

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 305 808
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **88113343.3**

(51) Int. Cl.⁴: **D01D 5/16 , D01D 10/00 ,
D01D 11/04**

(22) Anmeldetag: **17.08.88**

(30) Priorität: **31.08.87 DE 3729062**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.03.89 Patentblatt 89/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: **Bruckner, Werner, Dr.**
Fuchstanzstrasse 6
D-6239 Kriftel(DE)
Erfinder: **Klein, Peter, Dr.**
Fasanenweg 13
D-6200 Wiesbaden(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung präparationsfreier verestreckter Fasern.**

(57) Verfahren zur Herstellung präparationsfreier Chemiefasern durch Schmelzspinnen von Hochpolymeren mit einer Glasübergangstemperatur von über 100 °C und anschließendes Verestrecken der Filamente mittels Vorwärmgaletten und bei einem vorgegebenen Verestreckverhältnis, wobei die Filamente vor dem Verestrecken nicht präpariert, sondern mit einer Flüssigkeit beaufschlagt werdend, die während des Streckvorgangs rückstandsfrei verdampfen kann und die Temperatur der Vorwärmgalette mindestens 40 °C höher gewählt wird, als bei der üblichen Fahrweise mit Präparation.

EP 0 305 808 A2

Verfahren zur Herstellung präparationsfreier verreckter Fasern.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung präparationsfreier Chemiefasern aus Hochpolymeren, mit Glasübergangstemperaturen von über 100° C, durch Schmelzspinnen und nachfolgende Verreckung über beheizte Galetten.

Eine unerläßliche Verfahrensmaßnahme bei der herkömmlichen Herstellung von Chemiefasern und eine Voraussetzung für die meisten Weiterverarbeitungsoperationen, wie z.B. die Herstellung von Filamentgarnen Spinnfasern und Spinnfasergarnen, ist das Aufbringen einer geeigneten Präparation auf die Oberfläche der ersponnenen Filamente. Diese Präparation hat sehr vielfältige und sich zum Teil geradezu widersprechende Aufgaben im Herstellungs- und Verarbeitungsprozeß zu erfüllen und die Fachwelt hat viel Mühe aufgewendet, um Zubereitungen zu finden, die alle diese Aufgaben in optimalem, ausgewogenem Maß erfüllen.

So sollen die Präparationen die Ausbildung elektrostatischer Ladungen auf den Filamenten verhindern, die Reibung der Filamente an den Fadenführungsorganen und auch die Faden/Fadenreibung herabsetzen, gleichzeitig aber eine für den Fadenschluß ausreichende Filamenthaftung gewährleisten, die aber z.B. bei der Herstellung von Spinnfasern (Stapelfasern), keinesfalls die Öffnung der Filamentpaketchen verhindern darf, und sie muß last not least einen einwandfreien Streckvorgang gewährleisten.

Üblicherweise werden daher Chemiefasern unmittelbar nach dem Schmelzspinnen und noch vor einer eventuellen Zwischenspulung bzw. der Verreckung, die über beheizte Galetten erfolgt, mit einer Präparation versehen. Die Substanzen und Substanzmischungen, die alle die von Präparationen geforderten Eigenschaften in hohem Maß aufweisen, werden in der Regel entweder als wäßrige Lösungen oder Emulsionen oder wasserfrei auf der Basis von Mineralöl auf die Filamente aufgebracht. Der erste Auftrag erfolgt in der Regel bereits vor oder beim ersten Zusammenführen der ersponnenen Einzelfilamente durch Präparationswalzen oder mit sogenannten Präparationsfadenführungsorganen. Die auf die Filamente aufgetragene Präparation bildet nach dem Verdampfen des Wassers bzw. der flüchtigen Anteile der Mineralölphase im Verlauf des Produktionsprozesses einen auf den Filamenten verbleibenden Überzug, der ihnen die erforderlichen Laufeigenschaften vermittelt.

Eine nicht ausreichende Präparationswirkung führt in aller Regel bereits in der unmittelbar an die Präparationsstufe anschließenden Produktionsstufe, dem Strecken der Filamente, zu Schwierigkeiten. Wird auf einen Präparationsauftrag völlig verzichtet, so ist nach bisher üblichen Verfahren eine Faserproduktion nicht mehr möglich. Nach bisherigen Verfahren hergestellte Chemiefasern weisen daher stets einen Präparationsauftrag an ihrer Oberfläche auf.

Für spezielle Einsatzgebiete werden jedoch entgegen den üblichen textilen und nicht-textilen Verwendungen Chemiefasern ohne Präparationsauftrag gewünscht (Chemiefasern soll hier als Oberbegriff für Filamente, Spinnfasern und Garne verstanden werden). Es ist daher erforderlich, die in bisher üblicher Weise hergestellten Chemiefasern anschließend mit Wasser (und Waschmittelzusätzen) oder mit Lösungsmitteln zu waschen, um sie von dem oberflächlichen Präparationsauftrag wieder zu befreien. Die restlose Entfernung der Präparation von der Faseroberfläche durch eine solche Nachbehandlung ist nicht nur aufwendig, teuer und umweltbelastend, sondern oftmals auch gar nicht vollständig möglich, weil bei den hohen Temperaturen, denen die Chemiefasern bei ihrer Herstellung ausgesetzt sind, Präparationsbestandteile fest mit der Faseroberfläche verbunden oder unlöslich werden können.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet von Chemiefasern, das noch stets zunehmend an Bedeutung gewinnt, ist ihre Verwendung zur Herstellung von faserverstärkten Kunststoffen. Speziell für diesen Einsatz aber werden präparationsfreie Faseroberflächen gefordert.

Auch wenn wegen der Anforderungen bei der Weiterverarbeitung zu Garnen für den Textilsektor präparierte Fasern gewünscht werden, kann es vorteilhaft sein, die Filamente bis hinter die letzte beheizte Galette frei von Präparation zu halten, weil das Entstehen von Präparationsdämpfen und die Ablagerung von Präparationsrückständen auf den beheizten Galetten vermieden wird. In diesem Fall kann die Präparation zwischen der letzten heißen Galette und der Aufspulung aufgebracht werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur Herstellung vollständig präparationsfreier Chemiefasern mit hoher molekularer Orientierung und den gewohnten textiltechnologischen Kennwerten, bei dem die Filamente aus Hochpolymeren mit einer Glasübergangstemperatur von über 100° C durch Schmelzspinnen und anschließendes Verrecken mit vorgegebenem Verreckverhältnis über beheizte Galetten hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Filamente vor dem Verrecken mit einer Flüssigkeit beaufschlagt werden, die während des Streckvorgangs rückstandsfrei verdampfen kann und daß die Temperatur der Vorwärmgalette mindestens 40° C höher gewählt wird als bei der üblichen Fahrweise mit Präparation.

Flüssigkeiten, die während des Steckvorgangs rückstandsfrei verdampfen können, sind solche, die einen Siedepunkt im Bereich von etwa 80 bis 220 °C, vorzugsweise 90 bis 180 °C aufweisen. Soll eine organische Flüssigkeit eingesetzt werden, so wählt man zweckmäßigerweise eine solche, die eine hohe Zündtemperatur hat und sich aus der Abluft leicht und vollständig entfernen und ggf. zurückgewinnen läßt.

5 Beispiele für solche Substanzen sind z.B. aliphatische, OH-Gruppen und/oder Ethergruppen enthaltende Verbindungen mit 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen wie z.B. Alkanole, Glykole, Glykolmonoether oder Diglykolmonoether. Besonders bevorzugt als rückstandsfrei verdampfbare Flüssigkeit ist Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich im Prinzip zur Herstellung von Chemiefasern aus allen bekannten und denkbaren schmelzspinnfähigen Hochpolymeren mit einer Glasübergangstemperatur von > 100 °C.

10 Bekannte schmelzspinnfähige Hochpolymere, die eine Glasübergangstemperatur von über 100 °C (über 373 °K) aufweisen und die somit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu schlichtefreien Chemiefasern versponnen werden können, finden sich in vielen Gruppen von polymeren Substanzen und Kondensationspolymeren, die aus der einschlägigen Literatur (z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 15 Verlag John Wiley & Sons (1986), Bd. 6, S. 707 bis 725; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 3. Auflage, Bd. 18, S. 595 bis 611; Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 4. Auflage, Bd. 11, S. 206/207, 291 ff.) bekannt sind, z.B. in den Gruppen der Polyester und Polyamide mit überwiegend aromatischen Bausteinen, der vollaromatischen Polyether, der aromatischen Polyurethane, der Polyarylsulfide, der Polybenzimidazole, 20 der Polyetherketone, der Polyethersulfone und der Polyetherimide.

Technisch besonders wertvolle Hochpolymere, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu schlichtefreien Chemiefasern verarbeitet werden können, sind solche der Reihe der Polyetherketone, Polyethersulfone und Polyetherimide.

Anhand vorliegender Literatur (z.B. J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, Verlag John Wiley & Sons (1975), Tab. S. III-139 bis III-179) oder durch einfache bekannte analytische Untersuchung können 25 aus den obengenannten Gruppen von schmelzspinnbaren Hochpolymeren, solche ausgewählt werden, deren Glasübergangstemperatur größer als 100 °C ist. In gleicher Weise kann der Fachmann feststellen, ob ein von ihm unter anderen Gesichtspunkten ausgewähltes schmelzspinnbares Hochpolymer eine Glasübergangstemperatur von > 100 °C aufweist und somit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft zu 30 schlichtefreien Chemiefasern verarbeitet werden kann.

Es war überaus überraschend, daß es in technisch so einfacher Weise gelingt, präparationsfreie Chemiefasern ohne Durchführung eines aufwendigen Wasch- und Reinigungsprozesses herzustellen.

Dies geht nicht nur daraus hervor, daß trotz der offensichtlichen wirtschaftlichen Unsinnigkeit, zunächst eine ausgefeilte Präparation auf die Fasern aufzubringen, nach Fertigstellung des Fasermaterials diese 35 Präparation wieder mühsam abzuwaschen und schließlich auch noch das Waschwasser in ökologisch unbedenklicher Weise aufzubereiten, für die Herstellung präparationsfreier Chemiefasern bisher kein einfacherer Weg beschritten wurde, sondern es wird auch deutlich, wenn man den bisherigen Chemiefaser-Herstellungsprozeß betrachtet und seine Reaktion auf Änderungen der Verfahrensbedingungen beobachtet.

Wenn in üblicher Weise präparierte Chemiefasern aus schmelzspinnbaren Hochpolymeren mit Hilfe von 40 Galettenpaaren (oder Einzelgaletten mit Verlegerollen) verstreckt werden sollen, so werden sie normalerweise vor der Verstreckung über ein beheiztes Galettenpaar geführt und daran anschließend über mindestens ein weiteres Galettenpaar, dessen Oberflächengeschwindigkeit um das gewünschte Verstreckverhältnis über der Oberflächengeschwindigkeit des ersten Galettenpaares liegt und das gegebenenfalls beheizt sein kann. Der Fachmann weiß, daß für eine störungsarme Verstreckung die Oberflächentemperatur des ersten 45 Galettenpaares etwa in der Größenordnung der Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymeren eingestellt werden muß und nicht stark von dieser Temperatur nach oben abweichen darf. Die Einstellung wesentlich höherer Oberflächentemperaturen führt dazu, daß der Verstreckvorgang gestört wird, weil das Garn oder einzelne Filamente an der Galettenoberfläche kleben. Auch wird bei einer Oberflächentemperatur, die mehr als etwa 30 °C über der Glasübergangstemperatur des Polymeren liegt, bei gegebenem Verstreckverhältnis 50 nicht mehr eine gleich hohe Orientierung erreicht, wie bei Wahl einer Oberflächentemperatur zwischen T_g und $T_g + 30$ °C.

Die Temperatur der Vorwärmgalette, bei der sich eine einwandfreie Verstreckung präparierter Fasern ergibt, hängt in gewissem Ausmaß noch von den übrigen Verfahrensbedingungen und von maschinellen Gegebenheiten ab. Die Galettentemperatur zur Verstreckung präparierter Fasern wird daher im Einzelfall 55 routinemäßig optimiert.

Wenn man zur Herstellung präparationsfreier Chemiefasern, insbesondere aus Hochpolymeren mit Glasübergangstemperaturen über 100 °C, die üblicherweise verwendete Präparation (entweder auf wäßriger Basis oder wasserfrei auf der Basis von Mineralölen) durch eine Flüssigkeit ersetzt, die bei der Strecktem-

peratur rückstandsfrei verdampfen kann, z.B. durch reines Wasser, so beobachtet man bei unveränderter Einstellung der Streckeinrichtung eine starke Verschlechterung der Laufeigenschaften. Die Streckkraft steigt stark an und beginnt sehr stark zu schwanken und es treten sehr viele Brüche von Einzelfilamenten auf, bzw. das gesamte Garn reißt.

5 Diese Verschlechterung des Laufverhaltens ist auch durch eine mäßige Veränderung der Temperatur der Vorwärmgalette, z.B. um 10 bis 20 ° C nach oben oder unten, nicht zu beheben.

Überraschenderweise hat sich nun aber gezeigt, daß durch eine sehr starke Erhöhung dieser Temperatur, nämlich um 40 bis 70 ° C, über die für das Verstrecken mit Präparation optimale Temperatur hinaus, das Verstreckverhalten wieder so verbessert werden kann, daß kein Unterschied mehr zur Fahrweise mit
10 Präparation besteht.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann die Wahl der optimalen Galettentemperatur aus der Beobachtung des Verstreckvorgangs erfolgen, der über lange Zeiträume störungsfrei verlaufen soll oder durch Messung der Flusenzahlen mit Hilfe handelsüblicher Meßgeräte. Bevorzugt und exakter wird die Galettentemperatur aber so hoch eingestellt, daß die Verstreckspannung bei gleichem Verstreckverhältnis so hoch
15 liegt, wie sie bei einer Verstreckung mit Präparationsauftrag lag.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet also mit geringem Aufwand die Herstellung präparationsfreier Fasern ohne aufwendige Waschprozesse und zeigt einen Weg, die Entstehung unerwünschter Präparationsdämpfe und Ablagerungen beim Verstrecken über beheizte Galetten zu vermeiden.

Die folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Vergleich zum herkömmlichen.
20

Beispiel 1 (Vergleich)

25 Dieses Vergleichsbeispiel beschreibt die Verstreckung von Fäden aus einem aromatischen Polyetherketon, die in üblicher Weise nach dem Spinnen mit einer Präparation versehen wurden: Ein handelsübliches aromatisches Polyetherketon (®Victrex PEEK der Fa. ICI) wurde zu einem Multifilament mit 50 Einzelfilamenten versponnen und unmittelbar nach dem Verspinnen in üblicher Weise mit einer Präparation benetzt, die aus einer Emulsion von 6 Gew.-% Mineralöl und 9 Gew.-% nicht-ionogenen und anionaktiven Emulgatoren in 85 Gew.-% Wasser besteht, derart, daß etwa 1 % (bezogen auf das Fasergewicht) nicht wäßrige
30 Präparationsbestandteile auf dem Spinnfaden vorhanden waren.

Der so präparierte Faden wurde über ein Streckwerk aus 4 Galettenpaaren verstreckt. Die hatten die aus Tabelle 1 ersichtlichen Umfangsgeschwindigkeiten, Temperaturen und Umschlingungszahlen:

35 Tabelle 1

	Geschwindigkeit (m/min)	Temperatur (° C)	Umschlingungen
40 1. Galettenpaar	317,7	25	5
2. "	322,0	160	3
3. "	618,3	25	5
4. "	615,5	25	5

45 Unter diesen Bedingungen war eine einwandfreie Verstreckung möglich. Der verstreckte Faden hatte etwa 27 cN/tex Reißfestigkeit und 40 % Reißdehnung.

50 Beispiel 2 (Vergleich)

Das Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle der dort verwendeten Präparation nur entsalztes Wasser auf die Filamente aufgebracht wurde.

Bei unveränderter Einstellung des Streckwerks traten so viele Fadenbrüche auf, daß eine kontinuierliche Verstreckung nicht möglich war. Auch eine Veränderung der Temperatur des zweiten Galettenpaares von
55 bis zu 20 ° C nach oben oder unten verbesserte den Streckverlauf nicht merklich.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Das Beispiel 2 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß die Temperatur des zweiten Galettenpaares von 160 °C auf 220 °C erhöht wurde. Alle anderen Einstellungen wurden beibehalten.

5 Unter diesen Bedingungen war wieder eine einwandfreie Verstreckung möglich. Der verstreckte Faden hatte 28 cN/tex Reißfestigkeit und 41 % Reißdehnung.

Beispiel 4 (Vergleich)

10

In diesem Vergleichsbeispiel wurde die Maschineneinstellung des Beispiels 3 beibehalten, der Spinnfaden wurde aber wieder mit der in Beispiel 1 beschriebenen Präparation präpariert. Unter diesen Bedingungen war eine kontinuierliche Verstreckung wieder nicht möglich, weil sich der Faden auf dem zweiten Galettenpaar längte, auf der Oberfläche haftete und abriß.

15 In Tabelle 2 sind die wesentlichen Aussagen der Beispiele nochmals zusammengefaßt.

Tabelle 2

20

Beispiel	Präparation	Temperatur d. 2. Galette	Verstreckung
1 (Vergleich)	herkömmlich	160 °C	gut
2 (Vergleich)	Wasser	160 ± 20 °C	unmöglich
3 (Erfindung)	Wasser	220 °C	gut
25 4 (Vergleich)	herkömmlich	220 ± 20 °C	unmöglich

30

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung präparationsfreier Chemiefasern durch Schmelzspinnen von Hochpolymeren mit einer Glasübergangstemperatur von über 100 °C und anschließendes Verstrecken der Filamente mittels Vorwärmgaletten und bei einem vorgegebenen Verstreckverhältnis, dadurch gekennzeichnet, daß die Filamente vor dem Verstrecken mit einer Flüssigkeit beaufschlagt werden, die während des Streckvorgangs rückstandsfrei verdampfen kann und daß die Temperatur der Vorwärmgalette mindestens 40 °C höher gewählt wird, als bei der üblichen Fahrweise mit Präparation.

35

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als rückstandsfrei verdampfende Flüssigkeit eine aliphatische, OH-Gruppen und/oder Ethergruppen enthaltende Verbindung mit 2 bis 8 C-Atomen oder Wasser eingesetzt wird.

40

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als rückstandsfrei verdampfende Flüssigkeit reines Wasser eingesetzt wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Vorwärmgalette mindestens 50 °C über der Glasübergangstemperatur gewählt wird.

45

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Vorwärmgalette so hoch eingestellt wird, daß die Verstreckspannung bei vorgegebenem Verstreckverhältnis derjenigen für präparierte Filamente entspricht.

6. Die nach dem Verfahren des Anspruch 1 hergestellten Chemiefasern.

50

55