

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 158546 B

(21) Patentansøgning nr.: 5088/78

(51) Int.Cl.⁵

D 01 F 6/38

(22) Indleveringsdag: 16 nov 1978

D 01 D 5/096

(41) Alm. tilgængelig: 18 maj 1979

(44) Fremlagt: 05 jun 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 17 nov 1977 US 853014 12 apr 1978 US 895576

(71) Ansøger: *AMERICAN CYANAMID COMPANY; Wayne; New Jersey, US

(72) Opfinder: William Edward *Streetman; US, Shashikumar Harilal *Daftary; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af en acrylonitrilpolymerfiber

(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 5088/72, 581/74

DK 158546 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af en acrylonitrilpolymerfiber. Denne fiber har forbedrede farvningsegenskaber, der medfører forbedret farveintensitet og formindsket nuanceændring som følge af varm-vådbehandling. Ved fremgangsmåden styres kritiske trin således, at der forhindres væsentlig dannelse af hulrumsstruktur, som virker forstyrrende på den fremstillede fibers farvningsegenskaber.

Ved industriel fremstilling af acrylonitrilpolymerfiber anvendes vådspindings- eller tørspindingsfremgangsmåder. Ved begge

fremgangsmåder opløses acrylonitrilpolymeren i et passende opløsningsmiddel, ekstruderes gennem en spindedyse til et koaguleringsmedium til fjernelse af opløsningsmidlet og underkastes så megen yderlig behandling, som er nødvendig til at tilvejebringe fibre med de ønskede egenskaber. Den ideelle kommercielle fiber kan farves med alle farver i alle farvenuancer og har attraktive tekstilegenskaber. Imidlertid er kravet om et opløsningsmiddel et uønsket træk ved disse fremgangsmåder, da det nødvendiggør forholdsregler til genvinding af opløsningsmiddel med henblik på at undgå miljøforurening, hvilket vanskeliggør behandling. En foretrukken fremgangsmåde til fremstilling af acrylonitrilfiber ville være smeltespinding, men da acrylonitrilpolymere forringes eller sønderdeles ved temperaturer under smeltepunktet, kan de konventionelle smeltespindingsfremgangsmåder, som er hensigtsmæssige til andre typer af polymere, ikke anvendes.

I beskrivelserne til US patent nr. 3.896.204 og nr. 3.984.601 er det anført, at der ved opvarmning af en acrylonitrilpolymer og vand i passende mængder til temperaturer over vands kogepunkt og under et tryk, som er tilstrækkeligt til at bevare vand i flydende tilstand, fås en homogen enkeltfase-smeltemasse ved en temperatur under acrylonitrilpolymerens forringelses- eller sønderdelingspunkt. Det fremgår også af ovennævnte US patentbeskrivelse, at denne smeltemasse af acrylonitrilpolymer og vand kan smeltespindes til fiber, idet de med våd- eller tørspinding forbundne problemer med hensyn til genvinding af opløsningsmiddel kan undgås. Den ved disse modificerede smeltespindingsfremgangsmåder dannede acrylonitrilpolymerfiber er karakteriseret ved at have en hylster-kernestruktur, en vægtfyldegradient over hylsteret, en væsentlig hulrumstruktur og en glans, som skyldes indvendigt reflekteret lys.

Tilstedeværelsen af væsentlig hulrumsstruktur inden i acrylonitrilpolymerfiberen medfører to alvorlige mangler ved den smeltespundne acrylonitrilpolymerfiber, hvilket har en uheldig virkning på dens handelsværdi. Da hulrumsstrukturen resulterer i en fiber, som ikke er gennemskinnelig, formindskes farveintensiteten væsentligt, hvilket beskrives detaljeret nedenfor, hvilket ikke blot forøger farvebehovet for en bestemt farvenuance, men tillige bliver stærke farver såsom sorte og marineblå farver praktisk taget umulige at opnå. Da endvidere hulrumsstrukturen er ustabil over for varmvådbehandling, forårsager den voldsomme nuanceændringer (også beskrevet nedenfor) i den farvede fiber, når den underkastes

varm-vådbehandling, hvilket yderligere understreger farvningsproblemerne ved en sådan smeltespundet acrylonitrilpolymerfiber.

De ovenfor beskrevne farvningsmangler kan bedst illustreres ved at sammenligne en smeltespundet acrylonitrilpolymerfibers farvningsegenskaber med farvningsegenskaberne hos en konventionelt vådspundet acrylonitrilpolymerfiber fremstillet ud fra den samme polymer. Til sammenligning farves en nærmere angiven mængde af begge fibre i separate farveprocesser under identiske betingelser med den samme mængde af det samme farvestof til opnåelse af en farveoptagelse på 100 procent af begge fiberprøver. Nuancedybden eller farveintensiteten tilvejebragt i den vådspundne fiber sættes til 100, og nuancedybden tilvejebragt i den smeltespundne fiber måles i forhold til denne værdi. Resultaterne af de nævnte farvninger viser, at den gængse smeltespundne acrylonitrilpolymerfibers farveintensitet kun er på ca. 35-40 i forhold til den vådspundne fiber. Sådanne værdier ligger langt under de værdier, som anses for nødvendige for kommercielle fibre.

De ovenfor fremstillede farvede fibre lufttørres efter farvningen ved stuetemperatur (25°C). En portion af hver af de farvede fibre ovntørres yderligere ved 149°C i 20 minutter. Reflektioner af de luft- og ovntørrede prøver måles, og nuanceændringerne bestemmes. Resultaterne viser, at de gængse smeltespundne acrylonitrilpolymerfibre udviser nuanceændringer på 25-30 eller derover, hvorimod de konventionelle vådspundne acrylonitrilpolymerfibre viser nuanceændringer på 0-3. De gængse smeltespundne acrylonitrilpolymerfibres nuanceændringer er for store til, at de kan accepteres kommercielt.

Der er derfor behov for en smeltespundet acrylonitrilpolymerfiber med forbedret farveintensitet og formindskede nuanceændringer. Tilvejebringelsen af en sådan fiber vil være en væsentlig forbedring af teknikken og forhøje handelsværdien for den nævnte fiber.

Der er også behov for en fremgangsmåde til smeltespinding af acrylonitrilpolymerfibre, som ikke har manglerne ved de gængse fremgangsmåder, og som tilvejebringer en i alt væsentligt hulrumsfri acrylonitrilpolymerfiber med forbedret farveintensitet og reduceret nuanceændring som følge af varm-vådbehandling. En sådan fremgangsmåde vil opfylde et længe eksisterende behov og udgøre en væsentlig forbedring inden for teknikken.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af en acrylonitrilpolymerfiber, ved hvilken en homogen enkeltfase-smeltemasse af acrylonitrilpolymer og vand ekstruderes gennem en spindedyse direkte ind i en størkningszone med mættet vanddamp, der holdes under tryk, således at størkningzonens temperatur ligger i intervallet fra 10-45°C under smeltepunktet for polymer-vand-blandingen, og det nydannede ekstrudat underkastes orienteringsstrækning, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der anvendes en acrylonitrilpolymer, som indeholder mindst 50 vægtprocent acrylonitrilenheder, 1-10 vægtprocent enheder af en hydrofil monomer og en eventuel resterende del af en eller flere med acrylonitril copolymeriserbare monomere, at der anvendes en polymer-vandblanding indeholdende 10-20 vægtprocent vand og 80-90 vægtprocent polymer, og at det strakte ekstrudat tørres ved en temperatur af tørt termometer i området 120-180°C og en temperatur af fugtigt termometer i området 60-100°C, hvorved der tilvejebringes en fiber med en farveintensitet på mindst 60 og en nuanceændring af på mindre end 15, når den underkastes varm-vådbehandling.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede smeltespundne acrylonitrilpolymerfibre har forbedret farveintensitet og nuanceforandring som følge af varm-vådbehandling i forhold til de kendte smeltespundne acrylonitrilpolymerfibre, som typisk har farveintensitetsværdier på 35-40 og nuanceændringer som følge af varm-vådbehandling på 25-30 eller derover. I foretrukne tilfælde har de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede smeltespundne acrylonitrilpolymere en farveintensitetsværdi på mindst 75 og en nuanceændring som følge af varm-vådbehandling på 10 eller derunder.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fås en kommerciel acceptabel smeltespundet acrylonitrilpolymerfiber, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen gør det praktisk muligt at anvende fordelene ved smeltespinding. Det har overraskende vist sig, at der ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fås en acrylonitrilpolymerfiber, som er kommercielt acceptabel, og som ikke har sådanne forskellige fiberegenskaber, som adskiller de gængse smeltespundne acrylonitrilpolymerfibre fra de konventionelle våd- eller tørspund-

ne acrylonitrilpolymerfibre.

Ved udtrykket farveintensitet skal her overalt forstås den relative farveværdi, som fremkommer ved farvning af en smeltespundet acrylonitrilfiber med en nærmere angiven mængde af et valgt farvestof sammenlignet med den farveværdi, som fremkommer ved farvning af en vådspundet acrylonitrilpolymerfiber af den samme polymer med den samme mængde af det samme farvestof, idet farvningen af den vådspundne acrylonitrilpolymerfiber vilkårligt fastsættes til en relativ værdi på 100. Forskelle i farveintensiteten mellem smelte- og vådspundne acrylonitrilpolymerfibre skyldes forskelle i disses gennemskinnelighed, og forskelle i gennemskinnelighed skyldes igen forskelle i fibrenes hulrumsstruktur, idet den vådspundne acrylonitrilpolymerfiber praktisk taget er fri for hulrumsstruktur.

Ved "nuanceændring som følge af varm-vådbehandling" skal her overalt forstås omfanget af variationen i den farvede smeltespundne acrylonitrilpolymerfibers farveværdi som følge af at fiberen underkastes varm-vådbehandling, i forhold til en lufttørret farvet fiber. Nuanceændringen forårsaget af varm-vådbehandling skyldes forandringer i hulrumsstrukturen, som er ustabil over for varm-vådbehandling.

Selvom hulrumsstruktur i en smeltespundet acrylonitrilpolymerfiber har en uheldig virkning på både farveintensitet og nuanceændring som følge af varm-vådbehandling, er forholdet mellem hulrumsstruktur og disse farvningsegenskaber ikke et simpelt omvendt aritmetisk forhold. I stedet for ser det ud til, at kun en mindre mængde hulrumsstruktur pr. volumen kan bevirke et større tab i farveintensitet eller en større nuanceændring som følge af varm-vådbehandling. I nogle tilfælde er det muligt at forbedre farveintensiteten uden at tilvejebringe den ønskede lave nuanceændringsværdi som følge af varm-vådbehandling. Det særlige resultat, som ønskes opnået i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse, er både forbedret farveintensitet og formindsket nuanceændring som følge af varm-vådbehandling med henblik på at tilvejebringe smeltespundne acrylonitrilpolymerfibre med acceptabel handelsværdi.

Den ved den her omhandlede fremgangsmåde smeltespundne acrylonitrilpolymerfiber har en trådlignende eller filamentagtig struktur, som er typisk for naturlige og syntetiske fibre. Den er en syntetisk smeltespundet fiber, i hvilken det strukturdannende materiale er en acrylonitrilpolymerblanding, også betegnet en polymermatrixstruktur. I den omhandlede fiber er polymermatrixstrukturen praktisk taget homogen. Ved "homogen polymermatrixstruktur" skal forstås, at fiberstrukturen praktisk taget er den samme på alle punkter heri. Dette betyder, at fiberen praktisk taget er hulrumsfri, praktisk taget er fri for nogen hylster-kernestruktur og ikke har nogen signifikant vægtfyldegradient hen over dens tværsnit. Resultatet er, at fiberen i alt væsentligt er gennemskinnelig og stabil over for varm-vådbehandling. Ved "i alt væsentlig gennemskinnelig" skal forstås, at fiberen tilvejebringer en farveintensitet på mindst ca. 60, fortrinsvis ca. 70. Ved "stabil over for varm-vådbehandling" skal forstås, at den farvede fiber udviser en nuanceændring på mindre end ca. 15, fortrinsvis mindre end ca. 10, når den underkastes et varm-vådbehandlingstrin. Da fiberen i alt væsentligt er gennemskinnelig er den følgelig glansfuld og ikke afhængig af indre refleksion som glanskilde.

Ved gennemførelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen er der fire kritiske træk, som skal overholdes, for at der kan fås den ønskede fiber. Fjernelse af et vilkårligt af disse træk vil medføre væsentlig hulrumsstruktur, formindsket farveintensitet og forhøjet nuanceændring som følge af varm-vådbehandling, og opfindelsens formål vil således blive forfejlet.

Et første kritisk træk ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er nødvendigheden af som fiberdannende acrylonitrilpolymer at anvende en sådan, som indeholder en passende mængde hydrofile grupper. Anvendelsen af acrylonitrilpolymere, som ikke indeholder hydrofile grupper, vil ikke tilvejebringe en hulrumsfri fiberstruktur, når de smeltespindes som en smeltemasse med vand, selv om andre fremgangsmådetræk overholdes.

Et andet kritisk træk ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er nødvendigheden af at anvende en sådan mængde vand i enkeltfase-smeltemassen, som ligger i den nedre halvdel af det område, der vil tilvejebringe en sådan smelte under de påtænkte ekstruderingsbetin-

geler. Anvendelse af for lidt vand vil medføre, at der ikke kan tilvejebringes en enkeltfase-smeltemasse, medens anvendelse af for meget vand vil resultere i væsentlig hulrumsstruktur i fiberen, selv om andre fremgangsmådetræk overholdes.

Et tredje kritisk træk består i, at det dannede ekstrudat straks føres til en størkningszone, der er sat under tryk med vanddamp, og som holdes under passende mætnings- og trykbetingelser. Sættes det dannede ekstrudat direkte til en størkningszone med andre betingelser, vil det medføre ukontrolleret frigørelse af vand derfra, hvilket forårsager skumdannelse i ekstrudatet og fører til dannelse af en separat vandfase deri, hvilket ved efterfølgende behandling resulterer i væsentlig hulrumsstruktur. Sættes det dannede ekstrudat ikke direkte til størkningszonen, der er sat under tryk med vanddamp, resulterer det i væsentlig hulrumsstruktur i fiberen, selv om andre behandlingstræk overholdes.

Et fjerde kritisk træk består i, at det størknede ekstrudat, som udtages fra størkningszonen, skal tørres under passende temperatur- og fugtighedsbetingelser til fjernelse af resterende vand derfra. Selv om alle de førnævnte tre kritiske træk overholdes, vil det stadig resultere i væsentlig hulrumsdannelse i den dannede fiber, hvis dette fjerde kritiske træk ikke overholdes.

I den følgende beskrivelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes visse udtryk, som det er nødvendigt at definere.

Ved udtrykket acrylonitrilpolymer skal forstås en polymer indeholdende mindst 50 vægtprocent acrylonitrilenheder, hvor resten udgøres af én eller flere monomer- eller polymerenheder, som acrylonitril kan polymeriseres med, så længe kravet om hydrofile grupper opfyldes.

Ved udtrykket hydrofile grupper skal forstås de dele af acrylonitrilpolymeren, som let hydratiseres ved normale temperatur- og trykbetingelser. Disse grupper kan binde vand under sådanne temperatur- og trykbetingelser, ved hvilke nitriler ikke binder vand eller mister vand bundet ved højere temperatur- og trykbetingelser. Som typiske eksempler på hydrofile grupper kan nævnes sulfonsyregrupper, polyvinylalkoholsegmenter, carboxylsyregrupper, amidgrupper, hydroxylgrupper og imidazolingrupper.

Udtrykket "i alt væsentligt hulrumsfri" og lignende udtryk angiver, at ekstrudatet eller fiberen er tilstrækkelig fri for

hulrumstruktur til, at det er muligt at opnå i det mindste den minimale farveintensitetsværdi og en nuanceændringsværdi som følge af varm-vådbehandling på under 10.

Ved betegnelsen homogen enkeltfase-smeltemasse skal forstås en flydende blanding, hvori komponenterne er ensartet fordelt til tilvejebringelse af et enhedssystem, hvori de individuelle bestanddele er sammensmeltet, således at de ikke kan skelnes fra hinanden. Sådanne blandinger af acrylonitrilpolymer og vand er kendt inden for teknikken.

Indholdet af hydrofile grupper i de acrylonitrilpolymere, som er anvendelige ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, vil variere i vid udstrækning afhængigt af de anvendte hydrofile gruppers beskaffenhed, indholdet af acrylonitril i den polymere, tilstedeværelsen eller fraværelsen af mere end én type hydrofil gruppe, molekylvægten for polymeren, acrylonitrilpolymerens beskaffenhed o.lign. I betragtning af hvor mange forskellige acrylonitrilpolymere, der kan anvendes som fiberdannende polymere, er det hvad angår indholdet af de hydrofile grupper ikke muligt at angive et veldefineret område, som ville kunne anvendes på alle pågældende acrylonitrilpolymere. Imidlertid kan et anvendeligt indhold nemt bestemmes, når de i den foreliggende beskrivelse anførte principper følges.

Indholdet af hydrofile grupper i den anvendelige acrylonitrilpolymere kan fremkomme på adskillige måder. For det første kan sådanne grupper indføres i acrylonitrilpolymeren ved at copolymerisere acrylonitril med passende mængder af en hydrofil comonomer såsom acrylamid, acrylsyre, acrylamidomethylpropan, sulfonsyre, hydroxypropylacrylat og allylalkohol. En anden fremgangsmåde består i at polymerisere monomeren, som skal føre til acrylonitrilpolymeren, i nærværelse af et redoxinitiatorsystem, som indfører hydrofile endestillede grupper i enderne af polymerkæden, f.eks. sulfonsyregrupper. En yderligere fremgangsmåde består i at polymerisere monomere i nærværelse af en i forvejen dannet hydrofil polymer såsom polyvinylalkohol, polyacrylsyre, polyvinylpyrrolidon, polyethylenglycol, polyacrylamid og polypropylenglycol. Endvidere kan en passende mængde af acrylonitrilenhederne i en i forvejen dannet acrylonitrilpolymer hydrolyseres til tilvejebringelse af hydrofile grupper såsom carboxylsyre- og/eller amidgrupper.

Desuden kan en del af acrylonitrilenhederne i en i forvejen dannet acrylonitrilpolymer modificeres ved passende omsætning til dannelsen af hydrofile enheder, f.eks. ved omsætning med ethylendiamin til tilvejebringelse af imidazolingrupper. Disse og andre kendte fremgangsmåder kan anvendes alene eller i kombination til tilvejebringelse eller forøgelse af indholdet af hydrofile grupper i acrylonitrilpolymeren.

Det nødvendige indhold af hydrofile grupper i en given acrylonitrilpolymer er den mængde, som regulerer frigørelsen af vand fra det dannede ekstrudat med henblik på at undgå hulrumdannelse som følge af en hurtig frigørelse af vanddamp derfra eller dannelsen af en separat vandfase deri, når det dannede ekstrudat størkner i størkningszonen, der er sat under tryk med vanddamp. Mængden af sådanne hydrofile grupper i acrylonitrilpolymeren bør være tilstrækkelig til at regulere frigørelsen af vand fra det dannede ekstrudat, som anført i forbindelse med behandlingsbetingelser, men bør ikke være så stor, at acrylonitrilpolymerens fiberdannende egenskaber påvirkes i uheldig retning. Det antages, at de hydrofile grupper er i stand til at binde og frigøre, dvs. transportere vand fra det indre af fiberstrukturen med regulerbar hastighed. Når blandingen af acrylonitrilpolymeren og vand befinder sig ved smeltetemperatur og -tryk, bindes vand af nitrilgrupper samt af hydrofile grupper. Efterhånden som temperaturen og trykket reduceres, når det dannede ekstrudat er i størkningszonen, der er sat under tryk med vanddamp, frigøres vand fra nitrilgrupperne og transporteres ved hjælp af de hydrofile grupper ud af ekstrudatstrukturen, hvorved der forhindres dannelsen af hulrumstruktur som følge af hurtig frigørelse af vand fra ekstrudatet og dannelsen af en separat vandfase inde i ekstrudatstrukturen. Denne overførsel af vand fra det indre af ekstrudatstrukturen til det ydre af denne fortsætter, mens ekstrudatet forbliver i størkningszonen, der er sat under tryk med vanddamp, indtil vandindholdet midlertidigt stabiliseres uden dannelsen af væsentlig hulrumstruktur eller en separat vandfase inde i ekstrudatet. Det således størknede og delvis tørrede ekstrudat kan derpå sikkert tages ud i atmosfæren og underkastes yderligere behandling, herunder fjernelse af resterende vand.

Acrylonitrilpolymeren indeholder mindst 50 vægtprocent acrylonitril og en tilstrækkelig mængde hydrofile grupper som anført. Resten af blandingen kan bestå af én eller flere af de nedenfor anførte monomere.

Hydrofobe monomere

Methylmethacrylat, ethylacrylat, butylacrylat, methoxymethylacrylat, β -chlorethylacrylat og de tilsvarende estere af methacrylsyre og chloracrylsyre; vinylchlorid, vinylfluorid, vinylbromid, vinylidenchlorid, vinylidenbromid, allylchlorid, 1-chlor-1-brommethylen, methacrylonitril, methylvinylketon, vinylformiat, vinylacetat, vinylpropionat, vinylstearat, vinylbenzoat, N-vinylphthalimid, N-vinylsuccinimid, methylenmalonestere, itaconestere, N-vinylcarbazol, vinylfuran, alkylvinylestere, diethylcitraconat, diethylmesaconat, styren, dibromstyren, vinylnaphthalen, 2-methyl-1-vinylimidazol, 4-methyl-1-vinylimidazol, 5-methyl-1-vinylimidazol o.lign.

Hydrofile monomere

Acrylsyre, methacrylsyre, α -chloracrylsyre, itaconsyre, vinylsulfonsyre, styrensulfonsyre, methylsulfonsyre, p-methoxyallylbenzensulfonsyre, acrylamidomethylpropansulfonsyre, ethylen- α,β -dicarboxylsyre og deres salte; acrylamid, methacrylamid, dimethylacrylamid, isopropylacrylamid, allylalkohol, 2-vinylpyridin, 4-vinylpyridin, 2-methyl-5-vinylpyridin, vinylpyrrolidon, vinylpiperidon, 1,2-dihydroxypropylmethacrylat, hydroxyethylmethacrylat, 1-trimethylammonium-2-hydroxypropylmethacrylatmethosulfat o.lign.

Når der er valgt en passende acrylonitrilpolymer indeholdende hydrofile grupper skal der derpå tilvejebringes en homogen enkeltfase-smeltemasse ved anvendelse af omtrent den minimale mængde vand, som er nødvendig for at tilvejebringe en sådan smelte under de valgte ekstruderingsbetingelser. En hensigtsmæssig fremgangsmåde til at bestemme den passende sammensætning af smeltmassen består i at konstruere et fasediagram ud fra forskellige blandinger af polymer og vand som en funktion af temperatur under et tilstrækkeligt tryk til at bevare vand på flydende form. Et

sådan diagram vil angive et minimalt smeltepunkt for smeltemassen, under hvilket polymeren ikke smelter uanset mængden af tilstedeværende vand. Ved dette minimale smeltepunkt for smelte-massen vil kun en bestemt mængde vand kunne tilvejebringe en enkeltfase-smeltemasse. Mindre mængder vand tilvejebringer et tofasesystem indeholdende en smeltemasse som den ene fase og en anden fase af ikke-smeltet polymer, og større mængder vand tilvejebringer et tofasesystem indeholdende en smeltemasse som den ene fase og en anden fase af vand. Efterhånden som temperaturen stiger over det minimale smeltepunkt for smeltemassen, vil mængden af vand, som tilvejebringer en enkeltfase-smeltemasse, udgøre et interval som vokser med stigende temperaturværdier. Intervallet for de anvendelige mængder vand vil angive en minimumsværdi, under hvilken der ikke kan dannes en enkeltfase-smeltemasse, og en maksimalværdi, over hvilken der ikke kan dannes en enkeltfase-smeltemasse.

Til at illustrere sammensætningen af enkeltfase-smeltemassen med stigende temperatur, kan nedenstående hypotetiske situation være hensigtsmæssig. Der gås ud fra, at en typisk polymerblanding har et minimalt enkeltfase-smeltemasse-smeltepunkt på 150°C og danner en sådan smelte ved en sammensætning på 100 dele polymer og 25 dele vand. Hvis smeltetemperaturen hæves til 160°C , vil mængden af vand, som kan tilvejebringe enkeltfase-smeltemasse, ligge i området fra 20 til 30 dele pr. 100 dele polymer. I overensstemmelse med den foreliggende opfindelse vil mængden af vand, som skal anvendes til at danne enkeltfase-smeltemassen, ligge i den nedre halvdel af det område, som er nødvendigt ved den anvendte ekstrusionstemperatur. I den hypotetiske situation vil vandmængden således være 20-25 dele pr. 100 dele polymer, når ekstruderingen gennemføres ved 160°C .

Efter at have bestemt sammensætningen af enkeltfase-smeltemassen samt polymersammensætningen og ekstrusionstemperaturen ekstruderes fusionssmelten gennem en spindedyse direkte til en størkningszone, der er sat under tryk med vanddamp. Denne størkningszone har et tryk, som er større end atmosfæretryk på grund af vanddamptrykket, og har en temperatur og mætningsgrad, som er tilstrækkelig til at tilvejebringe et størknet ekstrudat og til

at hindre dannelse af en separat vandfase i det størknede ekstrudat, medens vandet fjernes derfra. Vanddamptrykket bør tilvejebringe en temperatur, ved hvilken ekstrudatet størkner, og denne temperatur er afhængig af den anvendte polymerblanding, vandindholdet i smeltemassen og ekstrusionstemperaturen. Ved at anvende størkningszonen, der er sat under tryk med vanddamp, forhindres hurtig frigørelse af vanddamp fra det nydannede ekstrudat, som ellers ville fremkomme, hvis det nydannede ekstrudat førtes direkte ud i atmosfæren eller i andre omgivelser. Anvendelsen af det nedre mængdeområde for vand ved dannelsen af smeltemassen hjælper med til at undgå hurtig frigørelse af vanddamp og formindsker den samlede vandmængde, som skal fjernes fra ekstrudatet, samt til at undgå dannelse af en separat vandfase deri. Anvendelsen af en polymerblanding indeholdende hydrofile grupper muliggør overførsel af vand fra det indre til omgivelserne for det nydannede ekstrudat, medens der undgås dannelse af en separat vandfase deri.

Det i størkningszonen anvendte vanddamptryk bestemmer temperaturen deri og vil i overensstemmelse hermed regulere ekstrudatets temperatur, medens dette er i størkningszonen. Eftersom vandmængden i smeltemassen og polymerblandingen vil påvirke den temperatur, ved hvilken det nydannede ekstrudat størkner, er det ikke muligt at angive et veldefineret område for vanddamptryk, som gælder for alle kombinationer af polymerblandinger og vandindhold i smeltemassen. Imidlertid kan der ud fra fasediagrammet for vand og polymerblandingen, som anvendes til at bestemme det minimale vandindhold og ekstrusionstemperaturen, findes frem til en passende størkningstemperatur. Sædvanligvis vil størkningstemperaturen være mindst ca. 10° under smeltepunktet for smeltemassen af vand og polymer, som anvendes, men sædvanligvis ikke mere end ca. 45° under det nævnte smeltepunkt. Inden for dette område foregår der en passende størkning uden dannelse af en separat vandfase, og der kan nemt gennemføres forarbejdning.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen underkastes det nydannede ekstrudat orienteringsstrækning, medens det er i størkningszonen, der er sat under tryk med vanddamp, med henblik på at drage fordel af de deri fremherskende betingelser. Medens ekstru-

datet er i størkningszonen, der er sat under tryk med vanddamp, er det, skønt det er størknet, i en plastisk tilstand og kan nemt reagere over for strækningskræfter. Det er sædvanligvis muligt at anvende strækningsforhold i området 25 eller større ved én eller flere strækninger. Den nævnte strækning forbedrer ikke blot den fremstillede fibers fysiske egenskaber men gør det også muligt at opnå et bredt fiberdenierområde ud fra en spindedyseåbning med en given størrelse.

Når ekstrudatet føres fra størkningszonen, der er sat under tryk med vanddamp, kommer det ud i atmosfæren gennem en passende udgang, der bibeholder trykket. Ekstrudatet indeholder en resterende mængde vand i en enkelt polymervandfase, som er stabil over for yderligere behandling. Resterende vand skal fjernes fra ekstrudatet under sådanne fugtigheds- og temperaturbetingelser, som kan forhindre dannelse af en separat vandfase i ekstrudatet. Sådanne betingelser vil omfatte temperaturer af tørt termometer i området 120-180°C og temperaturer af fugtigt termometer i området 60-100°C i tilstrækkelig lang tid til at fjerne resterende vand, som vil kunne danne en separat vandfase i den endelige fiberstruktur. Selv om der kan gennemføres andre behandlingstrin, før den resterende mængde vand fjernes fra det størknede ekstrudat, er det nødvendigt at resterende vand fjernes, før der sker et eller andet ukontrolleret eller spændingsløs krympning af ekstrudatet. Dette vandfjernelsestrin kan gennemføres på ekstrudatet i en tilstand, hvor det kan krympe, eller under spænding. Efter fjernelse af resterende vand kan der gennemføres sådanne yderligere ønskede behandlingstrin, som er i overensstemmelse med konventionel behandling.

Opfindelsen illustreres mere detaljeret i nedenstående eksempler, hvor alle dele og procentdele er på vægtbasis, medmindre andet er anført.

I nedenstående eksempler er anført farveintensitets- og nuanceændringsværdier. Disse værdier er fremkommet i overensstemmelse med de nedenfor beskrevne fremgangsmåder.

Farveintensitet

En fiberprøve farves med 0,5 vægtprocent, baseret på fiberens vægt, "Basic Blue 1" til fuldstændig udtrækning af farven. Derefter lufttørres den farvede prøve ved stuetemperatur, og der foretages en reflektionsmåling, som sammenstilles med en kontrol, ved anvendelse af et "Color-Eye"-apparat ved 620 m μ . Kontrolprøven er en kommerciel vådspundet acrylfiber med samme denier og som er farvet og behandlet på samme måde som forsøgsfiberen. Resultatet anføres som procent refleksion i forhold til den med kontrolprøven opnåede. I det tilfælde, hvor forsøgsfiberen har mere hulrumsstruktur end kontrolprøven, vil mere lys spredes, og den farvede forsøgsfiber vil registrere mindre end 100 procent refleksion ved 620 m μ . Ved visuel bedømmelse vil fiberen også synes svagere i farve end kontrolprøven.

Nuanceændring

20 g af en kartet og vasket fiberprøve farves med 0,5 vægtprocent "Basic Blue 1", baseret på fiberens vægt, under kogning, indtil udtrækningen er fuldstændig. En portion af den farvede fiber lufttørres ved stuetemperatur. En anden portion ovntørres ved 149°C i 20 minutter. Refleksioner af begge prøver fås ved anvendelse af et "Color-Eye"-apparat ved 620 m μ . Refleksionsændringen i den ovntørrede prøve i forhold til den lufttørrede prøve er nuanceændringen.

Eksempel 1

En polymer af 89,3 vægtprocent acrylonitrilenheder og 10,7 vægtprocent methylmethacrylatenheder, fremstillet med et redox-system af natriumpersulfat og natriummetahydrogensulfit som initiator, fremstilles ved suspensionspolymerisation, hvorved fås en polymer med en molekylvægt på 48.000 (Mk). Polymerens endestillede grupper indeholder tilstrækkeligt med sulfonsyregrupper til at tilvejebringe et svovlindhold på 0,167 vægtprocent.

Til 82,3 dele af polymeren sættes 17,7 dele vand med henblik på dannelse af en smeltemasse-blanding. Blandingen opvarmes i forbindelse med en snekkepresse til tilvejebringelse af en enkeltfase-smelteblanding, som ekstruderes gennem en spindedyse med 9060 åbninger, hver med en diameter på $120\text{ }\mu$. Smeltezonen i snekkepressen er på 190°C , og pumpeudgangstemperaturen er på 200°C . Produktionshastigheden er på 27,22 kg pr. time. Ekstrudatet ekstruderes direkte ind i en størkningszone, der er sat under tryk med vanddamp, og størkningszonen holdes ved et mættet vanddamptryk på $1,41\text{ kg/cm}^2$ overtryk. Ekstrudatet strækkes medens det befinder sig i størkningszonen, der er sat under tryk med vanddamp, i et første trin i et forhold på 3,7 og i et andet trin i et forhold på 12,0 i forhold til den lineære hastighed af smeltemassen gennem spindedysen til tilvejebringelse af et samlet strækkeforhold på 44,3. Den fremstillede fiber har en denier på 2,4 pr. filament. Fibrene deles i tre portioner og viderebehandles som beskrevet i det følgende.

En første portion behandles på konventionel måde til sammenligningsformål. De strakte filamenter underkastes dampbehandling i autoklav ved et vanddamptryk på 4,99 kg i 15 minutter, idet filamenterne er i en tilstand, som tillader dem at krympe. Der sker en krympning på 30 procent resulterende i en fiber på 3,4 denier/-filament. Denne fiber har en farveintensitet på 40 og en nuanceændring på 13, når den underkastes varm-vådbehandling.

En anden portion af de strakte filamenter underkastes tørring i en tilstand, som tillader dem at krympe, ved en temperatur af tørt termometer på 150°C og en temperatur af fugtigt termometer på 90°C i 20 minutter. Filamenterne underkastes derpå dampbehandling i autoklav ved et vanddamptryk på 4,99 kg i 15 minutter, idet filamenterne er i en tilstand, som tillader dem at krympe. Der sker en krympning på 30% resulterende i en fiber på 3,4 denier/filament. Denne fiber har en farveintensitet på 62 og en nuanceændring på 13.

En tredje portion af de strakte filamenter underkastes konditionering i en tilstand, som tillader dem at krympe, ved en temperatur af tørt termometer på 150°C og en temperatur af fugtigt

termometer på 90°C i 20 minutter. Filamenterne varmetørres derpå i 3 minutter ved 200°C i en tilstand, som tillader dem at krympe. Der sker en krympning på 21%, og der fås en fiber på 3,0 denier pr. filament. Denne fiber har en farveintensitet på 62 og en nuanceændring på 5.

Eksempel 2

Den anvendte polymer har en molekylvægt på 41.000 (Mk) og følgende sammensætning:

<u>Monomer</u>	<u>Vægtprocent</u>
Acrylonitril	87,0
Methylmethacrylat	2,0
Methacrylonitril	10,0
Acrylamidomethylpropansulfonsyre	1,0

Til 82 dele af polymeren sættes 18 dele vand og 0,25 dele zinkstearat som smøremiddel. Polymer-vandblandingen behandles ved anvendelse af en snekkepresse og en spindedyse med 2937 huller, hver med en diameter på 160 μ . Smeltetemperaturen er på 197°C og pumpeudgangstemperaturen er på 171°C. Polymersmelten ekstruderes i en mængde på 16,33 kg/time ind i en størkningszone, der er sat under tryk med vanddamp, og størkningszonen holdes ved et mættet vanddamptryk på 1,41 kg/cm² overtryk. Medens ekstrudatet er i størkningszonen, strækkes det i to trin til opnåelse af et strækkeforhold på 7,6 i det første trin og et samlet strækkeforhold på 37,1, i forhold til smeltens lineære hastighed gennem spindedyse, og der fås et filament på 5 denier.

Et strakt filament konditioneres i en tilstand, som tillader det at krympe, i 20 minutter i en ovn ved en temperatur af tørt termometer på 150°C og en temperatur af fugtigt termometer på 90°C. Den konditionerede fiber autoklaveres derpå ved et vanddamptryk på 4,99 kg i 15 minutter i en tilstand, som tillader den at krympe. Filamentet undergår en krympning på 23% resulterende i en fiber på 7,1 denier pr. filament. Fiberen har en farveintensitet på 63 og en nuanceændring på 14.

Eksempel 3

Der gås frem analogt med den i eksempel 2 angivne fremgangsmåde, idet dog polymeren har en molekylvægt på 40.000 (Mk) og nedenstående sammensætning:

<u>Monomer</u>	<u>Vægtprocent</u>
Acrylonitril	87,5
Methylmethacrylat	11,5
Acrylamidomethylpropansulfonsyre	1,0

Til 86,6 dele af den polymere sættes 13,4 dele vand og 0,25 dele glycerolstearat som smøremiddel. Spindedysen har 2937 huller, hver med en diameter på 120 μ , smeltetemperaturen er på 172°C, og pumpeudgangstemperaturen er på 153°C. Polymersmelten behandles i en mængde på 15,88 kg/time, og strækningen sker i to trin med et strækkeforhold på 5,5 i det første trin og et samlet strækkeforhold på 42,9 resulterende i et filament på 3,7 denier. Fiberen konditioneres og autoklaveres som i eksempel 2, under hvilken behandling der sker en krympning på 30 procent, og der fås en fiber på 5,3 denier/filament. Fiberen har en farveintensitet på 72 og en nuanceændring på 13.

Eksempel 4

Der fås frem analogt med den i eksempel 2 angivne fremgangsmåde. Polymeren har en molekylvægt på 49.000 (Mk) og er fremstillet ved at polymerisere acrylonitril og methylmethacrylat i nærværelse af polyvinylalkohol, således at den færdige blanding består af 82,5 dele acrylonitril, 11,0 dele methylmethacrylat og 6,5 dele polyvinylalkohol. Til 79,5 dele af polymeren sættes 20,5 dele vand og 0,25 dele glycerolstearat som smøremiddel. Polymersmeltetemperaturen er på 178°C, og pumpeudgangstemperaturen er på 161°C. Smelten ekstruderes i en mængde på 12,70 kg/time. Strækningen sker i et strækkeforhold på 3,7 i et første trin og et samlet forhold på 34,1, og der fås et filament på 5 denier. Filamenterne konditioneres som i eksempel 2, under hvilken behandling der sker en krympning på 32

procent resulterende i en fiber på 8,0 denier pr. filament. Fiberen har en farveintensitet på 74 og en nuanceændring på 5.

Eksempel 5

Der gås frem analogt med den i eksempel 2 beskrevne fremgangsmåde. Polymeren er fremstillet i nærværelse af polyvinylalkohol således, at den færdige blanding består af 84,1 dele acrylonitril, 11,9 dele methylmethacrylat, 0,5 dele acrylamidomethylpropansulfonsyre og 3,5 dele polyvinylalkohol. Polymeren har en molekylvægt på 41.900 (Mk). Til 82 dele af polymeren sættes 18 dele vand og 0,25 dele glycerolstearat som smøremiddel. Spindedysen har 2937 huller, hver med en diameter på 120 μ . Polymersmeltetemperaturen er på 178°C, og pumpeudgangstemperaturen er på 166°C. Smelten ekstruderes i en mængde på 12,70 kg/time. Strækningen sker i et første trin i et strækkeforhold på 3,4 og et samlet strækkeforhold på 18,6 til tilvejebringelse af en filamentdenier på 3. Filamenterne konditioneres som i eksempel 4, hvorunder der sker en krympning på 30 procent resulterende i en fiber på 5 denier/filament. Fiberen har en farveintensitet på 81 og en nuanceændring på 15.

Eksempel 6

Der gås frem analogt med den i eksempel 5 angivne fremgangsmåde under anvendelse af den samme polymerblanding. Til 84,8 dele polymerblanding sættes 15,2 dele vand og 0,25 dele glycerolstearat som smøremiddel. Polymersmeltetemperaturen er på 175°C, og pumpeudgangstemperaturen er på 162°C. Polymersmelten behandles i en mængde på 14,97 kg/time. Det første strækkeforhold er på 3,4, og det samlede strækkeforhold er på 29,2 resulterende i en filamentdenier på 3. Filamenterne konditioneres i en tilstand, som tillader dem at krympe, ved en temperatur af tørt termometer på 138°C og en temperatur af fugtigt termometer på 74°C i 20 minutter efterfulgt af autoklavering ved et vanddamptryk på 4,99 kg i 15 minutter, hvorunder der sker en krympning på 30%, og der fås en fiber på 4,6 denier/filament. Fiberen har en farveintensitet på 77 og en nuanceændring på 12.

Eksempel 7

Der gås frem analogt med den i eksempel 5 angivne fremgangsmåde under anvendelse af den samme polymerblanding. Til 82,7 dele af polymerblandingen sættes 17,3 dele vand og 0,25 dele glycerolstearat som smøremiddel. Smeltetemperaturen er på 175°C, og pumpeudgangstemperaturen er på 158°C. Smelten ekstruderes i en mængde på 14,97 kg/time. Det første strækkeforhold er på 3,2, og det samlede strækkeforhold er på 28,6, hvorved der fås en filamentdenier på 3. Fiberen konditioneres som i eksempel 5, hvorunder der sker en krympning på 30 procent resulterende i en fiber på 5,0 denier pr. filament. Fiberen har en farveintensitet på 83 og en nuanceændring på 9.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en acrylonitrilpolymerfiber, ved hvilken en homogen enkeltfase-smeltemasse af acrylonitrilpolymer og vand ekstruderes gennem en spindedyse direkte ind i en størkningszone med mættet vanddamp, der holdes under tryk, således at størkningszonens temperatur ligger i intervallet 10-45°C under smeltepunktet for polymer-vand-blandingen, og det nydannede ekstrudat underkastes orienteringsstrækning, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en acrylonitrilpolymer som indeholder mindst 50 vægtprocent acrylonitrilenheder, 1-10 vægtprocent enheder af en hydrofil monomer og en eventuel resterende del af en eller flere med acrylonitril copolymeriserbare monomere, at der anvendes en polymer-vand-blanding indeholdende 10-20 vægtprocent vand og 80-90 vægtprocent polymer, og at det strakte ekstrudat tørres ved en temperatur af tørt termometer i området 120-180°C og en temperatur af fugtigt termometer i området 60-100°C, hvorved der tilvejebringes en fiber med en farveintensitet på mindst 60 og en nuanceændring på mindre end 15, når den underkastes varm-vådbehandling.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at acrylonitrilpolymeren har en tilstrækkelig mængde endestillede sulfonsyregrupper til at tilvejebringe et svovlindhold på 0,167 vægtprocent.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at acrylonitrilpolymeren består af 87 vægtprocent acrylonitril, 2 vægtprocent methylemethacrylat, 10 vægtprocent methacrylonitril og 1 vægtprocent acrylamidomethylpropansulfonsyre.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at acrylonitrilpolymeren består af 87,5 vægtprocent acrylonitril, 11,5 vægtprocent methylemethacrylat og 1,0 vægtprocent acrylamidomethylpropansulfonsyre.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at acrylonitrilpolymeren er fremstillet ved at polymerisere 82,5 vægtprocent acrylonitril og 11,0 vægtprocent methylemethacrylat i nærværelse af 6,5 dele polyvinylalkohol.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at acrylonitrilpolymeren er fremstilles ved at polymerisere 84,1 vægtprocent acrylonitril, 11,9 vægtprocent methylmethacrylat og 0,5 vægtprocent acrylamidomethylpropansulfonsyre i nærværelse af 3,5 vægtprocent polyvinylalkohol.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det nydannede ekstrudat strækkes i et strækkeforhold på 25 eller større i et eller flere trin.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at polymer-vand-blandingen indeholder et smøremiddel af glycerolstearattypen som forarbejdningshjælpemiddel.