



⑫ **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :
14.10.92 Patentblatt 92/42

⑤① Int. Cl.⁵ : **D01F 6/18, D01D 5/04,
D02G 1/16**

②① Anmeldenummer : **84102121.5**

②② Anmeldetag : **29.02.84**

⑤④ **Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyacrylnitrilfäden und -fasern.**

③⑩ Priorität : **11.03.83 DE 3308657**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
26.09.84 Patentblatt 84/39

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
25.01.89 Patentblatt 89/04

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Entscheidung über den Einspruch :
14.10.92 Patentblatt 92/42

⑥④ Benannte Vertragsstaaten :
DE FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
**EP-A- 0 098 477
EP-A- 0 098 485
DE-A- 1 494 553
DE-A- 1 760 004
DE-A- 2 060 941
DE-A- 2 359 882
DE-A- 2 950 014
DE-B- 1 435 653
DE-B- 2 052 008
FR-A- 83 329
FR-A- 1 198 455**

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
**FR-A- 1 289 491
GB-A- 1 043 236
US-A- 2 811 409
US-A- 3 037 369**

**Béla von Falkai, Synthesefasern, Verlag Chemie, 1981, S. 129,205,206,212
Derwent Referat 39208X/21 der japanischen
Patentveröffentlichung JP 76 012 735
Winnacker/Küchler, Chemische Technologie, 1982, Bd. 6, S. 665**

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

⑦② Erfinder : **Bueb, Michael, Dr.
Meisenweg 9
W-4047 Dormagen (DE)
Erfinder : Paulini, Dieter, Dipl.-Ing.
Im Mühlenend 46
W-4047 Dormagen (DE)
Erfinder : Muschelknautz, Edgar, Dr.
Carl-Rumpff-Strasse 33
W-5090 Leverkusen (DE)
Erfinder : Wagner, Wolfram, Dr.
Zeisigstrasse 9
W-4047 Dormagen (DE)
Erfinder : Gröschel, Herbert, Dr.
Liebermannstrasse 3
W-4047 Dormagen (DE)**

EP 0 119 521 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyacrylnitrilfäden und -fasern, bei dem das Spinngut nach der Methode des Trockenspinnens hergestellt wird.

Polyacrylnitrilfäden werden hergestellt, indem man das Polymerisat in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Dimethylformamid löst und die spinnfähige Lösung durch eine Spinn Düse preßt. Erfolgt die Verfestigung der Fäden in einer meist wäßrigen Flüssigkeit ("Fällmittel") durch Koagulation, so spricht man vom Naßspinnverfahren, erfolgt die Verfestigung der Fäden durch Verdampfen des Lösungsmittels in einem Heißluftspinn schacht, so spricht man vom Trockenspinnverfahren.

Nach dem Spinnen müssen die Fäden einer Nachbehandlung unterzogen werden, um die gewünschten physikalischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften zu bekommen. Unter Nachbehandlung versteht man die typischen Verfahrensschritte Waschen (Lösungsmittel extraktion), Strecken, Kräuseln, Präparieren, Dämpfen, Trocknen und Schneiden.

Im Falle des Naßspinnverfahrens hat man zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit frühzeitig die kontinuierliche Arbeitsweise verwirklicht, bei der das Spinnen und Nachbehandeln ohne Unterbrechung vorgenommen werden. Dies ist wegen der relativ niedrigen Spinn geschwindigkeiten von 5 bis 20 m/min leicht möglich, da die für die Nachbehandlungsprozesse notwendigen Verweilzeiten durch entsprechende Bandlängen in den Apparaten ohne Schwierigkeiten realisiert werden können. Völlig anders ist die Situation beim Trockenspinnen. Wegen der relativ hohen Spinnabzugsgeschwindigkeiten von 150 bis 400 m/min, die erforderlich sind, um bei weitaus geringeren Düsenlochzahlen als im Naßspinnprozeß mit dem Naßspinnverfahren konkurrieren zu können, und der um den Faktor 10 kleineren Einlaufgeschwindigkeit in die Nachbehandlung (15 - 40 m/min) wird der Nachbehandlungsprozeß vom Spinnprozeß getrennt. Dazu wird das Spinnband nach Verlassen der Spinnmaschine in einer Spinnkanne abgelegt und aus vielen solcher Spinnkannen einer Nachbehandlungsstraße zugeführt. Eine solche Unterbrechung zwischen Spinn- und Nachbehandlungsprozeß besitzt große Nachteile, beispielsweise hohe Fertigungskosten, größere Abfallmengen, Emissionen von Lösungsmitteln aus den Spinnkannen, Schwankungen in der Produktqualität.

Dennoch war es bisher nicht möglich, diese Unterbrechung zu vermeiden. So schreibt beispielsweise R. Wiedermann in Chemiefasern/Textilindustrie, Juni 1981, S. 481 - 484, daß beim Trockenspinnverfahren die Spinnbänder "einer Spinnkannenfülleinrichtung bei Geschwindigkeiten zwischen 300 und 600 m/min zugeführt werden. Das Spinnband kann in

diesem Geschwindigkeitsbereich nicht verstreckt und nachbehandelt werden, da ein wesentlicher Faktor für das Auswaschen des Restlösungsmittels die Verweilzeit ist". Aus diesem Grund sind Acrylfaser-Trockenspinnprozesse diskontinuierlich. Auch im Fachbuch von b. von Falkai: Synthesefasern, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield beach Florida, basel 1981, steht auf Seite 205: "beim Naßspinnverfahren laufen die Spinnfäden unmittelbar in die Nachbehandlung. beim Trockenspinnen werden die in Spinnkannen abgelegten Spinnfäden zu Bändern von 40 - 100 g/m zusammengefaßt und zu mehreren Bändern auf einer Nachbehandlungsstraße nachbehandelt".

Zwar sind auch schon kontinuierliche Verfahren, die Trockenspinnen und Nachbehandeln ohne Unterbrechung enthalten, vorgeschlagen worden, so in der US-A-2 811409, jedoch beschränken sich diese Verfahren auf die Herstellung von sogenannten "Acrylseiden", d.h. Polyacrylnitrilfilamentgarnen mit sehr niedrigen Bandgewichten. Die dort gemachten technischen Lehren unterscheiden sich vom erfindungsgemäßen Verfahren und lassen sich auch nicht auf dieses übertragen.

Ein Verfahren zur kontinuierlichen Naßbehandlung, insbesondere Waschen von Fadenscharen mit Geschwindigkeiten bis zu 150 m/min ist aus DE-A-1 760 004 bekannt geworden, wobei zu Beginn der Naßbehandlung kurzzeitig Waschflotte quer zur Lauf richtung der Fadenscharen durch die Fadenscharen geleitet und anschließend zum Entfernen der in den Fasern befindlichen auswaschbaren Substanzen diese längere Zeit in einer behandlungsflüssigkeit verweilen. Zwischen den einzelnen Flüssigkeitsbehandlungen wird durch Abquetschen entwässert. Der Transport der Fadenscharen erfolgt über Rollen. Die zu diesem Verfahren erforderlichen Vorrichtungen sind aufwendig und lassen Geschwindigkeiten über 150 m/min nicht zu.

Aus DE-A-2 359 882 ist ein Verfahren zum Färben trockengesponnener Acrylnitrilpolymer-Fäden, die noch Spinnlösungsmittel enthalten bekannt, wobei die Fäden gewaschen, abgequetscht, in einem Färbebad ohne Verstreckung gefärbt und dann verstreckt werden, während sie noch in Kontakt mit der flüssigen Farbstoffmischung sind, woran sich eine übliche Trocknung anschließt. Das Verfahren, das sich kontinuierlich an das Spinnen anschließen läßt, läßt nur maximale Geschwindigkeiten unter 100 m/min zu.

In der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-2 950 014 ist ein Verfahren zum Waschen von Spinnband in Anschluß an den Spinnvorgang (z.B. Trockenspinnen) von Chemiefasern beschrieben in dem das gefaltete Spinnband auf einer Transportvorrichtung im Gegenstrom gewaschen und anschließend in Spinnkammern abgelegt wird. Als Transportvorrichtung wird dort beispielsweise eine Schwingrinne erwähnt. Ferner wird die Möglichkeit dargelegt das

Spinnband einer kontinuierlichen Nachbehandlung zuzuführen, konkrete Hinweise, wie das Verfahren in einen kontinuierlichen Trockenspinn-Prozeß eingebunden werden kann, finden sich dort nicht.

Die Schrift DE B 1 435 653 erwähnt ein Verfahren zur Stauchkräuselung thermoplastischer Fäden (Polyamid, Polyester, Polypropylen-Fäden). Es werden dort jedoch nur thermoplastische Fäden geiger Titer und geringer Produktionsmengen beschrieben.

In US 3 037 369 ist eine Apparatur zur Nachbehandlung von kontinuierlich laufenden Kabeln aus versackten PAN Filamenten beschrieben. Hierbei werden die Kabel in dem Apparat mit Wasserdampf im Überdruck behandelt und anschließend durch ein flüssiges Kühlmittel unter Abkühlung auf eine Temperatur $< 50^{\circ}\text{C}$ gezogen. Die Apparatur und ein entsprechendes Behandlungs-Verfahren sind jedoch nicht brauchbar, wenn man mit hohen Bandgeschwindigkeiten und hohen Bandgewichten $\geq 10 \text{ g/m}$ arbeiten will.

Die D AS 2 052 008 beschreibt eine Vorrichtung zum Trocknen von Kabeln aus Synthesefasern, in der in Falten gelegte Kabel aus endlosen Fasern auf einem Endlossiebband über Siebtrommeln, die das Siebband berühren, getrocknet werden.

In der Schrift GB 1 043 236 ist eine Vorrichtung zur Dampfbehandlung von dünnen Kunstfaserfilamenten beschrieben mit dampfbeheizten Außenwänden und sehr engem Verhältnis von Rohr- zu Produktdurchmessern, die zur Versackung der Filamente auf bis zu 10 Fache Länge sollen. Die Filamente werden jedoch bei niedrigen Streckgeschwindigkeiten behandelt und treten kalt in die Vorrichtung ein. Die Art und Dimensionierung der Apparatur ist im Hinblick auf das angestrebte vollkontinuierliche Verfahren nicht anwendbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyacrylnitrilfäden und -fasern bereitzustellen, bei dem das Spinngut nach der Methode des Trockenspinnens hergestellt und ohne Unterbrechung der Nachbehandlung zugeführt wird. Dabei war Voraussetzung, daß sowohl die Spinnabzugsgeschwindigkeit am Spinn-schacht mit etwa 150 m/min , als auch ein bestimmtes Bandgewicht in der Nachbehandlungsstufe von etwa 10 g/m nicht unterschritten werden, um nicht die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens in Frage zu stellen.

Es wurde nun gefunden, daß sich ein solches Verfahren, das gegenüber den bisher bekannten Trockenspinnverfahren niedrigere Fertigungskosten ausweist, geringere Abfallmengen entstehen läßt, die Emission von Lösungsmittel erheblich erniedrigt und zu Produkten mit gleichmäßigerer Qualität führt, realisieren läßt, wenn man die einzelnen Schritte der Nachbehandlung in bestimmter Weise aufeinander folgen läßt und zu ihrer Durchführung bestimmte Vorrichtungen einsetzt. Es sind zwar aus den bisher be-

kannten diskontinuierlichen Verfahren im wesentlichen die gleichen Nachbehandlungsschritte bekannt, und den in dem erfindungsgemäßen Verfahren benutzten Vorrichtungen ähnliche Vorrichtungen sind in anderem Zusammenhang, beispielsweise für niedrigere Geschwindigkeiten oder geringere Bandgewichte bereits benutzt worden, dennoch muß es als überraschend gelten, daß das nachfolgend beschriebene erfindungsgemäße Verfahren die vorstehend geschilderte Aufgabe lösen kann, weil gerade im Hinblick auf das Bekanntsein der einzelnen Verfahrensschritte, ihres zeitlich aufeinanderfolgenden Ablaufes und der benutzten Vorrichtungen die Fachwelt (siehe die auf Seite 3 zitierten Literaturstellen) der Auffassung war, daß ein aus Trockenspinnen und Nachbehandlung bestehendes Verfahren zur Herstellung von Polyacrylnitrilfasern ohne Unterbrechung zwischen diesen beiden Verfahrensteilbereichen in wirtschaftlichem Umfang ausgeschlossen sei.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylnitrilfäden und -fasern durch Verspinnen der Spinnlösung in einem Heißluftspinn-schacht, bei dem das trocken gesponnene Spinnband mit einer Geschwindigkeit von 150 bis 400 m/min abgezogen und ohne Unterbrechung des Verfahrensablaufes in die weiteren Nachbehandlungsstufen mit einem Bandgewicht von 10 bis 100 g/m eingeführt wird, wobei

a) der Waschprozeß nach dem Gegenstromprinzip durchgeführt wird und das gefaltete Spinnband in 10 bis 30 Stufen mit Wasser von 60 bis 95°C gewaschen wird und als Transportvorrichtung für das Spinnband im Waschverfahren eine Schwingrinne verwendet wird,

b) das wieder glattgezogene Faserband in zwei Stufen bzw. Streckfeldern verstreckt wird, wobei in der ersten Stufe das Faserband im Verhältnis $1:1.1$ bis $1:2$ verstreckt und gleichzeitig durch ein 1 bis 3 m langes Dampfrohr, in das Wasserdampf von 100°C bis 120°C eingeleitet wird, erwärmt wird und in einer zweiten Verstreckungsstufe in einem zweiten, 3 bis 7 m langen Dampfrohr bei Sattedampftemperaturen von 100 bis 120°C einer Hauptverstreckung im Verhältnis $1:2$ bis $1:6$ unterworfen wird und das verstreckte Band die zweite Verstreckungsstufe mit einer Auslaufgeschwindigkeit von 500 bis 2000 m/min verläßt und

c) mit gleicher Einlaufgeschwindigkeit der Kräuselung in einer aerodynamischen Kräuselvorrichtung mit Wasserdampf von 5 bis 16 bar Druck und Temperaturen bis 210°C unterzogen wird, wobei die Faserbandgeschwindigkeit um den Faktor 10 bis 20 verringert wird und das gekräuselte Faserband die Kräuselvorrichtung mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 200 m/min verläßt,

d) eine etwa 5 bis 20 gew.-%ige Öl-in-Wasser Präparation in Mengen von 0.2 bis 0.6% Öl, be-

zogen auf Faserfeststoff, kontinuierlich während der Kräuselung auf das Faserband aufgetragen wird,

e) das Faserband zum Dämpfen in gefalteter Form spannungslos auf einer Schwingrinne durch einen Dämpfapparat in einer Verweilzeit von 0.1 bis 2 Minuten transportiert und dabei mit Wasserdampf von 100 bis 120°C behandelt wird und

f) das Faserband mit ca 30 bis 60 Gew.-% Wasser mit Hilfe einer Changiervorrichtung in gefaltetem Zustand auf einen Bandtrockner abgelegt wird, auf der Transportunterlage mit Geschwindigkeiten von 0.1 bis 3m/min und Verweilzeiten von 2 bis 10 Minuten den Trockner durchwandert und mit Luft von 60 bis 180°C getrocknet, anschließend mit kalter Luft auf Temperaturen unter 50°C gekühlt und vor dem Verlassen des Bandtrockners durch schnelles Abziehen mit 500 bis 1500 m/min der Faserbandkuchen wieder aufgelöst wird und gegebenenfalls einer Schneidevorrichtung zugeführt wird.

Die geschnittenen Fasern können aus der Schneidevorrichtung kontinuierlich in einer pneumatischen Förderleitung zur Ballenpresse gefördert und darin zu fertig verpackten Faserballen gepreßt werden.

Vorzugsweise wird der Waschprozeß so durchgeführt, daß in jeder Stufe Waschflüssigkeit auf das gefaltete Spinnband aufgebraust wird, die zum größten Teil innerhalb der Stufe durch das Spinnband und durch die Bandtransportvorrichtung sickert und die sodann unterhalb der Transportvorrichtung in einer Vorlage aufgefangen und in vielfacher Wiederholung erneut unter Bebrausung auf das Band in der gleichen Stufe zurückgeführt wird. Ein geeigneter Waschapparat ist in DE-A-2 950 014 beschrieben.

Die Verstreckung wird mehrstufig mit Gesamtstreckverhältnissen von 1 : 2 bis 1 : 5 durchgeführt. Die Verstreckung erfolgt in mit Dampf beschickten Rohren. Die Präparation wird in der Kräuseldüse vorgenommen, wobei die aerodynamische Kräuselvorrückung ein mit Wasserdampf betriebener Injektor ist. Die Kräuseldüse ist vorzugsweise als Ringspaltinjektordüse aus Einlaufteil, Mischstrecke, Diffusor und Stangenkäfig ausgestaltet.

Die Schwingrinne, auf der anschließend an die Kräuselung diese fixiert und der Schrumpf entfernt wird, ist bevorzugt mit der Kräuseldüse so zu einem Vorrichtungsteil zusammengefaßt, daß der aus dem Stangenkäfig der Kräuseldüse entweichende Kräuseldampf zum Dämpfen im Dämpfungsschritt verwendet werden kann.

Der Trockner ist vorzugsweise in mehrere Kammern unterteilt, die auf unterschiedliche Temperaturen, meist in Fadenlaufrichtung abnehmende Temperaturen, gebracht werden können. Die letzte Kammer wird als Kühlzone mit Luft von Raumtemperatur be-

schickt.

Die Schwingrinnen werden vorzugsweise mit Unwuchtantrieb oder elektromagnetischer Erregung betrieben. Die Schwingrinne der Waschstufe weist vorzugsweise Böden aus Lochblechen, Siebgeweben oder geschlitzten Blechen mit 10 bis 50 % freier Querschnittsfläche auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die bevorzugte Kräuseldüse sind in den Zeichnungen dargestellt und werden im folgenden näher beschrieben. Es zeigen

Fig. 1 eine schematische Darstellung des Gesamtverfahrens und eine Möglichkeit seiner apparativen Ausgestaltung

Fig. 2 eine schematische Darstellung der bevorzugten Kräuseldüse.

Aus einer Spinnlösung aus Polyacrylnitril und Lösungsmittel (z. B. Dimethylformamid) mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 40 % werden nach dem Trockenspinnverfahren in den Spinnschläuchten einer Trockenspinnmaschine (1) Faserbänder hergestellt.

Die Faserbänder werden zu einem Spinnband (2) mit einem Bandgewicht von 10 - 100 g/m zusammengefaßt und vom Abzugswerk (3) mit einer Spinnengeschwindigkeit von 150 - 400 m/min abgezogen. Nach dem Trockenspinnen besitzen die Fasern noch einen Anteil von ca. 5 - 20 % Lösungsmittel (z. B. Dimethylformamid). Die Lösungsmittelextraktion wird in einem Waschapparat (6) durchgeführt, in welchem das Befaltete Spinnband im Gegenstromverfahren in 10 - 30 Stufen mit heißem Wasser von 60 - 95°C gewaschen wird.

Das Ankoppeln der kontinuierlichen Nachbehandlungsanlage an eine laufende Spinnmaschine kann schwierig sein, weil es sehr schnell erfolgen muß und erfordert eine spezielle Technologie. Das Spinnband wird zunächst über das Abzugswerk (3) abgezogen und in eine Verlustspinnkanne abgelegt. Zum Zeitpunkt des Ankoppelns der kontinuierlichen Nachbehandlung wird das Spinnband schlagartig pneumatisch mit Hilfe eines druckluftbetriebenen Injektors durch ein Anlegerohr (4) zum Lieferwerk (5) des Waschapparates (6) gefördert und in das Lieferwerk eingelegt. Das Spinnband wird anschließend in einer changierenden Ablegevorrichtung in Form eines Rohres schlangenförmig auf die Transportfläche des Waschapparates abgelegt. In der Ablegevorrichtung sitzt eine mit Waschwasser betriebene Ringdüse, um das Faserband mit Wasser zu beaufschlagen, um das Faserband sicher vom Lieferwerk (5) abzu ziehen und um eine kompakte, gestauchte Form des Faserbandes auf der Transportfläche des Waschapparates zu erzielen. Das gefaltete Spinnband wird auf einem Lochblech mit seitlichen Begrenzungswänden mit 1 - 4 m/min transportiert, wobei das Lochblech Bestandteil eines Schwingrinnentroges ist. Aus dem Verhältnis von Zuliefergeschwindigkeit des Faserbandes in den Waschapparat zu Fördergeschwindigkeit

keit des Faserbandkuchens im Waschapparat ergibt sich ein Faltungsfaktor von ca. 50 - 150. Die Bebrauung des Faserbandkuchens innerhalb jeder Stufe ist so schonend durchzuführen, daß jegliches Aufschwimmen der Fasern und jegliche Bildung von Wirrlagen und Verfilzungen unterbleibt. Dies wird ermöglicht durch möglichst dicht über dem Faserbandkuchen angebrachte Brausekästen, aus deren Bohrungen das Wasser nur durch Wirkung der Schwerkraft fließt und mit Geschwindigkeit unter 1 m/s auf den Faserbandkuchen auftrifft. Der notwendige Frischwassereinsatz beträgt 0,7 - 2 kg Wasser pro 1 kg Fasern. Die Verweilzeit des Faserbandes im Waschapparat beträgt 2 - 6 min. Vor Verlassen des Waschapparates wird das Faserband wieder glatt gezogen und anschließend mechanisch durch eine Abquetschung (7) auf einen Wassergehalt von 30 - 50 % entwässert. Der Gehalt an Lösungsmittel im Faserband nach Verlassen der Wäscher beträgt ca. 1 - 2 %.

Die Einlaufgeschwindigkeit in die Verstreckung muß so geregelt werden, daß der Auflösungspunkt des Faserbandkuchens im Waschapparat immer an der gleichen Stelle liegt. Die meßtechnische Erfassung des Auflösungspunktes kann mit Hilfe von Lichtschranken oder einer induktiven Meßsonde erfolgen.

Eine besondere Schwierigkeit ergibt sich dann, wenn im Streckwerk sogenannte Aufläufer auftreten und die Verstreckung kurzzeitig unterbrochen werden muß. Da die Spinnmaschine und der Waschapparat weiterlaufen, wandert der Faserbandkuchen in der Wäsche weiter bis zum Ende des Apparates. Damit dies während einer kurzen Störungszeit von ca. 1 min ungestört möglich ist, ist es zweckmäßig, am Ende des Waschapparates eine Pufferstrecke von 1 - 4 m Länge vorzusehen.

Die Verstreckung des Faserbandes erfolgt in heißem Dampf in zwei Stufen bzw. Streckfeldern. Zwischen den vom Faserband umschlungenen Antriebswalzen (8) und (9) wird das Faserband in der ersten Stufe im Verhältnis 1 : 1,1 bis 1 : 2 verstreckt und gleichzeitig dadurch erwärmt, daß es durch ein 1 - 3 m langes Dampfrohr oder einen Dampfkanal (11) geführt wird, in welchen Wasserdampf von 100 - 130°C eingespeist wird. Zwischen den Antriebswalzen (9) und (10) erfolgt die Hauptverstreckung im Verhältnis 1 : 2 bis 1 : 6 in einem 3 bis 7 m langem Dampfrohr oder Dampfkanal (12), in welchen Wasserdampf von 100 bis 130°C eingespeist wird. Die Auslaufgeschwindigkeit an den Antriebswalzen (10) beträgt je nach Spinngeschwindigkeit und eingestelltem Streckverhältnis zwischen 500 - 2000 m/min.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß lösungsmittelarmes Polyacrylfaserband mit hohen Geschwindigkeiten verstreckt werden kann, wenn die Verstreckung in der erfindungsgemäßen Art in zwei Stufen in Wasserdampf von mindestens 100°C durchgeführt wird. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird in einem Dampfrohr verstreckt, in wel-

chem ein Überdruck mit Hilfe von Drucksperrern am Eintritt und Austritt erzeugt wird von 0,1 - 2 bar, so daß bei Sattdampftemperaturen bis zu 130°C verstreckt werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform der Verstreckung wird das Einfädeln des Faserbandes in das Dampfrohr mit Hilfe von integrierten Injektoren pneumatisch durchgeführt. Das verstreckte Faserband in dann mit der gleichen Geschwindigkeit in einer Dampfdufenkräusel (13) gekräuselt. Eine solche aerodynamische Kräuselvorrückung besteht im Prinzip aus einem mit Heißdampf (5 - 16 bar und bis zu 210°C) betriebenen Injektor, durch dessen Wirkung einerseits das Faserband fortlaufend in die Düse eingesaugt und andererseits das Faserband in der Düse gestaucht bzw. gekräuselt wird. Durch das Stauchen und Kräuseln verringert sich die Faserbandgeschwindigkeit um den Faktor 10 - 20, so daß das gestauchte und gekräuselte Faserband die Kräuselvorrückung mit einer Geschwindigkeit von 50 - 200 m/min verläßt.

Gegenüber einer mechanischen Stauchkräuselmachine erzeugt eine aerodynamische Kräuseldüse eine um den Faktor 3 - 9 kleinere Stauchkraft. Es hat sich allerdings überraschenderweise gezeigt, daß auch eine geringe Stauchkraft völlig ausreichend zur Erzielung einer hinreichend intensiven Kräuselung ist, wenn das Faserband in Anwesenheit von Wasserdampf von 150 - 200°C gekräuselt wird.

Bei der Dimensionierung der Kräuseldüse ist darauf zu achten, daß das Verhältnis

$$\frac{\text{Düsenquerschnittsfläche}}{\text{Faserbandquerschnittsfläche}} = \frac{A_D}{A_B}$$

zwischen 5 und 50 liegen sollte, um eine ausreichende Kräuselintensität zu erzielen. Die Bandquerschnittsfläche kann dabei nach der Beziehung

$$A_B = \frac{M}{L \cdot p}$$

ermittelt werden, wobei M die Bandmasse in [kg], L die Bandlänge in [m] und p die Dichte der Fasern in [kg/m³] bedeuten. Man erhält eine im wesentlichen dreidimensionale Kräuselung.

Üblicherweise müssen Faserbänder mit einer Präparation benetzt werden, um gewünschte Haft- und Gleitreibungseigenschaften der Fasern zu erzielen und um elektrostatische Aufladungen zu vermeiden. Eine solche Präparation kann beim erfindungsgemäßen Verfahren kontinuierlich auf das Faserband aufgetragen werden. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die kontinuierliche Zudosierung einer wäßrigen Präparation unmittelbar in der Kräuseldüse (13) erfolgen kann, weil durch die Wirkung der Dampfströmung die Präparation sich gleichmäßig über alle Fasern verteilt.

Die Präparation ist eine etwa 5 bis 20 Gew.-%ige Öl-in-Wasser-Emulsion, die in einer Menge von 0,2 bis 0,6 Gew.-% Öl, bezogen auf Faserfeststoff, aufgetragen wird. Die geeigneten Öle sind dem Fach-

mann bekannt.

Der gekräuselte und gefaltete Faserbandkuchen wird dann auf einer Schwingrinne spannungslos unter Einwirkung von Wasserdampf von 100 - 120°C mit einer Verweilzeit von 0,1 bis 2 Minuten durch einen Dämpfapparat (14) transportiert.

Nach den Verfahrensteilschritten Waschen, Strecken, Kräuseln, Präparieren und Dämpfen hat das Faserband noch einen Wassergehalt von 30 - 60 %. Dieses Wasser muß durch einen thermischen Trocknungsprozeß entfernt werden. Dazu wird das gekräuselte Faserband in gefaltetem Zustand mit Hilfe einer Changiervorrichtung gleichmäßig auf einen Bandtrockner (15) abgelegt und durchwandert auf der Transportunterlage mit Geschwindigkeiten von 0,1 - 3 m/min und Verweilzeiten von 2 - 10 min den Trockner. Die Trocknung erfolgt mit Hilfe von warmer Luft von 60 - 180°C je nach gewünschten Trocknungsbedingungen. Vor dem Schneiden muß das Faserband auf Temperaturen unter 50°C gekühlt werden, damit die Kräuselung durch die Schneidebeanspruchung nicht verlorengeht. Ein Teil des Trockners wird daher als Kühlzone (16) ausgestaltet. Dort wird das Faserband mit kalter Luft beaufschlagt. Vor dem Verlassen des Trockners wird der Faserbandkuchen wieder aufgelöst durch schnelles Abziehen des Faserbandes mit Geschwindigkeiten von 500 - 1500 m/min. Mit dieser Geschwindigkeit wird das Faserband dann gegebenenfalls in einer Schneide (17) zu Stapelfasern von 30 bis 150 mm geschnitten. Die Faserflocken werden in einer pneumatischen Förderleitung (18) zur Ballenpresse (19) gefördert und darin zu fertig verpackten Faserballen (20) gepreßt.

Die Geschwindigkeit der Schneidemaschine (17) muß so geregelt werden, daß sich der Faserbandkuchen am Ende des Trockners immer an der gleichen Stelle auflöst.

Andernfalls würde sich der Trockner bei zu großer Schneidegeschwindigkeit entleeren oder bei zu geringer Schneidegeschwindigkeit überfüllen. Eine solche Regelung läßt sich mit Hilfe von Lichtschranken realisieren.

Die in Fig. 2 gezeigte Kräuseldüse (13) besteht aus einem Einlaufteil (21), der Mischstrecke (25), dem Diffusor (26) und dem Stangenkäfig (27). Das Spinnband (28) wird durch das Mundstück (30) eingesaugt. Ein heißes Gas (29) wird durch die Zuleitung (22) und den Ringspalt (23) zugeführt, erwärmt und fördert das Spinnband. Die beiden Bohrungen (24) dienen der Zuführung der Präparation.

Der Einlaufteil der Düse ist vorzugsweise 50 bis 100 mm lang und hat einen Durchmesser von 8 bis 15 mm. Die Spaltweite des Ringspaltes beträgt insbesondere 0,2 bis 0,6 mm. An der engsten Stelle erreicht das einströmende Heißgas Geschwindigkeiten von 450 bis 500 m/sec. bei einer Temperatur von 100 bis 150° C. Der Winkel zwischen eintretendem Heißgas und Faserband beträgt weniger als 20°.

Der nachfolgende Mischteil hat eine Länge von 100 bis 200 mm mit einem Durchmesser von 9 bis 16 mm. Das Faserband wird durch die Gasgeschwindigkeit von 150 bis 200 m/sec. durch die Düse transportiert.

Im Diffusor öffnet sich das Faserband, das dann im Stangenkäfig gebremst und gekräuselt wird.

Der Stangenkäfig hat einen Durchmesser von 20 bis 30 mm und eine Länge von 100 bis 200 mm und besteht aus etwa 20 bis 50 konzentrisch angeordneten Stahlstäben von 0,5 bis 2 mm Dicke, die gleich oder unterschiedlich lang sein können. Das Heißgas entweicht seitlich durch die Stangen.

Es hat sich gezeigt, daß eine ohne Unterbrechung an den Spinnprozeß angeschlossene kontinuierliche Nachbehandlung von trockengesponnenen Acrylfasern erst durch die erfindungsgemäße Reihenfolge der Verfahrensteilschritte und durch die erfindungsgemäße apparative Ausgestaltung der einzelnen Verfahrensteilschritte möglich wurde.

Beispiel:

Polyacrylnitril mit der Zusammensetzung 93,6 Gew.-% Acrylnitril, 5,7 Gew.-% Acrylsäuremethylester und 0,7 Gew.-% Methallylsulfonat und dem K-Wert 81 wurde als 30 gew.-%-ige Lösung in Dimethylformamid (DMF) nach dem Trockenspinnverfahren versponnen. Die Abzugsgeschwindigkeit am Spinn-schacht betrug 240 m/min. Der Einzelfasertiter betrug 10 dtex und das gesamte unverstreckte Bandgewicht des Spinnbandes 20 g/m. Nach Verlassen der Spinnmaschine besaßen die Fäden noch einen DMF-Gehalt von 17 Gew.-%. Das Spinnband wurde im gefalteten Zustand in einem Waschapparat mit 20 Waschstufen gewaschen, der als transportierende Unterlage eine Schwingrinne besitzt. Die Verweilzeit des Spinnbandes in der Wäsche betrug ca. 3 Minuten, die Waschwassertemperatur ca. 90°C, die eingesetzte Frischwassermenge 1 kg Wasser/kg Fäden. Das Spinnband verließ den Waschapparat mit einem DMF-Gehalt von 1 % und einer Geschwindigkeit von 200 m/min. Das Spinnband wurde im Anschluß an die Wäsche in zwei Stufen in Dampfrohren mit 100° C heißem Sattdampf verstreckt. Das Streckverhältnis der ersten Stufe betrug 1 : 1,3, das Streckverhältnis der zweiten Stufe 1 : 2,85 und die Auslaufgeschwindigkeit ca. 1000 m/min. Nach dem Strecken wurde das Faserband mit einer Dampfdüse mit 9 bar Satt-dampf gekräuselt. Die Kräuseldüse entsprach Fig. 2, wobei das Einlaufmundstück einen Durchmesser von 9 mm, die Mischstrecke einen Durchmesser von 12,5 mm und der Ringspalte eine lichte Weite von 0,39 mm bei einer Gesamtfläche des Ringspaltes von 15,2 mm² aufwiesen. Durch die beiden Bohrungen (24) wurde über zwei Zahnradschöpfen eine 10 gew.-%-ige Öl-in-Wasser-Emulsion als Präparation in einer solchen Menge zugegeben daß 0,45 Gew.-% Öl, bezo-

gen auf Faserfeststoff aufgetragen wurden.

Die Gesamtlänge der Kräuseldüse betrug 500 mm. Der Stangenkäfig bestand aus 30 Stangen mit Durchmesser 1 mm. Am Ringspalt betrug die Dampftemperatur 121°C, die Dampfgeschwindigkeit 480 m/sec.

Nach dem Kräuseln wurde der Kräuselkuchen in einem Dämpfapparat mit dem aus dem Stangenkäfig der Kräuseldüse austretenden Dampf gedämpft. Die Verweilzeit betrug 15 sec. in einer Dampf-atmosphäre von ca. 100°C. Nach Verlassen des Dämpfers besaß das Faserband noch ca. 40 % Wasser und einen Kochschrumpf von 2 %. Zum Trocknen wurde das gekräuselte und gefaltete Faserband auf einem Bandtrockner mit 4 Trockenkammern abgelegt, der mit einer Geschwindigkeit von 0,8 m/min. lief. Die Lufttemperatur betrug in den ersten drei Trockenkammern 150°C in der vierten Kammer 20°C. Die Verweilzeit im Trockner betrug 3 Minuten. Nach Verlassen des Trockners hatte das Faserband nur noch einen Wassergehalt von 1 % und eine Temperatur von 30°C. Das Faserband wurde mit 620 m/min abgezogen. auf einer Rotorschneide zu Stapelfasern von 60 mm Länge geschnitten und anschließend in der Ballenpresse zu fertigen Ballen verpackt. Die so hergestellten Polyacrylnitril Stapelfasern ließen sich auf der Karde mit einer Kardengeschwindigkeit von 120 m/min verarbeiten. Die Einzelfasern hatten einen Titer von 3,3 dtex, eine Reißfestigkeit von 24 cN/tex. eine Reißdehnung von 30 %, einen Restlösungsmittelgehalt von 0,1 % und wiesen keine Vakuolen auf. Die Einkräuselung betrug 11,2 %, die Kräuselbeständigkeit 74,6 %.

Diese Werte werden wie folgt bestimmt:

Der gekräuselte Faden wird an einem Ende aufgehängt und mit einem Gewicht von 0,001 cN/dtex belastet. Seine Länge ist l_0 . Die Belastung wird auf 0,1 cN/dtex erhöht. Seine Länge ist jetzt l_1 . Die Belastung wird wieder auf 0,001 cN/dtex erniedrigt. Seine Länge ist nun l_2 .

Die Einkräuselung (EK) ergibt sich zu $\frac{l_1 - l_0}{l_1}$

Die Restkräuselung (RK) ergibt sich zu $\frac{l_1 - l_2}{l_1}$

Die Kräuselbeständigkeit folgt aus $\frac{RK}{EK} \cdot 100$

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyacrylnitrilfäden und -fasern durch Verspinnen der Spinnlösung in einem Heißluftspinn-schacht, bei dem das trocken-gesponnene Spinnband mit einer Geschwindigkeit von 150 bis 400 m/min abgezogen und ohne Unterbrechung des Verfahrens-ablau-

fes in die weiteren Nachbehandlungsstufen mit einem Bandgewicht von 10 bis 100 g/m einge-führt wird, wobei

- a) der Waschprozeß nach dem Gegenstromprinzip durchgeführt wird und das gefaltete Spinnband in 10 bis 30 Stufen mit Wasser von 60 bis 95°C gewaschen wird und als Transportvorrichtung für das Spinnband im Waschverfahren eine Schwingrinne verwendet wird,
- b) das wieder glattgezogene Faserband in zwei Stufen bzw. Streckfeldern verstreckt wird, wobei in der ersten Stufe das Faserband im Verhältnis 1: 1,1 bis 1: 2 verstreckt und gleichzeitig durch ein 1 bis 3 m langes Dampf-rohr, in das Wasserdampf von 100°C bis 120°C eingeleitet wird, erwärmt wird und in einer zweiten Verstreckungsstufe in einem zweiten, 3 bis 7 m langen Dampfrohr bei Satt-dampftemperaturen von 100 bis 120°C einer Hauptverstreckung im Verhältnis 1:2 bis 1:6 unterworfen wird und das verstreckte Band die zweite Verstreckungsstufe mit einer Aus-laufgeschwindigkeit von 500 bis 2000 m/min verläßt und
- c) mit gleicher Einlaufgeschwindigkeit der Kräuselung in einer aerodynamischen Kräusel-vorrichtung mit Wasserdampf von 5 bis 16 bar Druck und Temperaturen bis 210°C unter-zogen wird, wobei die Faserbandgeschwin-digkeit um den Faktor 10 bis 20 verringert wird und das gekräuselte Faserband die Kräusel-vorrichtung mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 200 m/min verläßt,
- d) eine etwa 5 bis 20 gew.-%ige Öl-in-Wasser Präparation in Mengen von 0,2 bis 0,6 % Öl, bezogen auf Faserfeststoff, kontinuierlich während der Kräuselung auf das Faserband aufgetragen wird,
- e) das Faserband zum Dämpfen in gefalteter Form spannungslos auf einer Schwingrinne durch einen Dämpfapparat in einer Verweil-zeit von 0,1 bis 2 Minuten transportiert und dabei mit Wasserdampf von 100 bis 120°C be-handelt wird und
- f) das Faserband mit ca 30 bis 60 Gew.-% Wasser mit Hilfe einer Changivorrichtung in gefaltetem Zustand auf einen Bandtrockner abgelegt wird, auf der Transportunterlage mit Geschwindigkeiten von 0,1 bis 3m/min und Verweilzeiten von 2 bis 10 Minuten den Trock-ner durchwandert und mit Luft von 60 bis 180°C getrocknet, anschließend mit kalter Luft auf Temperaturen unter 50°C gekühlt und vor dem Verlassen des Bandtrockners durch schnelles Abziehen mit 500 bis 1500 m/min der Faserbandkuchen wieder aufgelöst wird und gegebenenfalls einer Schneidevorrich-tung zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, daß der Waschprozeß a) mit 0,7 bis 2 kg heißem Wasser pro kg Fasern so durchgeführt wird, daß in jeder Stufe Waschflüssigkeit aus das gefaltete Spinnband aufgebraust wird, die zum größten Teil innerhalb der Stufe durch das Spinnband und die Transporteinrichtung sickert und die sodann unterhalb der Transportvorrichtung in einer Vorlage wiederaufgefangen und in vielfacher Wiederholung erneut unter Bebrausung auf das Band in der gleichen Stufe zurückgeführt wird, und die Verweilzeit des Faserbandes im Waschapparat 2 bis 6 Minuten beträgt. 5 10
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstreckung mit Gesamtstreckverhältnissen von 1:2 bis 1:5 durchgeführt wird. 15
4. Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, daß mit Wasserdampf gekräuselt und der aus der Kräuselvorrichtung entweichende Dampf für den Dämpfschritt e) verwendet wird. 20
5. Verfahren nach Ansprüchen 1) und 4), dadurch gekennzeichnet, daß der Quotient aus Düsenquerschnittsfläche zu Faserbandquerschnittsfläche zwischen 5 und 50 liegt. 25

Claims

1. Process for producing polyacrylonitrile filaments or fibres by spinning the spinning solution into a hot air spinning cell, the dry-spun tow is taken off at a speed of 150 to 400 m/min and introduced without interruption of the process flow into the further aftertreatment stages at a tow weight of 10 to 100 g/m, wherein 30 35
 - a) the washing process is carried out by the counter-current principle and the folded tow is washed in 10 to 30 stages with water at 60 to 95°C and the transport device used for the tow in the washing process is a vibrating chute, 40
 - b) the resmoothed tow is drawn in two stages or drawing zones wherein, in the first stage, the tow is drawn in a ratio of 1:1.1 to 1:2 and at the same time heated by a steam pipe 1 to 3 m in length into which steam at 100°C to 120°C is introduced and, in a second drawing stage, is subjected in a second steam pipe 3 to 7 m in length at saturated steam temperatures of 100 to 120°C to a main drawing in a ratio of 1:2 to 1:6 and the drawn tow leaves the second drawing stage at an exit speed of 500 to 2000 m/min, and 45 50 55
 - c) at the same entry speed is subjected to crimping in an aerodynamic crimping appara-

tus using steam at 5 to 16 bar pressure and temperatures of up to 210°C, the tow speed being reduced by a factor of 10 to 20 and the crimped tow leaving the crimping apparatus at a speed of 50 to 200 m/min,

d) an approximately 5 to 20% strength by weight oil-in-water spin finish is continuously applied to the tow during the crimping in amounts of 0.2 to 0.6% of oil, based on fibre solids,

e) the tow is, for steaming, transported in folded form without tension on a vibrating chute through a steaming apparatus with a residence time of 0.1 to 2 minutes while being treated with steam at 100 to 120°C, and

f) the tow, containing about 30 to 60% by weight of water, is laid down in the folded state on a belt dryer with the aid of a traversing device, passes on the belt through the dryer at speeds of 0.1 to 3 m/min in the course of residence times of 2 to 10 minutes and is dried with air at 60 to 180°C, and then cooled with cold air to temperatures below 50°C and, before leaving the belt dryer, the tow cake is straightened out again by rapid take-off at 500 to 1500 m/min and optionally delivered to a cutting device.

2. Process according to Claim 1), characterised in that the washing process a) is carried out with 0.7 to 2 kg of hot water per kg of fibres in such a way that in every stage washing liquid is showered onto the folded tow, the bulk of the said liquid then trickles within this stage through the tow and the transport device and is then collected again underneath the transport device in a receiver and is repeatedly returned anew with showering onto the tow in the same stage and the residence time of the tow in the washing apparatus is 2 to 6 minutes. 30
3. Process according to Claim 1, characterised in that drawing is carried out to total draw ratios of 1:2 to 1:5. 35
4. Process according to Claim 1), characterised in that crimping is effected with steam and the steam escaping from the crimping device is used for steaming step e). 40 45 50
5. Process according to Claims 1) and 4), characterised in that the ratio of nozzle cross-section area to tow cross-section area is between 5 and 50. 55

Revendications

1. Procédé de fabrication de fils et de fibres de po-

lyacrylonitrile par filage de la solution de filage dans une colonne à air chaud, suivant lequel la bande filée à sec est prélevée à une vitesse de 150 à 400 m/min et, sans interruption du déroulement du procédé, est introduite dans les autres étages de traitement complémentaire en ayant un poids de 10 à 100 g/m, procédé selon lequel

a) le processus de lavage est exécuté selon le principe à contre-courant et la bande de filage repliée est lavée en 10 à 30 étapes à l'eau à 60-95°C et une gouttière oscillante est utilisée en dispositif de transport de la bande de filage pour le processus de lavage,

b) la bande de fibres, à nouveau tendue à plat, est étirée en deux étapes ou dans deux zones d'étirage et, à la première étape, la bande de fibres est étirée dans un rapport de 1 : 1,1 à 1 : 2 et simultanément échauffée dans un tube à vapeur de 1 à 3 m de longueur, dans lequel de la vapeur d'eau de 100°C à 120°C est introduite, puis elle est soumise à une seconde étape à un étirage principal dans le rapport de 1 : 2 à 1 : 6 dans un second tube à vapeur de 3 à 7 m de longueur à des températures de vapeur saturée de 100 à 120°C et la bande étirée quitte la seconde étape d'étirage à une vitesse de sortie de 500 à 2000 m/min et

c) elle est soumise avec la même vitesse d'entrée au crêpage dans un dispositif aérodynamique de crêpage à la vapeur d'eau ayant une pression de 5 à 16 bars et des températures atteignant 210°C, la vitesse de la bande de fibres étant réduite d'un facteur de 10 à 20 et la bande de fibres crêpée quittant le dispositif de crêpage à une vitesse de 50 à 200 m/min, d) une préparation à environ 5 à 20 % en poids d'huile dans l'eau est déposée en continu pendant le crêpage sur la bande de fibres en quantités de 0,2 à 0,6 % d'huile par rapport à la matière solide des fibres,

e) la bande de fibres est transportée pour la vaporisation sous forme repliée, sans tension, sur une goulotte vibrante, dans un appareil de vaporisation dans lequel elle demeure pendant 0,1 à 2 minutes pour être traitée à la vapeur d'eau à 100-120°C et

f) la bande de fibres ayant une teneur d'environ 30 à 60 % en poids d'eau est déposée à l'aide d'un dispositif de va-et-vient à l'état replié sur un séchoir à ruban, elle passe par le séchoir sur le substrat de transport à des vitesses de 0,1 à 3 m/min en y demeurant pendant 2 à 10 minutes et elle est séchée à l'air à 60-180°C, puis elle est refroidie à l'air froid à des températures inférieures à 50°C puis, avant de quitter le séchoir à ruban, elle est à nouveau détachée par prélèvement rapide du

gâteau formé de la bande de fibres à raison de 500 à 1500 m/min et éventuellement dirigée sur un dispositif de coupe.

- 5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le processus de lavage a) est exécuté avec 0,7 à 2 kg d'eau chaude par kg de fibres de telle manière qu'à chaque étape, le liquide de lavage arrose la bande de filage repliée et s'écoule en majeure partie au cours de l'étape à travers la bande de filage et le dispositif de transport pour ensuite être recueilli sous le dispositif de transport dans un récipient et être recyclé à la même étape à plusieurs reprises afin d'arroser la bande et la bande de fibres séjourne pendant 2 à 6 minutes dans l'appareil de lavage.
- 10
- 15
- 20 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étirage est exécuté avec un rapport global d'étirage de 1 : 2 à 1 : 5.
- 25 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le crêpage est effectué à la vapeur d'eau et la vapeur s'échappant du dispositif de crêpage est utilisée pour l'étape de vaporisation e).
- 30 5. Procédé selon les revendications 1 et 4, caractérisé en ce que le quotient de la surface de la section de la filière à la surface de la section de la bande de fibres est compris entre 5 et 50.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

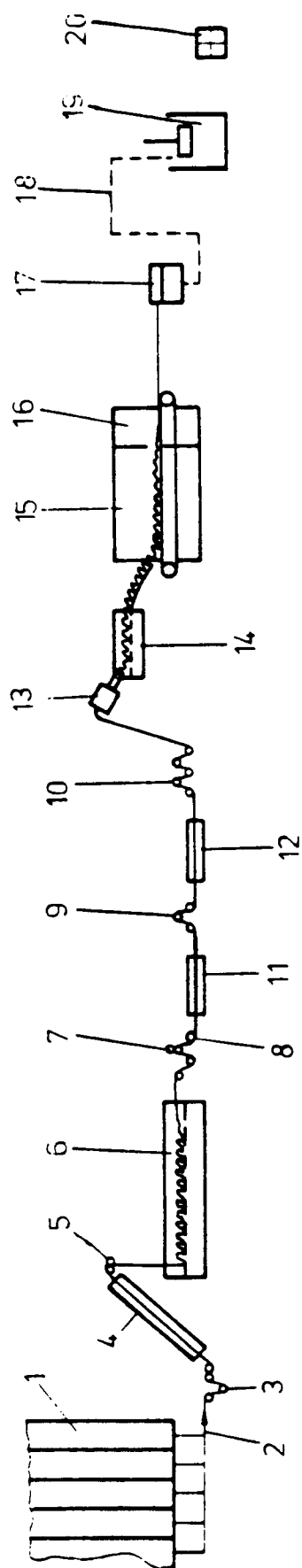


FIG.1

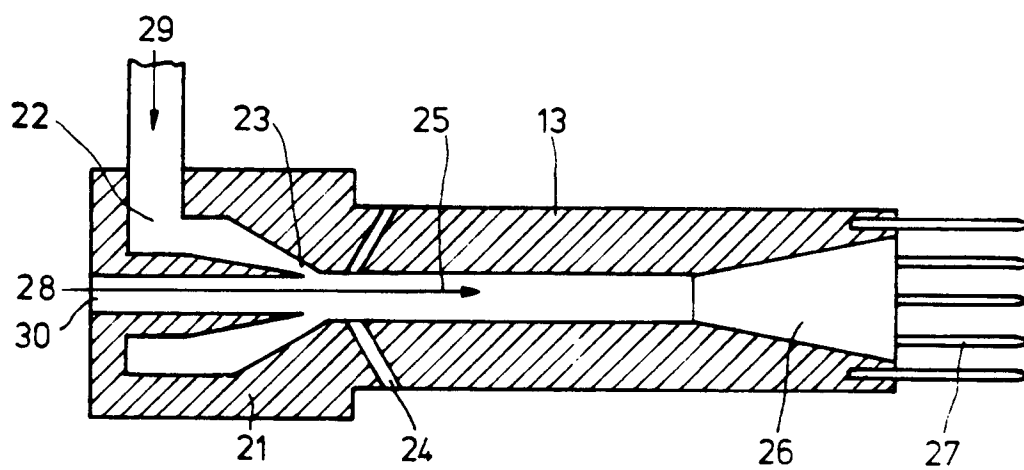


FIG. 2