

①9



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①1

Veröffentlichungsnummer: **0 013 541 B1**

①2

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④5

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
08.12.82

⑤1

Int. Cl.³: **D 01 D 5/42, D 01 F 6/38**

②1

Anmeldenummer: **79810189.5**

②2

Anmeldetag: **28.12.79**

⑤4

Verfahren zur Herstellung von Fasern aus thermoplastischen Polymerisaten des Acrylnitrils.

③0

Priorität: **04.01.79 CH 41/79**

⑦3

Patentinhaber: **Amrotex AG, CH-8750 Glarus (CH)**

④3

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.07.80 Patentblatt 80/15

⑦2

Erfinder: **Stampa, Guido, Dr.-chem., Pantelweg 7, CH-4153 Reinach (CH)**
Erfinder: **Büttiker, Gero, Dr. Dipl.-Ing., Chellengüetli, CH-8811 Hirzel (CH)**
Erfinder: **Meier, Peter, Dr.-chem, Pfannenstielstrasse 18, CH-8820 Wädenswil (CH)**

④5

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.12.82 Patentblatt 82/49

⑦4

Vertreter: **Schmid, Rudolf et al, c/o ISLER & SCHMID Patentanwaltsbureau Walchestrasse 23, CH-8006 Zürich (CH)**

⑧4

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB LU NL SE

⑤6

Entgegenhaltungen:
CH-A-450 894
DE-A-1 469 160
FR-A-1 208 402
FR-A-1 428 992
FR-A-1 559 289
US-A-3 364 102

EP 0 013 541 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Verfahren zur Herstellung von Fasern aus thermoplastischen Polymerisaten des Acrylnitrils

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fasern aus einem Polymerisat des Acrylnitrils mit Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure, das eine molare Konzentration der Acrylnitrileinheiten im Bereich von 50 bis 96% aufweist.

Es ist bekannt, daß z. B. für die Fertigung von Bauelementen, wie Rohre, Platten, Pflanzkasten, etc., Asbestfasern als Armierungsmaterial und/oder Füllkörper verwendet werden. Weiter ist bekannt, daß Asbest nicht in unbegrenzten Mengen zur Verfügung stehen wird und zu denjenigen Naturstoffen gezählt werden muß, deren Vorräte sich bald erschöpfen können. Aus diesem Grunde wird von Seiten der einschlägigen Industrie immer wieder versucht, die Asbestfasern durch anderes Fasermaterial zu ersetzen, unter anderem auch durch Fasern aus Kunststoffen, wie Polypropylen, Polyester, Polyamid, etc. Polypropylenfasern haben den Nachteil, daß die Adhäsion mit den hydraulischen Bindemitteln resp. deren Erhärtungsprodukten schlecht ist; deshalb sind Versuche bekannt, netzartig verbundene Polypropylenfasern zu verarbeiten. Polyester- und Polyamidprodukte, welche sich zu Fasern aufspießen lassen, erweisen sich ebenfalls als ungeeignet, weil sie nicht alkalifest sind. Andere Kunststoffe, wie z. B. PVC, die von ihren chemischen Eigenschaften her gesehen für die Verarbeitung zusammen mit hydraulischen Bindemitteln geeignet sein können, erweisen sich als wenig aufspießbar.

Die FR-A-1 208 402 und FR-A-1 559 289 beschreiben Polymere oder Copolymere des Acrylnitrils, Polyacrylsäureester und Polymethacrylsäureester, wie Polymethylmethacrylat, resp. homogene Terpolymere aus Acrylnitril, Styrol und N-o-Chlorophenylmaleinsäureamid, die im Naßverfahren zu Filmen und Fasern verarbeitet werden. Diese Fasern eignen sich jedoch nicht für die genannten Zwecke.

Nun hat sich, für die Fachwelt überraschend, gezeigt, daß sich extrudierte Schläuche oder Bänder aus einem Polymerisat des Acrylnitrils mit Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure, das eine molare Konzentration der Acrylnitrileinheiten im Bereich von 50 bis 96% aufweist relativ leicht in feinste Fasern aufspießen lassen, welche ihrerseits, dank der polaren Gruppen dieses Polymerisates, eine äußerst gute Haftung an Erhärtungsprodukten von Bindemitteln, aber auch an cellulosehaltigen Produkten, aufweisen. Diese Hafteigenschaften prädestinieren die genannten gespleißten Fasern, als leichtes Armierungs- und Füllmaterial eingesetzt zu werden.

Ziel der Erfindung ist es, solches Fasermaterial herzustellen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung von Fasern aus einem thermoplastischen Polymerisat des Acrylnitrils mit Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure, das eine molare Konzentration der Acrylnitrileinheiten im Bereich von 50 bis 96% aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerisat ein Pffropfpolymerisat von Acrylnitril/Butadien und/oder -Isopren oder aus Acrylacrylaten verwendet, das Polymerisat zu Bändern oder Schläuchen extrudiert, diese bei Temperaturen zwischen 100 und 150°C uniaxial reckt und nach Abkühlen aufspießt.

Zum Beispiel wird mit einem Extruder, welcher mit einer Schlauchdüse ausgerüstet ist, bei einer Temperatur von 170 bis 185°C ein Pffropfpolymerisat der oben definierten Art zu einem Schlauch von 16/14 mm Durchmesser extrudiert. Dieser Schlauch wird sodann kurz nach dem Extruder, also noch im thermoplastischen Bereich, um das Zweifache und nach dem Abzugswerk im thermoelastischen Bereich bei einer Temperatur von 100 bis 150°C mittels eines Walzwerkes auf das Dreifache bis Elfache gereckt und anschließend gespleißt. Es zeigt sich nun, daß die Neigung zum Spleißen sich parallel mit der Erhöhung und Geschwindigkeit der Reckung vergrößert. Vorzugsweise wird vierfach bis achtfach gereckt. Die Feinheit der einzelnen Spleißfasern nimmt in zunehmendem Maß mit dem Anwachsen der Reckstrecke zu.

Derart extrudierte, gereckte und gespleißte Schläuche oder Bänder können als Endlofasern oder im Stapel von 1 bis 10 mm Länge geschnitten als Armierungsmaterial eingesetzt werden z. B. in gebundenen Bauelementen.

Vorzugsweise wird ein Copolymerisat aus Acrylnitril und Alkylacrylat, aufgepfropft auf ein Copolymerisat aus Acrylnitril/Butadien, im Handel unter dem Namen BAREX® bekannt, verwendet.

Das Polymerisat kann Füllstoffe und Pigmente, wie Ruß, TiO₂, Kreide, Hochofenschlacke, etc. enthalten.

Die Herstellung der hydraulisch gebundenen Bauelemente selbst kann nach bekannten Verfahren erfolgen, die den Fabrikationsprozessen für Papier und Asbestzementplatten und -formstücke nicht unähnlich sind, z. B. durch Aufschlämmen der Fasern mit Bindemitteln, wie Zement und viel Wasser, Bildung eines Faservlieses auf Sieben und Trocknen und Pressen des Vlieses.

Das Mischungsverhältnis zwischen Fasern und Zement liegt je nach Faserlänge resp. je nach den Anforderungen, die an das fertige Produkt gestellt werden im allgemeinen zwischen 1 : 3 bis 1 : 15. Das Aufspießen der geschnittenen Schlauchstücke in die einzelnen Fasern kann auch erst beim Mischen mit den hydraulischen Bindemitteln erfolgen.

Herstellung der aufspießbaren BAREX®-Schläuche und deren Eigenschaften

Bei- spiel	Extrudieren				Recken								Auf- wickeln	
	Schwabenthon-Extruder SM 22				Abzugswerk				3-Walzenwerk					Reckzone
	Zylinder				Walze				Reckzone					
	upm	1	2	3	Kopf	Düse	m/min.	Band- breite		1	2	3		
	°C	°C	°C	°C	°C	mm	m/min.	mm	°C	°C	°C	m/min.	m/min.	
1	30	170	170	180	185	Schlauch 16/14	9,0	10	110	115	125	9,2	ca. 100 cm Raumtemp.	40
2	35	170	170	180	180	Schlauch 16/14	9,0	10	110	120	125	9,2	do.	54
3	35	170	170	180	180	Schlauch 16/14	9,0	10	110	120	135	9,2	do.	45
4	35	170	170	180	180	Schlauch 16/14	9,0	10	110	120	135	9,2	do.	27

0 013 541

Technologische Daten

Beispiel	Reckung	Reißfestigkeit kp/cm ²	Dehnung %	Elast. modu! kp/cm ²	Schrumpfung 10°/100°C	Spleißeffekt
1	4,5 fach	1535	5,9	—	49%	++
2	6 fach	1730	6,2	56141	ca. 70%	+++
3	5 fach	1616	10,4	53661	ca. 60%	++
4	3 fach	1708	5,3	55261	ca. 75%	++

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Fasern aus einem thermoplastischen Polymerisat des Acrylnitrils mit Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure, das eine molare Konzentration der Acrylnitrileinheiten im Bereich von 50 bis 96% aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerisat ein Pfropfpolymerisat von Acrylnitril/Acrylsäure- oder Methacrylsäureester, aufgepfropft auf ein Copolymerisat aus Acrylnitril/Butadien und/oder -Isopren oder aus Acrylacrylaten verwendet, das Polymerisat zu Bändern oder Schläuchen extrudiert, diese bei Temperaturen zwischen 100 und 150°C uniaxial reckt und nach Abkühlen aufspließt.

Claim

A method for producing fibers from a thermoplastic polymerisate of acrylonitrile with esters of acrylic or methacrylic acid, which polymer has a molar concentration of acrylonitrile units in the range of 50 to 96%, characterized in that a graft polymerisate of acrylonitril/acrylic or methacrylic acid ester grafted on a copolymerisate of acrylonitril/butadiene and/or -isoprene or of acryloacrylates is used as polymerisate, said polymerisate is extruded to strips or tubes, said strips or tubes are uniaxially stretchend at temperatures between 100 and 150°C and are split after cooling.

Revendication

Procédé pour la fabrication de fibres d'un polymerisat thermoplastique de l'acrylonitrile avec des esters de l'acide acrylique et/ou méthacrylique, ce polymérisat ayant une concentration molaire des unités d'acrylonitrile dans la gamme de 50 à 95%, caractérisé en ce qu'on utilise comme polymérisat un polymérisat greffé d'acrylonitrile/ester d'acide acrylique ou méthacrylique greffé sur un copolymérisat d'acrylonitrile/butadiène et/ou -isoprène ou d'acrylates, qu'on extrude ce polymérisat en ruban ou en tuyaux, on les étend uniaxialement à des températures entre 100 et 150°C et on sépare les fibres après refroidissement.