



12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91101843.0**

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

22 Anmeldetag: **09.02.91**

30 Priorität: **16.02.90 DE 4004798**

71 Anmelder: **Akzo N.V.**
Postbus 9300 Velperweg 76
NL-6800 SB Arnhem(NL)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.91 Patentblatt 91/34

72 Erfinder: **Ostertag, Karl, Dr.**
Dr. Jordanstrasse 2
W-8765 Erlenbach(DE)
Erfinder: **Ries, Gerhard**
Wilhelm-Hefner-Strasse 1
W-8753 Obernburg(DE)
Erfinder: **Leeb, Alfons**
Böhmesweg 10
W-8751 Kleinwallstadt(DE)

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

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

54 **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Formkörpern.**

57 Verfahren und Vorrichtung zur Formgebung fadenbildender Stoffe, aus einem homogenen isotropen oder anisotropen, ein- oder mehrphasigen flüssigen Mehrstoffsystem, so, daß das flüssige Mehrstoffsystem durch Düsenöffnungen in eine unter Überdruck stehende Flüssigkeit gepreßt wird, daß die Flüssigkeit in Laufrichtung in einem Kanalsystem bewegt wird, das aus Abschnitten mit konstantem und/oder sich leicht verjüngendem Querschnitt gebildet ist, und daß die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit entsprechend erhöht wird.

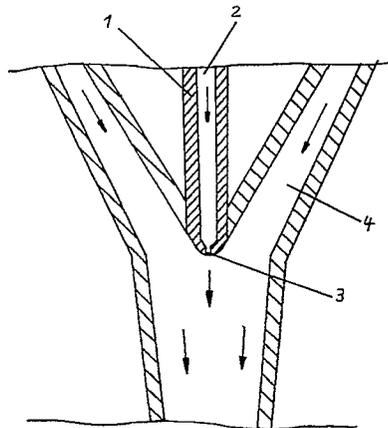


Fig. 1

Die Erfindung betrifft ein verfahren zur Formgebung von Fäden, Hohlfäden, Flachfolien oder Schlauchfolien und dergleichen (Rohre, Platten) aus fadenbildenden Stoffen, aus einem homogenen isotropen oder anisotropen, ein- oder mehrphasigen flüssigen Mehrstoffsystem sowie eine Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens.

5 Ein solches Verfahren ist aus der JP-OS 61-19 805 bekannt. Diese bekannte Schrift lehrt zwar eine Erhöhung der Spinnengeschwindigkeit bei Naßspinnverfahren auf etwa höchstens 1500 m/min, die Qualitätsanforderungen, die an textile Fäden gestellt werden müssen, werden dabei jedoch kaum erfüllt. So beträgt die Trockendehnung bei einer Spinnengeschwindigkeit von 1500 m/min nur 10%.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die Arbeitsgeschwindigkeiten gegenüber den bisher
10 üblichen signifikant zu erhöhen und die Qualität der Produkte wesentlich zu verbessern.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art, bei welchem erfindungsgemäß das flüssige Mehrstoffsystem durch eine oder mehrere Düsenöffnungen in eine unter Überdruck stehende und gegebenenfalls erhitzte und/oder gekühlte Flüssigkeit gepreßt wird, die Flüssigkeit in Laufrichtung in einem Kanalsystem bewegt wird, das aus Abschnitten mit konstantem und/oder sich leicht
15 verjüngendem Querschnitt gebildet ist, und die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit entsprechend erhöht wird.

Bei einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens wird in der Flüssigkeit unterhalb der Düse ein Druck von 2,5 - 250 bar eingestellt und dieser wird im Verlaufe des Kanalsystems verringert.

Vorzugsweise wird der Druck im Verlaufe des Kanalsystems auf den Atmosphärendruck verringert.

20 Eine wellige Ablage der Fäden kann beim erfindungsgemäßen Verfahren auf einfache Weise dadurch erreicht werden, daß am Ende des Kanalsystems ein Diffusor zur Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit angeordnet wird.

Als fadenbildende Stoffe kommen Cellulose, Polyamide, Polyester, Polypropylen, Polyethylen, PVA, und ähnliche Polymere und/oder Copolymere sowie Silikat-, Aluminat oder ähnliche anorganische fadenbildende Stoffe einzeln oder in Mischungen in Frage.
25

Als einphasige Systeme kommen Lösungen der Polymeren für das Naßspinnen in Frage. Mehrphasige geeignete Systeme sind Gele, wie sie beim Gelspinnen eingesetzt werden. Auch Übergänge zwischen einphasigen Lösungen und Gelen können beim erfindungsgemäßen Verfahren berücksichtigt werden, was insbesondere dann von Bedeutung ist, wenn Membrangebilde angestrebt werden.

30 Als Lösungsmittel für Cellulose sind beispielsweise Cuoxam, Xanthogenat, organische Lösungsmittel wie N-Methyl-Morpholin-Oxid oder Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon etc., gegebenenfalls unter Zusatz von Alkali- und/oder Erdalkalisalzen geeignet. Für Polyamide ist beispielsweise Ameisensäure bevorzugt. Für Polyester sind Dichloressigsäure oder m-Kresol geeignet.

Die durch das Kanalsystem bewegte Flüssigkeit soll die fadenbildenden Stoffe nicht lösen und das
35 Mehrstoffsystem nur langsam in die feste Phase überführen. Bevorzugt wird mit gegebenenfalls gekühltem und/oder erhitztem Wasser gearbeitet, welches diese Voraussetzungen durch Auswahl der Temperatur, gegebenenfalls unterschiedlich im Verlaufe des Kanalsystems, hervorragend erfüllt. Die Flüssigkeit kann eine begrenzte Menge des jeweiligen Lösungsmittels, oder bei Gelen des Quellungsmittels, enthalten.

Die Einstellung der Strömungsverhältnisse im Kanalsystem kann nunmehr so erfolgen, daß die zur
40 Querschnittsverjüngung der Formkörper aufzubringenden Kräfte schonend und gleichmäßig aufgebracht werden.

Die Arbeitsgeschwindigkeiten für Naßverformungen waren bisher auf wenige hundert m/min begrenzt und können durch das erfindungsgemäße Verfahren auf mehrere tausend m/min gesteigert werden.

Die Querschnittsverjüngung kann auch nach Verlassen des Kanalsystems unmittelbar oder in nachfolgenden Prozeßstufen fortgesetzt werden.
45

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Verformung von fadenbildenden Stoffen, für die eine solche bisher auf wirtschaftliche Weise nicht möglich war, oder es werden die Produkteigenschaften von verformten fadenbildenden Stoffen in besonderer Weise günstig beeinflußt.

50 So ist beispielsweise Nylon 4 wegen fehlender Thermostabilität nicht schmelzspinnbar. Bekannte Naßspinnverfahren sind wegen der geringen Arbeitsgeschwindigkeit unwirtschaftlich. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich Nylon 4 wirtschaftlich zu textilen Fäden verformen, wobei als Lösungsmittel Ameisensäure bevorzugt wird. Als Flüssigkeit im Kanalsystem eignen sich dabei sowohl Aceton als auch Wasser. Die erhaltenen Polyamidfäden haben eine mit Baumwolle vergleichbare Feuchtigkeitsaufnahme bei 20 °C. Sie beträgt beispielsweise bei 65% relativer Feuchte 6% und bei 90% relativer Feuchte 11%.

55 Als weiteres Polyamid, für das sich das erfindungsgemäße Verfahren mit Vorteil einsetzen läßt, ist Polyamid 6 T (Polyhexamethylenterephthalat) zu nennen. Dieses wird beispielsweise aus einer 16%igen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure als Flüssigkeit im Kanalsystem verformt.

Bei üblicherweise schmelzgesponnenen Fäden werden durch das erfindungsgemäße Verfahren Eigenschaften erzeugt, die sich vorteilhaft beim Gebrauch auswirken. So läßt sich Polyamid 6, gelöst in Ameisensäure, und Polyethylenterephthalat, gelöst in Dichloressigsäure, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verformen, wobei als Flüssigkeit im Kanalsystem beispielsweise Wasser verwendet wird.

5 Die erhaltenen Produkte weisen eine gewisse Oberflächenporosität auf, die ein mattes Aussehen bedingt. Der erfindungsgemäß hergestellte Faden entspricht ohne Zugabe von TiO_2 einem herkömmlichen Faden, dem 0,4% TiO_2 zugesetzt waren. Der Griff ist voller und trockener als bei herkömmlichen und hat auch den von Polyamid 6 bekannten seifigen Griff nicht mehr.

Da erfindungsgemäß keine Schmelzen, sondern flüssige Mehrstoffsysteme eingesetzt werden, können
10 Flammenschutzmittel und ähnliche Zusatzstoffe leichter in das flüssige Mehrstoffsystem zugemischt werden, als es bei Schmelzen möglich ist.

Gelspinnverfahren werden bisher zweistufig durchgeführt. So schließt sich an die Extrusion des Gels in eine Flüssigkeit ein Dehnprozeß in heißem Gas an. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist die Verformung von Gelen in einer Flüssigkeit, also ein Naßspinnverfahren möglich geworden. Als Flüssigkeit
15 im Kanalsystem wird eine mit der quellenden Komponente des Geles mischbare Flüssigkeit ausgewählt, die auch eine begrenzte Menge der quellenden Komponente zur Verzögerung der Verfestigung enthalten kann. Die Temperatur der Flüssigkeit wird dabei über der Quellungstemperatur des Gels gehalten.

Da erfindungsgemäß Überdrucke von beispielsweise bis zu 250 bar vorgesehen sind, läßt sich beispielsweise auch Polyamid 6,6 aus Gelen mit Dimethylsulfoxid bei Temperaturen der Flüssigkeit im
20 Kanalsystem von 150 - 190 °C zu Fäden mit guten Eigenschaften verformen. Als Flüssigkeit im Kanalsystem kann Wasser ggf. mit geringen DMSO_2 -Zusätzen verwendet werden.

Mit dem neuen Verfahren werden vorteilhaft auch anisotrope flüssigkristalline Lösungen verformt.

Polyaramide wie beispielsweise Poly-para-phenylenterephthalamid werden üblicherweise aus anisotropen flüssigkristallinen Lösungen durch einen Luftspalt in ein Fällbad versponnen. Diese Technologie
25 behindert durch die vorzeitige Kristallisation in erheblichem Maße die Orientierung in Fadenlaufrichtung. Erfolgt die Verformung dieser anisotropen Polyaramidlösung im erfindungsgemäßen Verfahren bei Temperaturen der Flüssigkeit im Kanalsystem von mehr als 130 °C, wird diese vorzeitige Kristallisation unterdrückt und die mechanischen Eigenschaften des Aramidfadens werden durch Verbesserung der Querfestigkeit deutlich erhöht.

30 Cellulose kann nach dem Xyanthogenatverfahren in warmem Wasser verformt werden, so daß statt einem Säurebad mit ca. 15%iger Schwefelsäure nur sehr verdünnte Säuren zum Auswaschen benötigt werden, was die von Viskosefabriken ausgehenden Umweltbelastungen verringert.

Die bei der Regeneration von Cellulose aus Lösungen in N-Alkyl-tert. Aminoxiden, wie z.B. N-Methylmorpholinoxid, zu beobachtende Fibrillierung der Fäden wird beim erfindungsgemäßen Verfahren
35 durch die Verzögerung der Kristallisation vermieden.

Auch die Verformung von Polymergemischen aus flüssigen Mehrstoffsystemen ist ohne Einschränkung möglich, sofern die Polymergemische stabile Lösungen oder Gele bilden. Ein Beispiel hierfür ist ein Gemisch aus 70% Polyamid-6 und 30% Cellulose-2-acetat in DMAC/LiCl-Lösung.

Werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Membranen oder poröse Körper hergestellt, dann ist
40 eine Hautbildung ausgeschlossen und die erhaltenen Produkte haben offene Oberflächen. In besonderem Maße gilt dieses auch für poröse Formkörper, die durch thermisch induzierte Phasentrennung von sich flüssig entmischenden Polymerlösungen erzeugt werden.

Die Erfindung wird anhand nachfolgender Beispiele näher erläutert.

45 Beispiele 1 - 5

Eine Cellulose-Cuoxamlösung üblicher Zusammensetzung (ca. 10% Cellulose, 7% NH_3 3% Cu) wurde über eine Spinnpumpe nach Entlüften und Filtration einer Spinndüse zugeführt, die in einem mit Wasser gefüllten Kanalsystem angeordnet war. Im Bereich der Spinndüse stand das Wasser unter Überdruck und
50 hatte eine Temperatur von 45 °C. Das Wasser strömte mit dem sich bildenden Fadengebilde durch das Kanalsystem. Dabei verringerte sich der Überdruck auf den Atmosphärendruck.

Die Abmessungen des Kanalsystems sind im einzelnen zusammen mit den Verfahrensparametern tabellarisch angegeben. Das Kanalsystem endete am Trommelumfang einer Zentrifuge, in der der gebildete Faden abgelegt wurde. Das Auswaschen des Fadens zur Entkupferung und gegebenenfalls übliche
55 Nachbehandlungen wurden anschließend in der Zentrifuge vorgenommen.

Weitere Angaben über die Versuchsparameter und die erzielten Produktdaten gehen aus den Tabellen 1 bis 3 hervor.

T a b e l l e 1

5

Kanalsystem 1 (bestehend aus 16 Abschnitten)

Abschnitt	Länge (mm)	Durchmesser (mm)	
		Anfang	Ende
1	180	30	30
2	150	30	30
3	500	30	20
4	170	20	20
5	200	20	16
6	200	16	16
7	200	16	12
8	100	12	10
9	100	10	8
10	100	8	6
11	75	6	4,5
12	50	4,5	3,5
13	50	3,5	2,5
14	25	2,5	2,0
15	30	2,0	1,4
16	20	1,4	1,2
Gesamtlänge	2.150		

40

45

50

55

T a b e l l e 2

5

Kanalsystem 2 (bestehend aus 4 Abschnitten)

Abschnitt	Länge (mm)	Durchmesser (mm)		Geschwindigkeit (m/Min)		Abzug (m/Min)
		Anfang	Ende	Anfang	Ende	
1	180	36	15	2,5	14,1	
2	230	15	15	14,1	14,1	
3	20	15	6	14,1	88,0	
4	30	6	3	88,0	352,0	
Gesamtlänge	460					600

25

30

T a b e l l e 3

Beispiele	1	2	3	4
Kanalsystem	1	1	1	2
Druck (bar)	75	78	97	5,4
Anfang: V_{Bad} (m/Min)	1,9	1,9	2,4	2,5
Anfang: V_{Faden} (m/Min)	3,3	4,4	3,6	0,7
Ende: V_{Bad} (m/Min)	1200	1200	2200	350
Ende: V_{Faden} (m/Min)	1500	2000	2200	600
Festigkeit (cN/tex)	12	14	16	16
Dehnung (%)	21	20	18	24
Titer (dtex)	1,2	1,2	0,9	1,5
Düsendurchmesser (mm)	0,75	0,75	0,75	1,2

50

Die Erfindung wird nun anhand der Zeichnung näher erläutert.

55

Figur 1 und Figur 2 zeigen in vereinfachter schematischer Darstellungsweise einen Ausschnitt aus Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

In den Figuren ist die Strömungsrichtung des fadenbildenden flüssigen Mehrstoffsystems und der Flüssigkeit durch Pfeile angegeben. Die Einrichtungen zum Fördern, Behandeln und Pressen des fadenbil-

denden flüssigen Mehrstoffsystemen durch die Düsenöffnungen wie Pumpen, Entlüftungen, Filter usw., die Einrichtungen zum Zuführen und Abführen der Flüssigkeit zu bzw. von dem Kanalsystem und zum Erzeugen des gewünschten Flüssigkeitsüberdruckes im Kanalsystem sowie die Einrichtungen zur Ablage oder Aufnahme des Formkörpers beispielsweise eine Aufwickleinrichtung oder eine Zentrifuge zum
 5 Ablagen von fadenförmigen Formkörpern sind dem Fachmann allgemein bekannt und in den Figuren nicht dargestellt.

In Figur 1 ist der Bereich dargestellt, in dem eine Düse 1 mit dem sich am Ende verjüngenden Düsenkanal 2 und der Düsenöffnung 3 in das Kanalsystem 4 also in der Flüssigkeit mündet. Das Kanalsystem 4 ist oberhalb der Düsenöffnung 3 ring- und trichterförmig und unterhalb der Düsenöffnung 3
 10 rohrförmig ausgebildet. Dadurch, daß das Kanalsystem 4 oberhalb der Spinddüsenöffnung 3 beginnt und auch die Flüssigkeit oberhalb der Düsenöffnung 3 dem Kanalsystem 4 zugeführt wird, wird erreicht, daß das Auspressen des fadenbildenden Stoffes aus der Düsenöffnung 3 in die Flüssigkeit bei voll ausgeprägter Flüssigkeitsströmung erfolgt. Das Kanalsystem 4 ist so ausgebildet, daß im Bereich der Düsenöffnung 3 jeder gewünschte Überdruck eingestellt werden kann, d.h. es ist bis auf die (nicht dargestellte) Flüssigkeits-
 15 zuführung im oberen Bereich geschlossen und am (nicht dargestellten) Austrittsende für die Flüssigkeit und den Formkörper geöffnet. Falls gewünscht, kann die Düse 1 auch von einem oder mehreren Heiz- und/oder Kühlmänteln umgeben sein. Das gleiche gilt auch für das Kanalsystem 4. Hierdurch ist es möglich, im Verlaufe des Kanalsystems auch mit unterschiedlichen Temperaturen in der Flüssigkeit zu fahren. Wie in Figur 1 darstellt, weist das Kanalsystem 4 bereits unmittelbar unterhalb der Düsenöffnung 3 einen in
 20 Strömungsrichtung sich leicht verjüngenden Querschnitt auf, wodurch erreicht wird, daß die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit entsprechend zunimmt und der statische Flüssigkeitsdruck entsprechend abnimmt.

In Figur 2 sind zwei von mehreren auf einem Kreis gleichmäßig verteilt angeordneten Düsen 1 mit je einem sich stufenweise verjüngenden Düsenkanal 2 und einer Düsenöffnung 3 dargestellt. Das Kanalsystem 4 ist bei dieser Ausführungsform unterhalb der Düsenöffnungen 3 ringförmig ausgebildet, was
 25 dadurch erreicht wird, daß in dem Rohr 6 ein fliegend aufgehängter, sich selbst zentrierender Kern 5 angeordnet ist. Der Kern 5 erstreckt sich über die gesamte Länge des Kanalsystems 4. Er kann ggf. bereits vor dem Ende des Kanalsystems 4 enden, so daß der nicht durch den Kern 5 ausgefüllte Abschnitt des Kanalsystems 4 somit rohrförmig ausgebildet ist. Auch bei dieser Ausführungsform besteht das Kanalsystem 4 aus Abschnitten mit konstantem und/oder sich leicht verjüngendem Querschnitt. Dies kann durch
 30 entsprechende Ausgestaltung des Rohres 6 und/oder des Kernes 5 erreicht werden. Im übrigen gilt das für die in Figur 1 dargestellte Ausführungsform Gesagte entsprechend.

Vorteilhaft für das Verfahren ist es, wenn die Querschnittsänderung des Kanalsystems stetig, also nicht plötzlich (unstetig), erfolgt, derart, daß das Verhältnis der Durchmesserdifferenz auf einer Kanallänge L zur Kanallänge L möglichst 1 : 50 (= 0,02) oder kleiner ist. Die Düse 1 ist im Bereich der Düsenöffnung 3
 35 vorzugsweise als Hohlzylinder ausgebildet. Zum Herstellen von Hohlfäden können diese ansonsten im wesentlichen wie hierfür üblich ausgebildet und wie in den Figuren 1 und 2 dargestellt angeordnet sein.

Patentansprüche

- 40
1. Verfahren zur Formgebung von Fäden, Hohlfäden, Flachfolien oder Schlauchfolien und dergleichen (Rohre, Platten) aus fadenbildenden Stoffen, aus einem homogenen isotropen oder anisotropen, ein- oder mehrphasigen flüssigen Mehrstoffsystem, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Mehrstoffsystem durch eine oder mehrere Düsenöffnungen in eine unter Überdruck stehende und gegebenenfalls
 45 erhitzte und/oder gekühlte Flüssigkeit gepreßt wird, daß die Flüssigkeit in Laufrichtung in einem Kanalsystem bewegt wird, das aus Abschnitten mit konstantem und/oder sich leicht verjüngendem Querschnitt gebildet ist, und daß die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit entsprechend erhöht wird.
 - 50 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Flüssigkeit unterhalb der Düse ein Druck von 2,5 - 250 bar eingestellt und dieser im Verlaufe des Kanalsystems verringert wird.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Verlaufe des Kanalsystems auf den Atmosphärendruck verringert wird.
 - 55 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß am Ende des Kanalsystems die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit in einem Diffusor verringert wird.

5. Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4 mit Einrichtungen zum Pressen eines flüssigen Mehrstoffsystems zu Formkörpern durch eine oder mehrere Düsenöffnungen, gekennzeichnet durch ein Kanalsystem, das aus Abschnitten mit konstantem und/oder sich leicht verjüngendem Querschnitt gebildet ist, eine Einrichtung zum Zuführen und Abführen einer Flüssigkeit zu bzw. von dem Kanalsystem derart, daß die Flüssigkeit in dem Kanalsystem in Laufrichtung der Formkörper bewegt wird zum Bewirken einer Querschnittsverjüngung der Formkörper, eine Einrichtung zum Erzeugen eines Überdruckes in der Flüssigkeit und ggf. eine Einrichtung zum Erhitzen und/oder Kühlen der Flüssigkeit.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

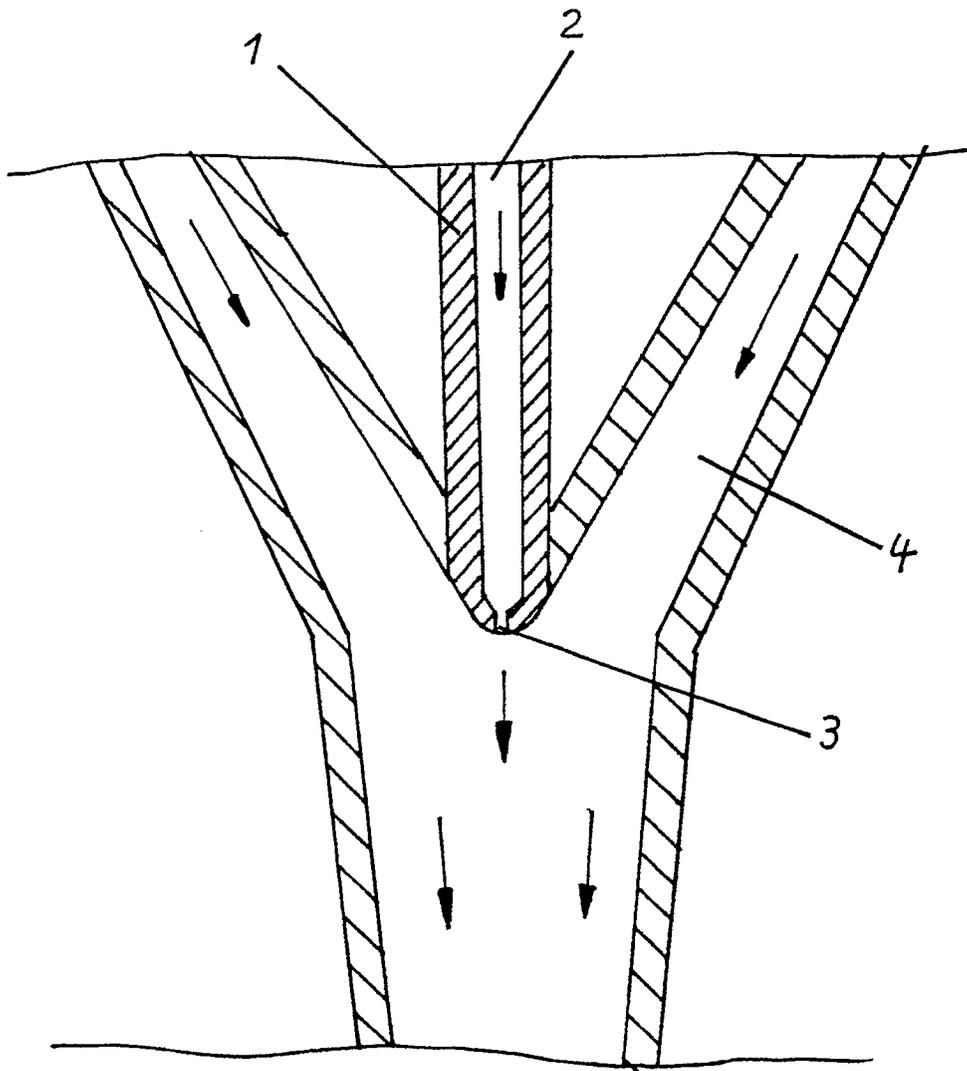


Fig. 1

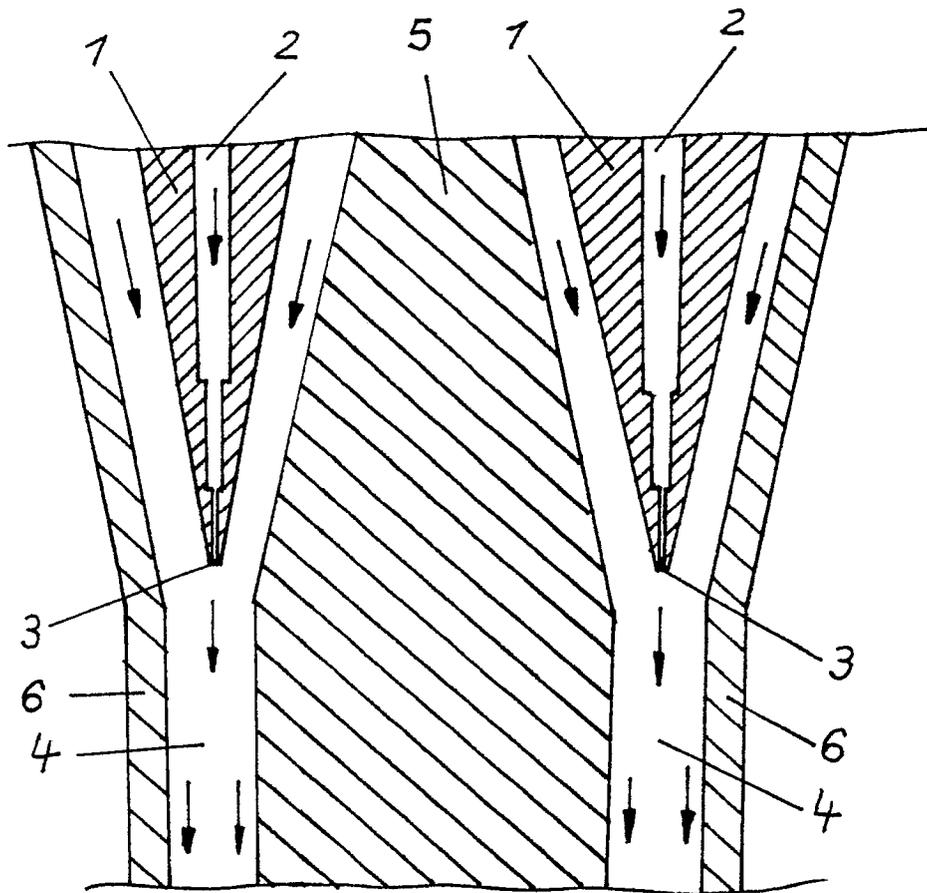


Fig. 2