

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 942 079 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

15.09.1999 Patentblatt 1999/37

(51) Int. Cl.⁶: **D01F 6/60**

(21) Anmeldenummer: **99104127.8**

(22) Anmeldetag: **02.03.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **09.03.1998 DE 19809979**

(71) Anmelder: **Akzo Nobel N.V.**

6824 BM Arnhem (NL)

(72) Erfinder:

- **Priemsch, Wolfgang**
52525 Heinsberg (DE)
- **Peschke, Wolfgang**
63785 Obernburg (DE)
- **Zang, Thomas**
63773 Goldbach (DE)

(74) Vertreter: **Fett, Günter et al**

Akzo Nobel Faser AG
Kasinostrasse 19-21
42103 Wuppertal (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Fasern aus Polytetramethylenadipamid**

(57) In einem Verfahren zur Herstellung von Fasern aus Polytetramethylenadipamid (Polyamid 4.6) werden aus Polymerpulver gepreßte Pellets als Ausgangsmaterial eingesetzt. Auf diese Weise ist ein problemloses Spinnen von Polyamid 4.6 möglich.

EP 0 942 079 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fasern aus Polytetramethylenadipamid unter Einsatz des Schmelzspinnverfahrens mit den Verfahrensschritten aufschmelzen des Ausgangspolymers in einem Extruder, zuführen des eventuell Additive enthaltenden Polymers zu einer Schmelzspinnvorrichtung, pressen dieses geschmolzenen Polymers durch Spinn-
düsen zur Bildung von Filamenten, abkühlen der
ersponnenen Filamente durch anblasen mit Luft, auf-
bringen einer Präparation auf die Filamente, abziehen
der Filamente mit einer geeigneten Abzugsvorrichtung,
verstrecken der ersponnenen Filamente und relaxieren
der verstreckten Filamente.

[0002] Die Herstellung von Fasern aus Polytetramethylenadipamid ist bekannt. Die aus diesem normalerweise als Polyamid 4.6, manchmal auch als Nylon 4.6, bezeichneten Polymer ersponnenen Fasern finden vor allem in Technischen Textilien Einsatz. Einer der wesentlichen Vorteile der aus Polytetramethylenadipamid hergestellten Fasern ist deren gegenüber anderen aliphatischen Polyamiden wie Polyamid 6.6 (Polyhexamethylenadipamid) oder Polyamid 6 (Polycaproamid) höhere thermische Beständigkeit.

[0003] Ein Verfahren zur Herstellung von Fasern aus diesem Polymer wird in JP-A 59 - 088 910 beschrieben. Die Fasern werden in üblicher Weise nach dem Schmelzspinnverfahren mit einer Schmelzetemperatur von 300 - 340 °C ersponnen. Zur Herstellung der Schmelze wird bei Verwendung von Polymerpulver als Ausgangsmaterial der Einsatz eines Doppelschneckenextruders empfohlen. Auf die frisch ersponnenen Filamente wird eine nichtwäßrige Präparation aufgebracht, die Verstreckung erfolgt in Form eines Spinn-Streck-Verfahrens kontinuierlich in einem Einstufenprozeß.

[0004] Eine weitere Beschreibung eines Spinnverfahrens ist in JP-A 05 - 132 820 enthalten. Hier wird ein Granulat zu einer Schmelze mit einer Temperatur von 290 - 320 °C aufgeschmolzen. In diesem Temperaturbereich erfolgt das Spinnen. Das frisch ersponnene Material wird, nach dem Aufbringen einer nichtwäßrigen Präparation, kontinuierlich vestreckt.

[0005] Ein Spinnverfahren für Polyamidfasern allgemein, bei dem als Ausgangspolymer auch Polytetramethylenadipamid Verwendung finden kann, wird in US 4 859 389 beschrieben. Auch hier wird der Einsatz einer nichtwäßrigen Präparation vorgeschlagen

[0006] Eine Spinnntemperatur von 300 °C +/- 3 °C und Granulat als Ausgangsmaterial wird von Schmack et al. (Chemical Fibers International 45(1995), S. 475-477) empfohlen. Zur Präparation enthält dieses Dokument keine Angaben.

[0007] Bei den bisher beschriebenen Verfahrensweisen ergeben sich zwei gravierende Nachteile, nämlich einmal kostenaufwendige Maßnahmen zum Aufschmelzen des Polymers, zum Beispiel durch Einsatz eines Doppelschneckenextruders, und zum anderen der Ein-

satz einer nichtwäßrigen Präparation. Letzteres ist vor allem aus ökologischen Gründen sehr ungünstig.

[0008] Bei der Polymerherstellung fällt Polytertame-
thylenadipamid zwangsläufig in Form von Pulver an. Auf
normalen Extrudern, wie sie üblicherweise für die
Faserherstellung Einsatz finden, läßt sich dieses Pulver
nicht in der Weise aufschmelzen, daß eine homogene
Schmelze für ein problemloses Schmelzspinnen erhalten
wird. Es muß deshalb, wie JP-A 59 - 088 910 dies
lehrt, mit einem Doppelschneckenextruder gearbeitet
werden, wenn Polymerpulver aufgeschmolzen werden
soll. Diese Art von Extrudern steht häufig in Faserpro-
duktionsbetrieben nicht zur Verfügung, so daß kosten-
aufwendige Investitionen nötig sind, um
Polytetramethylenadipamid zu Fasern verarbeiten zu
können.

[0009] Eine andere Möglichkeit besteht in einem erneuten Schmelzen des Polymerpulvers und in der Bildung von Granulat, das dann vor dem Verspinnen zu Fasern auf den üblichen Extrudern aufgeschmolzen werden kann. Dieses Verfahren ist nicht nur kostenaufwendig, es besteht wegen des zweimaligen Aufschmelzprozesses auch die Gefahr einer oxidativen oder thermischen Schädigung des Polymers.

[0010] Ein anderer wesentlicher Nachteil ergibt sich aus der im Stand der Technik erwähnten Notwendigkeit, nichtwäßrige Präparationen einzusetzen, weil sich laut den dort gemachten Angaben unter dem Einfluß von wäßrigen Präparationen an der Faseroberfläche sogenannte Sphärolite bilden können, die das Streckverhalten des ersponnenen Materials negativ beeinflussen. Solche nichtwäßrigen Präparationen enthalten beispielsweise das eigentliche Präparationsmittel in Mineralöl.

[0011] Der Nachteil der nichtwäßrigen Präparation ist neben den gegenüber wäßrigen Präparationssystemen höheren Kosten vor allem in der schlechteren Auswaschbarkeit der Präparationen und einer erhöhten Abwasserbelastung zu sehen.

[0012] Deshalb bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die hier erwähnten Nachteile nicht aufweist und das somit die Voraussetzung für eine kostengünstigere Herstellung von Fasern aus Polytetramethylenadipamid bietet.

[0013] Überraschend wurde gefunden, daß die Herstellung dieser Fasern in besonders vorteilhafter Weise gelingt, wenn als Ausgangsmaterial zum Aufschmelzen Pellets, die aus dem bei der Polymerherstellung anfallenden Pulver gepreßt wurden, zum Einsatz kommen.

[0014] Diese Pellets haben bevorzugt eine zylinder-
ähnliche Form. Die Länge der Pellets liegt üblicher-
weise zwischen 0,1 und 8 mm, bevorzugt zwischen 1
und 6 mm. Der Durchmesser der Pellets liegt zwischen
0,1 und 5 mm, bevorzugt zwischen 1,5 und 4 mm,
besonders bevorzugt zwischen 2,5 und 3,5 mm.

[0015] Bei Einsatz dieser Pellets als Ausgangsmaterial kann auf den in der Faserherstellung üblichen Einschnellen-Extrudern gearbeitet und das für die

Faserbildung vorgesehene Polymer problemlos aufgeschmolzen werden.

[0016] Unter Polytetramethylenadipamid, das als Polymer für die Faserherstellung Einsatz findet, ist nicht nur ein Homopolymer dieser Zusammensetzung, sondern auch ein Copolymer mit mindestens 85% Polytetramethylenadipamid-Einheiten zu verstehen. Als Comonomer findet vor allem Caprolactam Einsatz. Bevorzugte Anteile von Caprolactam im Polymer sind 3 - 10 %. Durch das Comonomer werden die thermischen Eigenschaften des Polytetramethylenadipamids beeinflusst, d.h. daß mit einem erhöhten Anteil an Comonomeren eine Senkung des Schmelzpunktes erfolgt.

[0017] Das Polymer kann Additive, beispielsweise Stabilisierungsmittel, enthalten. Diese können bereits bei der Polymerherstellung zugegeben oder über eine Masterbatch in das geschmolzene Polymer eindosiert werden. Andere Möglichkeiten für den Additivzusatz sind die Zugabe am Extruder in das geschmolzene Polymer oder das Aufpudern des Additivs auf die Pellets vor dem Aufschmelzen.

[0018] Kommt ein Polymer mit einem Caprolactam-Anteil im obengenannten Bereich zum Einsatz, so kann die Schmelzetemperatur ca. 300 °C betragen. Die Faserbildung erfolgt in der beim Schmelzspinnverfahren üblichen Weise durch Zuführen der Schmelze zu Spindüsen und Pressen der Schmelze durch die Düsenöffnungen, wobei die Faserbildung erfolgt. Unterhalb der Düse erfolgt eine Abkühlung in der beim Schmelzspinnen üblichen Weise durch Anblasen mit Luft.

[0019] Auf die frisch ersponnenen Fäden wird eine Präparation auf wäßriger Basis aufgebracht. Nicht wasserlösliche Produkte sind im Präparationsansatz in Form einer Emulsion enthalten.

[0020] Es hat sich gezeigt, daß auch mit einer wäßrigen Präparation ein einwandfreier Verlauf beim nachfolgenden Verstrecken möglich ist und daß auf den Einsatz einer nicht wäßrigen, d.h. benzinösen Präparation, im Gegensatz zu den Angaben im Stand der Technik, verzichtet werden kann.

[0021] Die Faserherstellung kann sowohl kontinuierlich nach einem Spinn-Streck-Verfahren, als auch diskontinuierlich erfolgen. Bei der erstgenannten Methode wird das frisch ersponnene Gespinst nicht aufgewickelt, sondern im Anschluß an das Spinnen sofort einer Streckzone zugeführt und dort verstreckt.

[0022] Beim diskontinuierlichen Verfahren erfolgt ein Aufwickeln des frisch ersponnenen Gespinstes. Die entsprechenden Spulen werden danach einer Streckmaschine vorgelegt. Hier erfolgt bei der Herstellung von Filamentgarnen eine Verstreckung mit Hilfe von Galettsystemen, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden. Durch die Geschwindigkeitsdifferenzen wird das Verstreckverhältnis eingestellt. Die Verstreckung kann einstufig oder zweistufig vorgenommen werden. Nach erfolgtem Verstrecken kann das Garn durch eine sogenannte Relaxationszone gefahren werden, wobei

die am Ausgang dieser Zone angeordneten Galetten mit langsamerer Geschwindigkeit betrieben werden als die Einzugs galetten. Eine andere Möglichkeit ist, den Relaxierungsprozeß in die Aufwickelzone zu legen, d.h. daß das Aufwickelaggregat mit einer geringeren Geschwindigkeit gefahren wird als das Zulieferaggregat.

[0023] Mit der beschriebenen Arbeitsweise wird ein Filamentgarn erhalten, das sich für den Einsatz in Technischen Textilien in ganz besonderer Weise eignet. Aber auch für den textilen Einsatz, also für die Herstellung von Bekleidungstextilien, sind die erfindungsgemäß hergestellten Filamentgarne gut geeignet.

[0024] Das beschriebene Verfahren findet bevorzugt für die Herstellung von Filamentgarnen aus Polytetramethylenadipamid Einsatz. Es ist aber auch für die Produktion von Spinnfasern einsetzbar. Außerdem können auch Spinnvliese aus diesem Polymer mit den für den Spinnenteil beschriebenen Bedingungen hergestellt werden.

Ausführungsbeispiel

[0025] Ein Polymer, das 94 % Polytetramethylenadipamid und 6 % Caprolactam enthielt, kam in Form von Pellets für die Herstellung eines Filamentgarnes zum Einsatz. Die Länge der Pellets wies einen Durchschnittswert von 4,2 mm mit einer Standardabweichung von 1,3 mm auf. Als Durchschnittswert für den Durchmesser der Pellets wurden 2,7 mm ermittelt. Die Standardabweichung lag bei 0,08 mm.

[0026] Die Pellets wurden in einem Extruder, der vier getrennt beheizbare Zonen aufwies, aufgeschmolzen. In den einzelnen Heizzonen wurden folgende Temperaturen eingestellt:

1. Zone	315 °C
2. Zone	310 °C
3. Zone	305 °C
4. Zone	290 °C

[0027] Die Temperatur in der Schmelzeleitung betrug 302 °C. Die Schmelze wurde einer Düse mit 36 Öffnungen zugeführt und durch diese gepreßt. Die frisch ersponnenen Fäden wurden durch Anblasen mit 150 m³/h Luft abgekühlt. Anschließend erfolgte über Präparationsgaletten das Aufbringen einer wäßrigen Präparation. Die Konzentration des Präparationsmittels im Präparationsansatz betrug ca. 15 %. Die so ersponnenen Filamente wurden mit einer Geschwindigkeit von 600 m/min aufgewickelt.

[0028] Die Spulen wurden einer Streckmaschine, die das Garn mit 580 m/min abzog, vorgelegt. Auf der Streckmaschine wurde in einem Verhältnis von 1 : 3,91 über einer sogenannten Hot Plate, auf der eine Temperatur von 210 °C eingestellt war, verstreckt. Die Temperatur der Einzugs galetten betrug 105°C, die der Auslauf galetten 215 °C. Danach wurde mit einem

Relaxationsverhältnis von 1 : 0,97 entspannt.

[0029] Das so hergestellte Garn zeigte folgende Daten:

Garntiter	235 dtex
Filamentzahl	36
Festigkeit	69,8 cN/tex
Bruchdehnung %	15,9 %
Heißluftschumpf (190 °C)	3,3 %

5

10

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fasern aus Polytetramethylenadipamid unter Einsatz des Schmelzspinnverfahrens umfassend die Verfahrensschritte 20

- a. aufschmelzen des Ausgangspolymers in einem Extruder,
- b. zuführen des eventuell Additive enthaltenden geschmolzenen Polymers zu einer Schmelzspinnvorrichtung 25
- c. pressen dieses geschmolzenen Polymers durch Spinn Düsen zur Bildung von Filamenten
- d. abkühlen der ersponnenen Filamente durch Anblasen mit Luft 30
- e. aufbringen einer Präparation auf die Filamente
- f. abziehen der Filamente mit einer geeigneten Abzugsvorrichtung
- g. verstrecken der ersponnenen Filamente 35
- h. relaxieren der verstreckten Filamente

dadurch gekennzeichnet, daß das bei der Polymerherstellung in Pulverform angefallene Polymer vor dem Aufschmelzen im Extruder zu Pellets gepreßt, in Form von Pellets in den Extruder eingebracht und dort aufgeschmolzen wird. 40

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets eine im wesentlichen zylindrische Form aufweisen. 45
3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets Längen von 0,1 - 8 mm aufweisen. 50
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets einen Durchmesser von 0,1 - 5 mm aufweisen. 55
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Präparation eine wäßrige Präparation aufgebracht wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zugabe von Additiven durch Zusatz bei der Polymerherstellung, durch Aufpulvern auf die Pellets, durch Zudosierung in die Schmelze im Extruder oder durch Eindosieren in die Schmelze hinter dem Extruder mit Hilfe einer Masterbatch erfolgt.

7. Fasermaterial aus Polytetramethylenadipamid, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 6.