auf.

Als Acrylnitrilcopolymerisate sind alle zu sogenannten Acrylfasern, bzw. Modacrylfasern verspinnbaren Acrylnitrilcopolymerisate geeignet, vorzugsweise Acrylnitrilcopolymerisate mit mindestens 85 Gew.-% Acrylnitrileinheiten. Besonders bevorzugt sind Terpolymere aus 89 bis 95 Gew.-% Acrylnitril, 4 bis 10 Gew.-% eines nicht ionogenen Comonomeren, beispielsweise Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester oder Vinylacetat und 0,5 bis 3 Gew.-% eines ionogenen Comonomeren, beispielsweise Methallylsulfonat oder Styrolsulfonat. Die Polymerisate sind bekannt.

Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist, daß das Spinngut, d. h. das Spinnkabel, das den Spinnwachter verläßt, einen Restlösungsmittelgehalt von unter 10 Gew.-% insbesondere zwischen 2 und 5 Gew.-%, bezogen auf Faserstoff-Trockengewicht aufweist, denn Spinngut mit höheren Restlösungsmittelgehalten, beispielsweise an Dimethylformamid, verklebt beim anschließenden Verstrecken über Galetten bei Bandtemperaturen um etwa 100 °C oder es findet eine unerwünschte Kaltverdehnung des Materials statt d.h. eine ungleichmäßige und unvollkommene Verstreckung unter nicht exakt definierten Bedingungen. Ferner ist es erforderlich, das Spinngut vor der Verstreckung in noch heißem Zustand, vorzugsweise am Ende des Spinnwachtes, entweder innerhalb oder unmittelbar hinter dem Spinnwachter, mit einer Präparation zu benetzen, die ein Gleitmittel und ein Antistatikum enthält, und direkt ohne Abkühlung zu verstrecken. Das Gleitmittel er-

laubt eine einwandfreie Verstreckung selbst dicker Kabel von 100 000 dtex und mehr. Die Präparation kann auch Wasser als Bestandteil enthalten, 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 ungleichmäßig ab und beim anschließenden Verstrecken zeigt das Kabel Abrisse oder Wickelbildungen an den Galetten.

Als geeignete Gleitmittel kommen Glykole, deren Derivate, Siliconöle, ethoxylierte Fettsäuren, -alkohole, -ester, -amide, -alkylethersulfate, sowie deren Mischungen infrage. Die Präparation kann als Antistatikum ein entsprechendes handelsübliches Präparat enthalten, beispielsweise ein übliche kationaktive, anionenaktive oder nichtionogene Verbindung, wie einen langkettigen ethoxilierten, sulfierten und neutralisierten Alkohol. Zweckmäßiger Weise hat die Präparation eine Temperatur von 50-90°C, um eine Abkühlung der heißen Fadenschar zu verhindern. Die von einer Spinnmaschine mit beispielsweise 20 Spinnschächten ersponnenen Schachbändchen vom Gesamtiter 100 000 dtex und mehr werden auf diese Weise präpariert, gebündelt und über einem Abzugsorgan einem induktiv heizbarem Walzenpaar zugeführt. Durch ein-, oder mehrfaches Umschlingen des Walzenpaares, gegebenenfalls mittels einer Bleilaufrolle, 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 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 das gewünschte Schrumpfniveau zu erreichen. Die bei der Verstreckung entweichenden Spinnlösungsmittelreste werden abgesaugt und über ein Kühlsystem zurückgewonnen. Als bevorzugte Streckorgane haben sich Septettwalzen, die eingangs beheizbar und am Ende kühlbar sind, bewährt. Zur gleichmäßigen Durchführung des Streckvorganges, namentlich bei hohen Band gewichten, läßt sich zwischen den Septettwalzen vorteilhafterweise ein mit überhitztem Dampf oder Heißluft erwärmtes Rohr integrieren.

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 bis zu 350 % maximale Endgeschwindigkeiten von 350 m/min erzielt werden, die technisch beherrschbar sind.

Die Kräuslung wird vorzugsweise in einer Stauchkammer durchgeführt. Das gekräuselte Kabel wird anschließend zu Stapelfasern geschnitten und in Ballen gepreßt. Das Verfahren ist insbesondere für die Herstellung spinngefärbter Fäden und Fasern durch Zusatz von löslichen Farbstoffen, insbesondere kationischen Farbstoffen oder Pigmenten zur Spinnlösung geeignet, weil beim Farbwechsel durch die spezielle Aufarbeitung wesentlich weniger Ausschußmaterial anfällt.

Auch die Lösungsbereitung läßt sich ohne Mühe in das kontinuierliche Verfahren integrieren, wobei konventionelle 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 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 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 entsprechender Aufkonzentration und Monomerentfernung über Dünnschichtverdampfer erstmals ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren zur Herstellung von hochschrumpffähigen Acrylfasern nach einem Trockenspinnprozeß mit höchstmöglichem Automatisierungsgrad erreicht wird.

Ein großer Vorteil Verfahrens besteht darin, daß kein Waschprozeß mehr erforderlich ist, was dazu führt, daß auch der bisher notwendige Trockenprozeß wegfällt.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Fasern besitzen eine Dichte von über 1,165 g/cm³ und sind vakuolenstabil. Da das Hochschrumpfkabel ferner im trockenen Zustand gekräuselt werden kann, wird auch eine außerordentlich hohe Haftung und eine sonst für Acrylhochschrumpffasern nicht bekannte sehr hohe Kardiergeschwindigkeit, in der Regen über 100 m/min, in der Sekundärspinnerei erzielt. Ein weiterer Vorteil der Trockenhitzeverstreckung ist auch die sehr gute Stapelverteilung mit extrem niedrigen Kurz- und Langfaseranteilen. All diese Vorteile werden bei herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Hochschrumpffasern infolge zwischengeschalteter Waschprozesses zur Spinnlösungsmittelentfernung nicht erzielt.

Die Viskosität in Kugelfallsekunden, gemessen bei 100 °C, wurde nach der Methode von K. Jost, Reologica Acta, Band 1 (1958), Seite 303, bestimmt. Es gibt dabei die Umrechnungsformel : 1 Kugelfallsekunde entspricht 4.37 Poise (0.437 Pa · s).

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

Beispiel 1

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 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 1264-Lochdüsen, Düsenlochdurchmesser 0,2 mm, mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 50 m/min trocken versponnen. Die Verweilzeit der Spinnfäden in den Spinnschächten beträgt 5 Sekunden. Die Schachttemperatur liegt bei 200 °C und die Lufttemperatur beträgt 360 °C. Die durchgesetzte Luftmenge beträgt 40 m³/h für jeden Schacht.

Das Spinngut vom Gesamttiter 343 000 dtex, welches noch einen Restlösungsmittelgehalt von 2,8 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt, besitzt, wird unmittelbar nach Verlassen der Spinnschächte und vor Eintritt in das dahinter geschaltete Rohr mit einer 80-90 °C warmen, wäßrigen, ölhaltigen, antistatischen Präparation derart benetzt, daß der Ölgehalt der Fäden 0,16 Gew.-%, der Gehalt an Antistatikum 0,04 Gew.-%, und die Feuchte 1,1 Gew.-%, bezogen auf den Faserfeststoffgehalt, ausmacht. Die Dosierung der Präparation geschieht über Zahnradpumpen.

Das hinter den Spinnschächten geschaltete Rohr wird im Gegenstrom zur Fadenaufrichtung mit heißer Luft von 300 °C zur DMF-Entfernung beschickt. Dann wird das warme Kabel über ein induktiv auf 145 °C beheiztes Walzenseptett geschickt. Das Kabel nimmt dabei eine Bandtemperatur von 85 °C, gemessen mit dem Strahlungsthermometer KT 15, an. Das Kabel wird anschließend um 250 % verstreckt, wobei als zweiter Klemmpunkt ein Streckseptett mit kühlbaren Walzen dient. Die Bandtemperatur nach dem Streckvorgang beträgt 39 °C. Unmittelbar hierauf wird das Kabel in einer Stauchkammer gekräuselt und in einem U-Rohr-förmigen Stiefel zwecks Beibehaltung des Schrumpfniveaus mit kalter Luft von Raumtemperatur beaufschlagt. Dann wird das hochschrumpffähige Acrylkabel zu Stapelfasern von 80 mm Länge geschnitten und einer Packpress zugeführt.

Die auf diese Art und Weise in einem kontinuierlichen Prozeß hergestellten hochschrumpffähigen Acrylfasern haben einen Einzelfaserendtiter von 5,0 dtex. Der Faserkochschrumpf, ermittelt in kochendem Wasser, beträgt 44,4 %. Die Dichte vor dem Kochen liegt bei 1,174 g/cm³ und nach dem Kochen bei 1,171 g/cm³. Die Faserfestigkeit beträgt 1,8 cN/dtex und die Faserdehnung 70 %. Die Fasern sind vakuolenstabil und besitzen eine völlig glatte strukturlose Faseroberfläche. Die Fasern ließen sich auf einer Hochleistungskarde mit 120 m/min - vorarbeiten. Der Kurz- bzw. Langfaseranteil im Stapeldiagramm liegt unter 2 %.

In der beiliegenden Tabelle I ist für Spinngut vom gleichen Gesamttiter 343 000 dtex für verschiedene Bandtemperaturen und Streckgrade das Schrumpfverhalten wiedergegeben. Die Herstellung der Hochschrumpffasern entsprach ansonsten den Angaben von Beispiel 1.

Wie man der Tabelle entnehmen kann, wird nur bei Streckgraden bis zu 350 % und Bandtemperaturen bis 100 °C ein Faserkochschrumpf über 35 % erzielt. Bei sehr niedrigen Bandtemperaturen, z.B. bei 60 °C wird das Spinngut nur kalt verdehnt. Es kommt häufig zu Aufläufern und Abrissen im Streckbereich. In allen Fällen wird wiederum eine Dichte von Größer als 1,165 g/cm³ vor und nach dem Kochen gefunden.

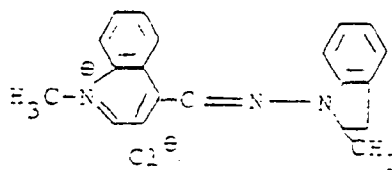
Tabelle I

Nr.	Bandtemp. °C	Streckegrad	faserkoch- schrumpf %	Titer dtex	Festig- keit cN/dtex	Dehnung	Bemerkung
1	60	1 : 2,5	-	-	-	-	Abrisse
2	70	1 : 2,5	40,3	5,1	1,5	95	
3	80	1 : 2,5	47,4	5,0	1,7	82	
4	90	1 : 2,5	40,7	4,9	1,8	71	
5	100	1 : 2,5	36,6	5,0	1,8	68	
6 *	110	1 : 2,5	31,1	5,0	1,8	67	
7	80	1 : 3,0	42,9	4,5	2,1	60	
8	90	1 : 3,0	38,3	4,4	2,2	54	
9	100	1 : 3,0	35,9	4,4	2,2	51	
10	90	1 : 3,5	35,7	3,8	2,3	50	
11	100	1 : 3,5	35,1	3,8	2,4	48	
12 *	110	1 : 3,5	29,2	3,7	2,4	44	
13 *	100	1 : 3,6	30,1	3,6	2,5	41	

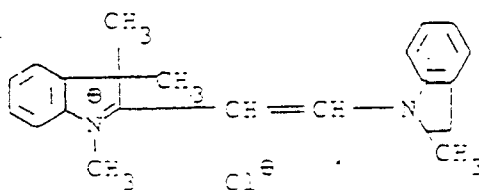
* nicht erfindungs gemäß

Beispiel 2

Eine Suspension gemäß Beispiel 1 wird im Spinnkessel mit 1,18 Gew.-%, bezogen auf Feststoff, des roten Farbstoffes der Formel :



und 0,11 Gew.-%, bezogen auf Feststoff, des gelben Farbstoffes der Formel :



zur Erzielung eines karminroten Farbtönen versetzt und dann, wie im Beispiel 1 beschrieben, erhitzt, in eine Spinnlösung überführt und zu karminroten Hochschrumpffasern versponnen und nachbehandelt. Die Hochschrumpffasern haben einen Einzelfaserendtitel von 5,1 dtex. Der Faserkochschrumpfung betrug 44,8 %. Die Dichte der karminroten Hochschrumpffasern vor dem Kochen liegt bei 1,172 g/cm³ und nach dem Kochen bei 1,166 g/cm³. Die Faserfestigkeit beträgt 1,7 cN/dtex und die Faserdehnung 66 %. Die Fasern ließen sich auf einer Hochleistungskarde mit 110 m/min verarbeiten.

Beispiel 3

Eine Suspension gemäß Beispiel 1 wurde mit 0,04 Gew.-% Ruß bezogen auf Feststoff, 0,02 Gew.-% Pigmentrot und 0,09 Gew.-% Pigmentgelb zur Erzielung eines beigen Farbtönen versetzt und, wie in Beispiel 1 beschrieben, erhitzt, in einer Spinnlösung überführt und nachbehandelt. Verstreckt wurde jedoch 1 : 3,5-fach bei einer Bandtemperatur von 100 °C. Die beigefarbenen Hochschrumpffasern vom Einzelendtitel 3,8 dtex besitzen eine Kochschrumpfung von 35,3 %. Die Faserfestigkeit liegt bei 2,3 cN/dtex und die Dehnung bei 50 %. Die Dichte beträgt 1,172 g/cm³ vor dem Kochen und 1,165 g/cm³ nach dem Kochen. Die Fasern ließen sich auf der Hochleistungskarde mit 100 m/min verarbeiten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochschrumpffähigen Fäden und Fasern aus Acrylnitrilcopolymerisate mit mindestens 40 Gew.-% Acrylnitrileinheiten durch Verspinnen einer Spinnlösung des Copolymerisate in einen Spinn-schacht, Verdampfen mindestens eines Teils des Spinnlösungsmittels im Spinn-schacht, Präparieren, Verstrecken bei Verstrecktemperaturen von 65 bis 100 °C und Verstreckverhältnissen bis maximal 1:3,5, Kräuseln und gegebenenfalls Schneiden in kontinuierlicher Arbeitsweise, wobei
 - a) eine Spinnlösung versponnen wird, deren Viskosität bei 100°C 10-60 Kugelfallsekunden (4,37-26,22 Pa·s) beträgt,
 - b) die Verdampfung des Lösungsmittels im Spinn-schacht so gesteuert wird, daß der Lösungsmittelgehalt der Fäden beim Verlassen des Spinn-schachtes maximal 10 Gew.-%, bezogen auf Faserfeststoffgehalt, beträgt, der Spinnverzug des Verfahrens größer als 2 ist,
 - c) die Fäden 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 Faserfeststoffgehalt verleiht,
 - d) die Fäden vor und während dem Verstrecken mit keiner weiteren Extraktionsflüssigkeit für das Spinnlösungsmittel in Kontakt treten und im Verfahren kein Waschprozeß erfolgt und ein Trocknungsprozeß entfällt, und
 - e) man die Verstreckung mit Kabeln von mindestens 100 000 dtex ausführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Spinnlösung eine Viskosität von 15-50 Kugelfallsekunden (6,56-21,85 Pa·s) bei 100°C aufweist, der Lösungsmittelgehalt der Fäden beim Verlassen des Spinn-schachtes maximal 5 Gew.-%, bezogen auf Faserfeststoffgehalt, und das Verstreckverhältnis 1:2 bis 1:3,5 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Spinnlösungsherstellung in den kontinuierlichen Prozeß eingebunden wird.
4. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Spinnlösung durch Lösungspolymerisation im verwendeten Spinnlösungsmittel hergestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man der Spinnlösung lösliche Farbstoffe oder Pigmente zusetzt und Spinngefärbte Fäden und Fasern erzeugt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man auf das Spinngut vor der Verstreckung, in noch heißem Zustand, innerhalb oder unmittelbar hinter dem Spinn schacht, eine Präparation von 50-90°C aufbringt.

Claims

1. A process for the production of highly shrinkable filaments and fibres of acrylonitrile copolymers containing at least 40% by weight acrylonitrile units by spinning a spinning solution of the copolymer in a spinning tube, evaporating at least part of the spinning solvent in the spinning tube, finishing, stretching at stretching temperatures of 65 to 100°C and in stretching ratios of at most 1:3.5, crimping and optionally cutting in a continuous sequence,
 - a) a spinning solution having a viscosity at 100°C of 10 to 60 falling ball seconds (4.37 - 26.22 Pa·s) being spun,
 - b) evaporation of the solvent in the spinning tube being controlled in such a way that the solvent content of the filaments on leaving the spinning tube is at most 10% by weight, based on fibre solids, and the spinning draft of the process being greater than 2,
 - c) the filaments being provided before stretching with a finish which contains a lubricant and an anti-static agent and which imparts a moisture content of at most 10% by weight, based on fibre solids, to the filaments,
 - d) the filaments coming into contact with no other extraction liquid for the spinning solvent before or during stretching and the process involving no washing or drying and
 - e) stretching being carried out with tows of at least 100,000 dtex.
2. A process as claimed in claim 1, in which the spinning solution has a viscosity of 15 to 50 falling ball seconds (6.56 - 21.85 Pa·s) at 100°C, the solvent content of the filaments on leaving the spinning tube is at most 5% by weight, based on fibre solids, and the stretching ratio is 1:2 to 1:3.5.
3. A process as claimed in claim 1, in which the preparation of the spinning solution is incorporated in the continuous process.
4. A process as claimed in claim 5, in which the spinning solution is prepared by solution polymerization in the spinning solvent used.
5. A process as claimed in claim 1, in which soluble dyes or pigments are added to the spinning solution and spundyed filaments or fibres are produced.
6. A process as claimed in claim 1, in which a finish at 50 to 90°C is applied to the spun material while it is still hot either inside or immediately behind the spinning tube.

Revendications

1. Procédé de production de fils et fibres à haut pouvoir de contraction, à partir de copolymères d'acrylonitrile contenant au moins 40 % en poids de motifs acrylonitrile, par filage d'une solution à filer du copolymère dans une cuve de filature, évaporation d'au moins une partie du solvant de la solution à filer dans la cuve de filature, préparation, étirage à des températures de 65 à 100°C et dans des rapports d'étirage atteignant au maximum 1:3,5, frilage et, le cas échéant, coupage selon un mode de travail continu, dans lequel
 - a) on file une solution dont la viscosité à 100°C, mesurée par la chute d'une bille, s'élève à 10-60 secondes (4,37-26,22 Pa.s),
 - b) l'évaporation du solvant dans la cuve de filature est dirigée de façon telle que la teneur en solvant des fils à la sortie du puits de filature s'élève au maximum à 10 % en poids par rapport à la teneur en fibres sur base solide, l'étirage au filage du procédé est supérieur à 2,
 - c) les fils avant l'étirage sont pourvus d'une préparation qui contient un lubrifiant et un agent antistatique et qui confère aux fils une teneur en humidité de 10 % en poids au maximum, par rapport à la teneur en fibres sur base solide,

d) les fils, avant et pendant l'étirage, ne passent au contact d'aucun autre liquide d'extraction du solvant de filature et aucun processus de lavage n'est mis en oeuvre dans le procédé et une opération de séchage est omise, et

e) on exécute l'étirage avec des câbles d'au moins 100 000 dtex.

5

2. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel la solution à filer a une viscosité à 100°C, mesurée d'après la chute de bille, de 15 à 50 secondes (6,56-21,85 Pa.s), la teneur en solvant des fils à leur sortie de la cuve de filage est au maximum égale à 5 % en poids, par rapport à la teneur en fibres sur base solide et le rapport d'étirage a une valeur de 1:2 à 1:3,5.

10

3. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel la préparation de la solution à filer est intégrée à l'opération continue.

4. Procédé suivant la revendication 5, dans lequel la solution à filer est produite par polymérisation en solution dans le solvant utilisé.

15

5. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel on ajoute à la solution à filer des colorants ou des pigments solubles et on produit des fils et des fibres colorés au filage.

20

6. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel on applique sur la matière à filer avant l'étirage, à l'état encore chaud, à l'intérieur ou juste en arrière de la cuve de filature, une préparation à 50-90°C.

25

30

35

40

45

50

55