

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88113740.0**

51 Int. Cl. 4: **D01F 6/14 , D01D 5/06**

22 Anmeldetag: **24.08.88**

30 Priorität: **31.08.87 NL 8702038**  
**05.08.88 DE 3826621**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.04.89 Patentblatt 89/15**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

71 Anmelder: **Akzo N.V.**  
**Postbus 186 Velperweg 76**  
**NL-6800 LS Arnhem(NL)**

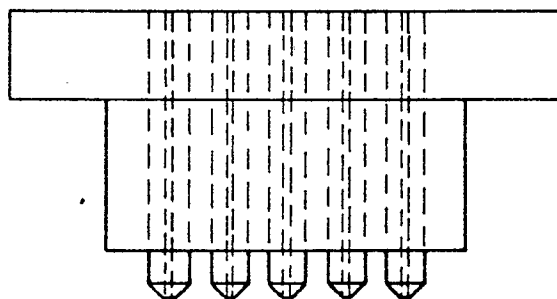
72 Erfinder: **Smook, Jan, Dr.**  
**Willem Pijperlaan 43**  
**NL-6952 DH Dieren(NL)**  
Erfinder: **Vos, Gerardus Johannes Hendricus**  
**Mosterdhof 206**  
**NL-6931 AT Westervoort(NL)**  
Erfinder: **Juijn, Johannes Anthony, Dr.**  
**Zilvermeeuwstraat 10**  
**NL-6883 CE Velp(NL)**  
Erfinder: **van Hees, Theodorus Johannes**  
**Peter van Anrooylaan 20**  
**NL-6952 CW Dieren(NL)**

74 Vertreter: **Fett, Günter**  
**Akzo Patente GmbH Kasinostrasse 19 - 23**  
**D-5600 Wuppertal 1(DE)**

54 **Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol-Garnen.**

57 Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol-Garnen mit einem viskosimetrischen Durchschnittsmolekulargewicht  $\bar{M}_v$  zwischen  $10^5$  und  $4 \cdot 10^5$ . Eine Lösung von Polyvinylalkohol in einem organischen Lösungsmittel (N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Äthylenglykol, Glycerin, 1,3-Propandiol) wird aus einer Spindüse über einen Luftspalt oder einen Spalt mit einem inerten Gas in ein Koagulationsbad versponnen und sodann verstreckt. Kennzeichnend für die Erfindung ist, daß die Länge der Spindüsenkanäle mindestens fünfmal, vorzugsweise 5 - 50 mal so groß ist wie deren Durchmesser und die Konzentration C in Gew.-% der Polymerlösung so gewählt wird, daß  $C \geq 30 - 5 \cdot 10^{-5} \bar{M}_v$  ist. Bevorzugt werden Spindüsen aus Kohlenstoff-Fasern-verstärktem Polyetheretherketon oder Polyphenylensulfid verwendet.

**fig. 2**



Xerox Copy Centre

## Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol-Garnen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol-Garnen mit einem viskosimetrischen Durchschnittsmolekulargewicht  $\bar{M}_v$  zwischen  $10^5$  und  $4 \cdot 10^5$ , bei dem eine Lösung von Polyvinylalkohol in einem organischen Lösungsmittel aus einer Spinn Düse über einen Luftspalt oder einen Spalt mit einem inerten Gas in ein Koagulationsbad versponnen und sodann verstreckt wird. Eine derartige Verfahrensweise ist bereits in der Europäischen Patentanmeldung 146 084 vorgeschlagen worden.

Obwohl gemäß den Beispielen dieser Patentanmeldung starke Garne erhalten werden können, ist es der Anmelderin mit den darin angegebenen Daten nicht gelungen, Garne mit vergleichbaren Eigenschaften herzustellen. Außerdem sind auch die in den Beispielen verwendeten Polyvinylalkohol-Konzentrationen so niedrig, daß das Verfahren bereits dadurch in ökonomischer Hinsicht an Anziehung einbüßt.

Mit der vorliegenden Erfindung wird jetzt eine Arbeitsweise bereitgestellt, womit Garne aus Polyvinylalkohol mit einer hohen Zugfestigkeit und anderen günstigen physikalischen Eigenschaften aus Polymerlösungen mit einer viel höheren Polyvinylalkohol-Konzentration erhalten werden können.

Die Erfindung besteht darin, daß bei einer Arbeitsweise der eingangs erwähnten bekannten Art die Länge der Spinn Düsenkanäle in Richtung des Spinnlösungsfusses mindestens fünfmal so groß ist wie deren Durchmesser und die Konzentration C in Gew.-% der Polymerlösung so gewählt wird, daß  $C \geq 30 - 5 \cdot 10^{-5} \bar{M}_v$  ist.

Die mit dieser Arbeitsweise hergestellten Garne zeigen nicht nur eine hohe Zugfestigkeit, sondern auch eine hohe Wasserbeständigkeit. Die mechanischen Eigenschaften stimmen ferner größtenteils mit den in der vorgenannten Europäischen Patentanmeldung angegebenen Eigenschaften überein, werden jedoch bereits bei niedrigeren Streckverhältnissen, als sie darin genannt werden, erhalten.

Zum Erhalt von Filamenten einer ausreichenden Zugfestigkeit ist es im Rahmen der Erfindung erforderlich, daß Spinn Düsen verwendet werden, bei denen die Länge der Spinn Düsenkanäle mindestens fünfmal so groß ist wie deren Durchmesser. Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß eine Spinn Düse gewählt wird, deren Spinn Düsenkanäle über die gesamte Länge einen konstanten Durchmesser aufweisen. Obwohl im Prinzip stets gute Ergebnisse erhalten werden können, wenn das Länge/Durchmesser-Verhältnis der Spinn Düsenkanäle größer als 5 gewählt wird, wird es aus ökonomischen und technischen Erwägungen bevorzugt, daß das Länge/Durchmesser-Verhältnis der Spinn Düsenkanäle zwischen 5 und 50 beträgt. Hierbei werden die besten Ergebnisse dann erhalten, wenn das Länge/Durchmesser-Verhältnis zwischen 20 und 40 gewählt wird.

In vorteilhafter Weise können die Düsenplatten aus Polyetheretherketon oder Polyphenylensulfid bestehen, die jeweils mit z.B. 30 Gew.-% Kohlenstoff-Fasern verstärkt sind. In solchen Düsenplatten, die von N-Methylpyrrolidon und anderen organischen Lösungsmitteln bei höheren Temperaturen nicht angegriffen werden, lassen sich besonders leicht Düsenkapillaren mit dem beanspruchten großen Längen/Durchmesser-Verhältnis bohren. Das Gel vermag an der Oberfläche solcher Spinn Düsen nicht zu haften, so daß ein besonders gutes Spinnverhalten zu beobachten ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird eine Arbeitsweise bevorzugt, bei der an der Austrittsseite der Spinn Düse die aneinandergrenzenden Spinnmassenströme die Spinn Düsenkanäle in bezug auf die dazwischenliegende Oberfläche der Spinn Düsenplatte auf unterschiedlichem Niveau verlassen. Eine derartige Arbeitsweise kann nur durch eine spezielle Konstruktion der Spinn Düse realisiert werden.

Mögliche Konstruktionen umfassen sowohl eine Ausführungsform, bei der die Spinn Düsenkanäle aus der Oberfläche der Spinn Düsenplatte hervorragen, also Vorsprünge bilden, als auch eine Ausführungsform, bei der die Spinn Düsenenden auf demselben oder nahezu demselben Niveau liegen wie die Oberfläche der Spinn Düsenplatte, mit der Maßgabe, daß um die Spinn Düsenkanalenden herum jeweils eine Ausnehmung vorgesehen ist.

Vorzugsweise sind die Spinn Düsenkanalenden kegelstumpfförmig ausgebildet. Auf diese Weise wird vorgebeugt, daß die Spinnmassenströme nach dem Verlassen der Spinn Düsenkanäle in Kontakt mit der Oberfläche der Spinn Düsenplatte geraten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können verschiedene, vorzugsweise organische Lösungsmittel zum Lösen des Polyvinylalkohols verwendet werden. Gute Resultate stellen sich ein, wenn man als organisches Lösungsmittel einen mehrwertigen Alkohol verwendet. Beispiele für geeignete mehrwertige Alkohole sind Äthylenglykol, Glycerin und/oder 1,3-Propandiol.

Gute Ergebnisse werden ebenso erhalten, wenn man als organisches Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO) nimmt. Das letztgenannte Lösungsmittel ist jedoch giftig und zersetzt sich, wenn es Temperaturen von mehr als  $140^\circ \text{C}$  ausgesetzt wird. Es hat sich gezeigt, daß bei Verwendung von N-Methylpyrrolidon als

Lösungsmittel optimale Resultate erhalten werden können. Dieses Lösungsmittel ist nicht nur viel weniger giftig als Dimethylsulfoxid, sondern führt auch zu besseren Garneigenschaften.

Die Temperatur, bei der die Lösung von Polyvinylalkohol versponnen werden kann, liegt im allgemeinen zwischen 20 und 250 °C und hängt zum Teil von der Art des verwendeten Lösungsmittels oder des Gemisches von Lösungsmitteln ab. Wenn als Lösungsmittel ein mehrwertiger Alkohol benutzt wird, wird die Spinn-  
 5 Spinn-temperatur im allgemeinen zwischen 175 und 190 °C oder höher gewählt. Bei Anwendung von Dimethylsulfoxid beträgt die Spinn-temperatur gewöhnlich nicht mehr als 80 °C, obwohl Temperaturen von 120 bis 150 °C angewendet werden können. Die Temperatur des Koagulationsbades wird gewöhnlich auf Umgebungstemperatur oder niedriger eingestellt.

Die Lösung von Polyvinylalkohol durchläuft nach dem Verlassen der Spinndüse noch einen Luftspalt oder einen Spalt mit einem inerten Gas, bevor sie im Koagulationsbad koaguliert wird. Der Abstand zwischen den Austrittsöffnungen der Spinndüse und dem Koagulationsbad wird im allgemeinen zwischen 2 und 200 mm und vorzugsweise zwischen 3 und 20 mm gewählt. Bei einem kürzeren Abstand als 2 mm wird die Prozeßführung äußerst kompliziert, während bei einem größeren Abstand als 200 mm Fadenbrüche  
 15 auftreten können.

Das Koagulationsbad enthält gewöhnlich einen niederen Alkohol oder ein organisches Lösungsmittel, wie Aceton, Benzol oder Toluol. Auch Gemische mit einem Lösungsmittel für Polyvinylalkohol können angewendet werden. Ebenfalls ist es möglich, eine gesättigte wäßrige Lösung von einem anorganischen Salz zu verwenden. Bevorzugt werden jedoch Aceton oder ein niederer Alkohol, wie Äthanol, Butanol und  
 20 insbesondere Methanol. Nach der Koagulation werden die Filamente aufgewickelt, mit z.B. Methanol extrahiert und getrocknet.

Zum Erhalt eines Garnes mit einer hohen Zugfestigkeit sollte vorzugsweise eine Warmverstretchung durchgeführt werden. Der Streckprozeß kann sowohl in einem als auch in mehreren Verfahrensschritten bei einer Temperatur zwischen der Glasübergangstemperatur und der Zersetzungstemperatur und vorzugswei-  
 25 se zwischen 190 und 250 °C ausgeführt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird eine Verfahrensweise bevorzugt, bei der das Streckverhältnis zwischen 10 und 35 und vorzugsweise zwischen 15 und 30 gewählt wird.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden. Selbstverständlich ist die Erfindung auf diese Ausführungsbeispiele nicht beschränkt.

Bei der Ausführung der Versuche gemäß der Erfindung wurde eine Spinndüse verwendet, deren Konstruktion anhand der Figuren 1 - 3 erläutert wird.

Fig. 1 zeigt in stark vergrößertem Maßstab eine Spinndüse in der Aufsicht.

Fig. 2 zeigt in stark vergrößertem Maßstab die Spinndüse von Figur 1 in Vorderansicht.

Fig. 3 zeigt in stark vergrößertem Maßstab die Spinndüse von Figur 1 von unten.

Die in Figur 1 gezeichneten Spinndüsenkanäle haben einen Durchmesser von 250 µm. Die in Figur 2 mit unterbrochenen Linien angegebenen Spinndüsenkanäle sind 9,5 mm lang. Die Höhe des Kegelstumpfes beträgt 0,5 mm.

Bei der Herstellung eines Polyvinylalkohol-Garnes im technischen Maßstab ist die Spinndüse anstelle der angegebenen sechs mit einer großen Anzahl, zum Beispiel mit 250 Spinndüsenkanälen versehen.

Die mechanischen Eigenschaften der Garne, deren Herstellung in den nachfolgenden Beispielen angegeben wird, werden auf einer Instron-Universalprüfmaschine bei 20 °C und 65% relativer Feuchtigkeit bestimmt. Die Einspannlänge der Filamente war 10 cm und die Ziehgeschwindigkeit 100% pro Minute. Es wurde Gebrauch gemacht von Instron 2712-001 Faserklemmen, die mit Copolyetherester-Klemmflächen von  
 45 1X1 cm<sup>2</sup> versehen waren.

Die Zugfestigkeit bei Bruch  $\tau_b$  wurde aus dem Endpunkt der Zugkraft-Längenänderungskurve bestimmt und wird in cN/tex angegeben;

Der maximale Modul  $E_{\max}$  wurde numerisch aus der Zugkraft-Längenänderungskurve bestimmt und wird in N/tex angegeben;

Die Bruchdehnungswerte  $\epsilon_b$  stellen die Prozente dar, mit der die ursprüngliche Einspannlänge durch den Filamentzug vergrößert wurde.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts wurden Grenzviskositätsmessungen gemäß der Standardmethode JIS 6726 (JAPAN INDUSTRIAL STANDARD: Testing methods for polyvinylalcohol) durchgeführt. Das viskosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht  $\bar{M}_v$  ist danach mit Hilfe der Mark-Houwink-Gleichung:

$$[\eta]_{30^\circ\text{C}} = 4,53 \cdot 10^{-4} \bar{M}_v^{0,64}$$

berechnet worden.

Beispiel 1

Polyvinylalkohol viskosimetrisches Durchschnittsmolekulargewicht  $\bar{M}_v$  des PVA  $\approx 295\,000$ , Verseifungsgrad 99,9%) wurde bei  $140^\circ\text{C}$  drei Stunden lang unter einer Stickstoffatmosphäre in getrocknetem N-Methylpyrrolidon (NMP) aufgelöst bis eine 20 Gew.-%ige PVA-Lösung erhalten wurde. Die so erhaltene Lösung wurde unter Luftausschluß in einen Zylinder eingebracht, der zu einem Mini-Plunger-Spinnapparat gehörte. Dieser Spinnapparat enthielt dieselbe Spindüse, wie sie in den Figuren 1, 2 und 3 wiedergegeben ist (6 Spindüsenkanäle mit einem Durchmesser  $d_p = 300\,\mu\text{m}$  und einer Länge von 1 cm). Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der Spindüsenkanäle betrug deshalb etwa 33. Die Filamente wurden mit einer Geschwindigkeit von 2,6 m/min gesponnen und über einen Luftspalt von ungefähr 2 cm in ein Methanol-Koagulationsbad geführt. Nach dem Koagulationsbad wurde das Garn mit einer Geschwindigkeit von 2,85 m/min aufgewickelt. Danach wurden die Filamente 24 Stunden lang in Methanol extrahiert und danach eine Stunde lang an der Luft getrocknet. Sodann wurde in zwei Verfahrensschritten eine Warmverstretchung durchgeführt. Während der ersten Verstreckung wurden die Filamente über eine heiße Platte von  $205^\circ\text{C}$  mit einer Zufuhrgeschwindigkeit von 14,5 cm/min und einer Aufwickelgeschwindigkeit von 231 cm/min geführt, was einem Streckverhältnis von 15,9 entspricht. In dem hierauf direkt folgenden zweiten Verfahrensschritt wurden die Filamente durch ein mit Stickstoff durchströmtes heißes Rohr, von  $235^\circ\text{C}$  mit einer Aufwickelgeschwindigkeit von 246 cm/min geführt, was einem Gesamtstreckverhältnis von 17,0 entspricht.

Als Ergebnis von 10 Messungen wurde für die so hergestellten Filamente eine Zugfestigkeit von 187 cN/text, ein maximaler Modul von 43,5 N/tex und eine Bruchdehnung von 7,0% ermittelt.

Beispiele 2 bis 6

In diesen Beispielen wird die Wirkung einer Anzahl von Lösungsmitteln bei verschiedenen Spinntemperaturen untersucht. Der verwendete Polyvinylalkohol besaß ein viskosimetrisches Durchschnittsmolekulargewicht  $\bar{M}_v \approx 200.000$ . Die Prüfbedingungen waren denen von Beispiel 1 völlig gleich, mit der Maßgabe, daß die Spindüse nur einen einzigen Spindüsenkanal mit einem Durchmesser von  $200\,\mu\text{m}$  enthielt, was bei der ansonsten gleichen Länge des Spindüsenkanals einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 25 entspricht.

Die Spinntemperatur, das Streckverhältnis  $\lambda$  und die an den Filamenten gemessenen Eigenschaften sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	Lösungsmittel	Spinntemperatur ( $^\circ\text{C}$ )	$\lambda$	$\tau_b(\text{cN/tex})$	$E_{\max}(\text{N/tex})$	$\epsilon_b(\%)$
2	Glykol	175	19	125	44,5	3,7
3	Glycerin	190	20	143	44,5	4,0
4	Propandiol-1,3	190	18	113	35,0	4,1
5	DMSO	80	25	162	43,0	4,8
6	NMP	100	24	144	35,0	4,9

Beispiele 7 bis 10

Der Versuch von Beispiel 5 wurde mit der Maßgabe wiederholt, daß die Spinnkonzentration von 12,5 bis 20 Gew.-% PVA in DMSO variiert wurde. Die Spinntemperatur variierte von  $25$  bis  $55^\circ\text{C}$  und das Streckverhältnis von 19 bis 29.

Die Spinntemperatur, das Streckverhältnis und die an den Filamenten gemessenen Eigenschaften sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Beispiel	Spinnkonz. Gew.-%	T <sub>spinn</sub> (°C)	λ	τ <sub>b</sub> (cN/tex)	E <sub>max</sub> (N/tex)	ε <sub>b</sub> (%)
7	12,5	25	21	131	41,7	4,1
8	15,0	25	22	132	39,5	4,6
9	17,5	55	29	130	42,2	3,7
10	20	55	19	133	39,0	4,3

Beispiele 11 bis 15

Der Versuch aus Beispiel 1 wurde mit einem Polyvinylalkohol eines  $\bar{M}_v \approx 200.000$ , DMSO als Lösungsmittel, einer Spinnengeschwindigkeit von ungefähr 1 bis 2 m/min und einer Strecktemperatur von etwa 225 °C wiederholt.

Die Spinnkonzentration, Spinntemperatur, das Streckverhältnis und die an den erhaltenen Filamenten gemessenen Eigenschaften sind in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Beispiel	Spinnkonz. Gew.-%	T <sub>spinn</sub> (°C)	λ	τ <sub>b</sub> (cN/tex)	E <sub>max</sub> (N/tex)	ε <sub>b</sub> (%)
11	35	140	11,8	90	27,4	5,9
12	30	140	16,2	142	35,7	6,3
13	25	120	17	114	35,2	5,3
14	25	90	15,6	110	29,8	6,2
15	20	50	15,0	105	30,7	5,9

Beispiele 16 bis 19

Der Versuch aus Beispiel 1 wurde mit einem Polyvinylalkohol eines  $\bar{M}_v \approx 200.000$ , einer Spinnengeschwindigkeit von ungefähr 1 bis 2 m/min und einer Strecktemperatur von circa 225 °C wiederholt. Die Spinntemperatur betrug stets 140 °C und das verwendete Lösungsmittel war N-Methylpyrrolidon (NMP).

Die Spinnkonzentration, das Streckverhältnis und die an den erhaltenen Filamenten gemessenen Eigenschaften sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4

Beispiel	Spinn-Konz. Gew.-%	λ	τ <sub>b</sub> (cN/tex)	E <sub>max</sub> (N/tex)	ε <sub>b</sub> (%)
16	25	15,0	130	32,2	6,5
17	25	16,6	140	30,7	7,6
18	25	16,8	140	31,0	7,0
19	23	18,2	152	43,9	4,9

Beispiele 20 bis 25

Der Versuch aus Beispiel 1 wurde mit DMSO bzw. NMP als Lösungsmittel, mit Polyvinylalkohol eines unterschiedlichen Durchschnittsmolekulargewichts, mit unterschiedlichen Spinnkonzentrationen und Streckverhältnissen wiederholt. Das Molekulargewicht des verwendeten Polyvinylalkohols, der Verseifungsgrad des Polyvinylalkohols, das Lösungsmittel, die Spinnkonzentration, das Streckverhältnis, sowie die an den Filamenten gemessenen Eigenschaften sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

10

Beispiel	$\bar{M}_v \times 10^{-5}$	Verseifungsgrad	Lösungsmittel	Spinnkonz. Gew.-%	$\lambda$	$\tau_b$ (cN/tex)	$E_{\max}$ (N/tex)	$\epsilon_b$ (%)
20	2,0	98-99	DMSO	25	16	97	28,6	5,3
21	1,15	99,9	DMSO	25	17	110	28,4	6,1
22	2,1	99,9	DMSO	25	17	107	30,0	5,5
23	2,1	99,9	NMP	25	18,5	129	32,2	6,
24	2,95	99,9	DMSO	20	19	171	41,6	6,1
25	2,95	99,9	NMP	20	17	187	43,5	7,0
Vergleichsbeisp.	0,95	99,5	DMSO	25	17	82	25,6	6,1

Aus den in der obenstehenden Tabelle mitgeteilten Ergebnissen geht deutlich hervor, daß bei einem  $\bar{M}_v < 10^5$  (vgl. Vergleichsbeispiel) die Eigenschaften hinter den Filamenten aus einem Polyvinylalkohol mit einem  $\bar{M}_v > 10^5$  zurückbleiben.

Aus der obenstehenden Tabelle ist auch ersichtlich, daß die besten Ergebnisse dann erhalten werden, wenn der Polyvinylalkohol einen möglichst hohen Verseifungsgrad (vgl. Beispiel 20 mit Beispiel 22) aufweist und wenn man NMP als Lösungsmittel verwendet (vgl. Beispiel 22 mit Beispiel 23; Beispiel 24 mit Beispiel 25).

30

Beispiel 26 (Vergleichsbeispiel)

Der Versuch aus Beispiel 1 wurde mit einem Polyvinylalkohol eines  $\bar{M}_v \approx 200.000$ , DMSO als Lösungsmittel, mit Spinnkonzentrationen zwischen 15 und 30 Gew.-% und Spinntemperaturen zwischen 25 und 150 °C wiederholt, mit der Maßgabe, daß jetzt eine Naßspinnöse mit 30 Spinnösenkanälen verwendet wurde, die ein Länge/Durchmesser-Verhältnis von 1 bei einem Durchmesser von 70 µm aufweisen.

In keinem einzigen Fall konnte eine stabile Spinnösituation geschaffen werden. Fortwährend trat bei einer oder bei mehreren Austrittsöffnungen Tropfenbildung auf.

40

Beispiel 27

Verwendet wurde eine Kolbenspinnmaschine mit einer 6 Loch-Spinnöse. Die Düsenplatte bestand aus mit 30 Gew.-% Kohlenstoff-Faser-verstärktem Polyphenylsulfid. Die 6 Austrittsöffnungen besaßen einen Durchmesser  $d_p = 220 \mu\text{m}$  und eine Länge von 3,5 mm. Zum Verspinnen wurde eine 25 Gew.-%ige Lösung von Polyvinylalkohol in N-Methylpyrrolidon verwendet. Der Polyvinylalkohol besaß ein Molekulargewicht von 210 000.

Die Lösung wurde durch die Kolbenspinnmaschine durch die Düsenplatte gepreßt und gelangte über einen Luftspalt (= 1 cm) in ein Koagulationsbad aus Methanol. Die Filamente wurden mit einer Geschwindigkeit von 3,0 m/Min gesponnen. Nach dem Koagulationsbad wird das Garn mit einer Geschwindigkeit von 3,6 m/Min aufgewickelt. Danach wurde die Spule mit dem Garn 24 h in Methanol extrahiert. Nach der Trocknung an der Luft wurden die Filamente über drei heiße Platten, die jeweils eine Temperatur von 90 °C, 230 °C und 245 °C besaßen, bei einer Zufuhrgeschwindigkeit von 1 mm/sek. mit einem Streckverhältnis von 16 verstreckt. Die verstreckten Filamente besaßen folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit: 135,3 cN/tex  
Bruchdehnung: 6,3 %  
 $E_{\max}$ : 35,1 N/tex

Beispiel 28

Eine 23 Gew.-%ige Polyvinylalkohol-Lösung in N-Methylpyrrolidon mit dem Molekulargewicht 210 000 wurde durch einen Extruder und Spinnpumpe durch eine Düsenplatte aus 30 Gew.-% Kohlenstoff-Faser-  
 5 verstärktem Polyphenylensulfid gepreßt. Die 35 Austrittsöffnungen besaßen einen Durchmesser  $d_p = 270$   $\mu\text{m}$  und eine Länge von 6,5 mm. Die Spinnlösung gelangte über einen Luftspalt (= 1 cm) in ein Koagulationsbad aus Methanol. Die Filamente wurden mit einer Geschwindigkeit von 4 m/Min gesponnen und mit einer Geschwindigkeit von 8 m/Min aufgewickelt. Danach wurde die Spule mit dem Garn 24 h in Methanol extrahiert. Nach der Trocknung an der Luft wurden die Filamente über zwei heiße Platten, die  
 10 jeweils eine Temperatur von 100 °C und 230 °C besaßen, mit einer Zufuhrgeschwindigkeit von 32 cm/Min verstreckt. Das Streckverhältnis über der ersten Platte betrug 7,3, das über der zweiten betrug 1,8. Das Gesamtstreckverhältnis betrug 13,5. Die verstreckten Filamente besaßen die folgenden Eigenschaften:  
 Zugfestigkeit: 127,4 cN/tex  
 Bruchdehnung: 6,2 %  
 15  $E_{\text{max}}$ : 33,1 N/tex

**Ansprüche**

- 20 1. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol-Garnen mit einem viskosimetrischen Durchschnittsmolekulargewicht  $\bar{M}_v$  zwischen  $10^5$  und  $4 \cdot 10^5$ , bei dem eine Lösung von Polyvinylalkohol in einem organischen Lösungsmittel aus einer Spinndüse über einen Luftspalt oder einen Spalt mit einem inerten Gas in ein Koagulationsbad versponnen und sodann verstreckt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge der Spinndüsenkanäle in Richtung des Spinnlösungsflusses mindestens fünfmal so groß ist wie deren Durch-  
 25 messer und die Konzentration C in Gew.-% der Polymerlösung so gewählt wird, daß  $C \geq 30 - 5 \cdot 10^{-5} \bar{M}_v$  ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinndüsenkanäle über die gesamte Länge einen konstanten Durchmesser aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Länge/Durchmesser-Verhältnis der  
 30 Spinndüsenkanäle zwischen 5 und 50 gewählt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Länge/Durchmesser-Verhältnis der Spinndüsenkanäle zwischen 20 und 40 gewählt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Spinndüsen aus Kohlenstoff-Fasern-  
 verstärktem Polyetheretherketon oder Polyphenylensulfid verwendet werden.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an der Austrittsseite der Spinndüse die aneinandergrenzenden Spinnmassenströme die Spinndüsenkanäle in bezug auf die dazwischenliegende Oberfläche der Spinndüsenplatte auf unterschiedlichem Niveau verlassen.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel ein mehrwertiger Alkohol verwendet wird.
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrwertiger Alkohol Äthylenglykol, Glycerin und/oder 1,3-Propandiol verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel Dimethylsulfoxid verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel N-  
 45 Methylpyrrolidon verwendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Streckverhältnis zwischen 10 und 35 gewählt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Streckverhältnis zwischen 15 und  
 50 30 gewählt wird.

fig.1

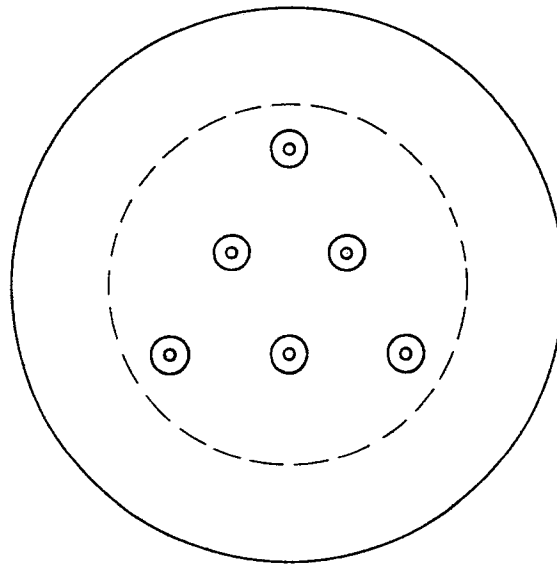


fig.2

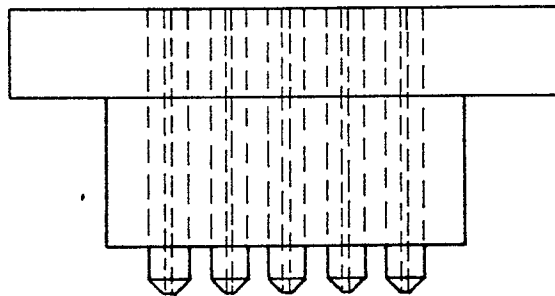
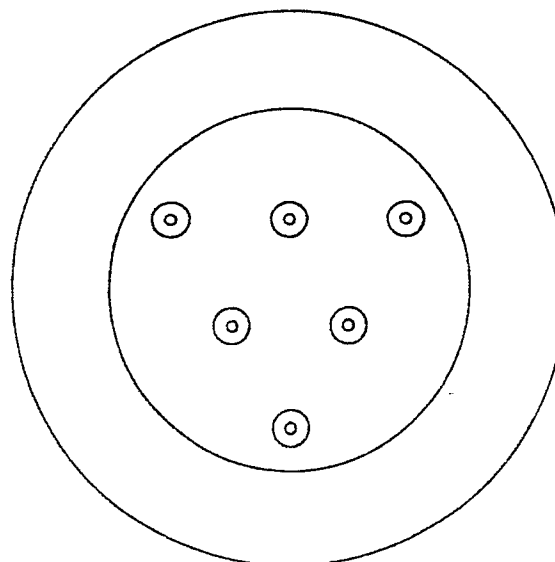


fig.3







Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 3740

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,A	EP-A-0 146 084 (TORAY) * Patentansprüche *	1	D 01 F 6/14 D 01 D 5/06
A	EP-A-0 105 169 (ALLIED CORP.) * Seite 7, Zeilen 34-38; Seite 8, Zeilen 1-2 *	1	
A	GB-A-1 033 627 (FIBERFIL INC.)		
A	DE-B-1 102 340 (BAYER)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			D 01 F D 01 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-12-1988	Prüfer VAN GOETHEM G.A.J.M.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			