



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 019 870
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 80102876.2

⑥① Int. Cl.³: **D 01 F 6/54**

⑳ Anmeldetag: 23.05.80

③① Priorität: 02.06.79 DE 2922667

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 10.12.80
Patentblatt 80/25

⑦② Erfinder: **Fester, Walter, Dr., Steinweg 13, D-6240 Königstein/Taunus (DE)**
Erfinder: **Huber, Bernd, Dr., Rebenstrasse 7, D-6200 Wiesbaden (DE)**
Erfinder: **Schmidt, Gerhard, Kelheimer Strasse 109, D-6232 Bad Soden am Taunus (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT DE FR GB IT**

⑤④ **Fäden und Fasern aus Acrylnitril-Copolymer-Mischungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft flammhemmende Fäden und Fasern und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die fadenbildende Substanz besteht aus einer Mischung aus

20-70 Gew.% eines Acrylnitrilcopolymeren A, das zu wenigstens 80 Gew.% aus Acrylnitrileinheiten und 80-30 Gew.% eines Acrylnitrilcopolymeren B, das zu 50-75 Gew.% aus Acrylnitrileinheiten, 25-45 Gew.% aus Vinylchlorid- und/oder Vinylidenchlorideinheiten und bis zu 5 Gew.% aus anderen copolymerisierbaren Einheiten aufgebaut ist.

Die Fäden und Fasern weisen einen Kockschrumpf von wenigstens 20% und eine Knotenfestigkeit von wenigstens 10 cN/tex auf und werden durch Verspinnen der trüben, jedoch nicht entmischenden Lösungen aus Copolymermischung in einem aprotischen Lösungsmittel unter Anwendung geringerer Verstreckungen erhalten.

EP 0 019 870 A1

Fäden und Fasern aus Acrylnitril-Copolymer-Mischungen
sowie Verfahren zu ihrer Herstellung

- Die Erfindung betrifft flammhemmende Acrylfäden und -fasern, die neben hohem Schrumpf insbesondere eine geringe Sprödigkeit aufweisen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung. Die fadenbildende Substanz dieser Fäden und Fasern besteht dabei aus einer Mischung verschiedener Acrylnitrilcopolymerer, die in den zur Verspinnung eingesetzten aprotischen Lösungsmitteln keine homogene Lösung bilden, sich aber auch nicht entmischen.
- 5
- 10 Es ist bekannt, Acrylfasern mit hohen Schrumpfwerten herzustellen. In der DE-OS 25 32 120 wird beispielsweise ein solches Verfahren beschrieben. Derartige Hochschrumpffäden können danach durch eine Sattdampffixierung der noch nicht verstreckten Spinnfäden und eine anschließen-
- 15 den Verstreckung um den Faktor 1:3,5 bis 1 : 5,0 erhalten werden. So hergestellte Hochschrumpffasern weisen jedoch eine große Sprödigkeit auf, die zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung der Fasern und damit zu einer verminderten Gebrauchstüchtigkeit
- 20 führt. Diese Acrylfasern weisen darüberhinaus keine flammhemmenden Eigenschaften auf.

- Es ist weiterhin bekannt, daß Fäden aus Copolymeren des Acrylnitrils mit steigendem Gehalt an Vinylchlorid- oder Vinylidenchlorid-Bausteinen stark zunehmende Schrumpfwerte aufweisen. Da derartige Comonomerbestandteile den Fäden und Fasern flammhemmende Eigenschaften verleihen können, hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Gebrauchstüchtigkeit der Fasern aus derartigen Copolymerisaten zu
- 25
- 30 verbessern.

- Beispielsweise sind Fasern bekannt, die z.B. aus einem Polymer mit 60 % Acrylnitril und 40 % Vinylchlorid bestehen, einen Schrumpf von mehr als 30 % aufweisen und auch eine gute Knotenfestigkeit besitzen. Der große Nachteil dieser Fasern aus derartigen Copolymeren besteht jedoch darin, daß sie eine zu geringe Temperaturbeständigkeit aufweisen, sowie eine sehr starke Abhängigkeit der Schrumpfwerte von der Behandlungstemperatur. Werden derartige Fäden beispielsweise durch Behandlung in kochendem Wasser ausgeschrumpft, so führt eine spätere Temperaturbehandlung bereits bei geringfügig höheren Temperaturen zu einer weiteren starken Schrumpfung. Bei Temperaturen um 150°C ist die Schrumpfung im allgemeinen so groß, daß eine Faserstruktur nicht mehr erkannt werden kann. Es ist beispielsweise unmöglich, derartige Fäden oder Fasern für die Herstellung von Teppichen zu benutzen, da sie die Temperaturen, die für die Ausführung der Rückenbeschichtung notwendig sind, nicht überstehen.
- 20 Eine Verbesserung der textiltechnologischen Gebrauchstüchtigkeit derartiger Fäden aus Acrylnitril-Vinylchlorid/Vinylidenchlorid-Copolymeren ist möglich durch den Einsatz von Mischungen verschiedener Acrylnitrilcopolymerisate bei denen die eine Komponente weitgehend aus Polyacrylnitril und die andere Komponente überwiegend aus Polyvinylchlorid oder Polyvinylidenchlorid besteht. Durch den Einsatz derartiger Mischungen ist es möglich, die Nachteile von Fäden aus Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymeren, wie z.B. Klebetemperaturen unter 150°C, geringe
- 30 Thermostabilität, Empfindlichkeit gegenüber gebräuchlichen Lösungsmitteln usw. zu verringern. Bei diesem Einsatz von Mischungen verschiedener Copolymerisate zur Herstellung von Acrylfasern wird gleichzeitig beobachtet, daß die Schrumpfeigung derartiger Fasern deutlich reduziert ist.
- 35

Bei der Herstellung von Spinnlösungen aus verschieden-
artigen Acrylnitrilcopolymerisaten tritt jedoch eine
weitere Schwierigkeit auf, die als Unverträglichkeit der
Copolymeren bezeichnet wird. Werden nämlich beispiels-
5 weise die verschiedenen Copolymeren einzeln in Dimethyl-
formamid^d gelöst, so tritt bei Durchmischung der beiden
Copolymerspinnlösungen häufig eine Trübung oder sogar
Entmischung auf. Es bestand lange die Ansicht, daß eine
derartige Unverträglichkeit der Copolymerisate in der
10 Spinnlösung auch nachteilige Folgen für die Qualität
daraus erzeugter Fäden und Fasern haben müßte. Der Litera-
tur kann eine ganze Reihe von Vorschlägen entnommen
werden, wie diese Unverträglichkeit beispielsweise durch
Zusatz lösungsvermittelnder Copolymerisate (DE-AS
15 12 79 889), durch Einsatz von Pfropfpolymerisaten
(US-PS 27 63 631) oder durch Auswahl bestimmter Mischungs-
bereiche ausgewählter Copolymerzusammensetzungen sowie
durch besondere Gestaltung der Polymerisationsbedingungen
(DE-AS 15 69 153) wieder aufgehoben werden kann.

20 Die so erhaltenen Fäden und Fasern können bei geeigneter
Auswahl der Copolymeren und der Mischungsverhältnisse
sich in ihren Eigenschaften denen von Polyacrylnitril-
fäden nähern. Derartige Fäden können beispielsweise
25 wieder eine höhere Erweichungstemperatur und geringere
Lösungsmittlempfindlichkeit aufweisen aber auch ihre
Schrumpfwerte sind gering.

In den letzten Jahren wurde erkannt, daß es auch möglich
30 ist, miteinander unverträgliche Acrylnitrilcopolymerisate
aus Lösungen zu verspinnen. So werden beispielsweise in
der DE-OS 23 40 463 nicht-entflammbare Fasern aus zwei
Acrylnitril-Vinylidenchlorid-Copolymerisaten beschrieben,
die jedoch nur einen geringen Schrumpf aufweisen. Das
35 gleiche gilt auch für Fäden, die gemäß der DE-OS

16 69 566 aus einer fadenbildenden Polymermischung bestehen, wobei vorzugsweise mehr als 90 % dieser Mischung aus Polyacrylnitril und weniger als 10 % aus Polyvinylchlorid oder einem entsprechenden Copolymer bestehen. Auch hier werden Fäden und Fasern erhalten, die nur geringe Schrumpfwerte zeigen.

Es bestand also nach wie vor die Aufgabe, flammhemmende Fäden und Fasern aus Acrylnitrilcopolymeren herzustellen, die sich durch einen hohen Schrumpf bei geringer Sprödigkeit auszeichnen und die außerdem oberhalb der schrumpfauslösenden Temperatur über einen größeren Temperaturbereich von z.B. 140 - 190°C hinweg, keinen wesentlichen zusätzlichen Schrumpf mehr aufweisen und zur Herstellung schwerentflammbarer Artikel geeignet sind.

Überraschend wurde gefunden, daß man Fäden und Fasern mit einem derart breiten Eigenschaftsspektrum herstellen kann, wenn man wenigstens zwei Acrylnitrilcopolymere unterschiedlicher Zusammensetzung, von denen mindestens eines Halogen enthält, miteinander aus einer Lösung verspinnt, wobei die Polymeren in den angewandten Lösungsmitteln nicht miteinander verträglich sind. Die fadenbildende Substanz dieser Fäden und Fasern besteht aus einer Mischung aus 20 - 70 Gew.-% eines Acrylnitrilcopolymers A, das zu wenigstens 80 Gew.-% aus Acrylnitrileinheiten und zu 0,3 - 20 Gew.-% aus anderen mit Acrylnitril copolymerisierbaren Einheiten aufgebaut ist und 80 - 30 Gew.-% eines Acrylnitrilcopolymers B, das zu 50 - 75 Gew.-% aus Acrylnitrileinheiten, zu 25 - 45 Gew.-% aus Vinylchlorid- und/oder Vinylidenchlorid-Einheiten und zu 0 - 5 Gew.-% aus anderen mit Acrylnitril copolymerisierbaren Einheiten aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Fäden und Fasern zeichnen sich durch einen hohen Kochschrumpf von 20 % und mehr und eine

Knotenfestigkeit von mehr als 10 cN /tex aus. Die fadenbildende Substanz ist in N,N-Dimethylformamid als 24 Gew.-%ige Lösung nicht homogen löslich.

- 5 Bevorzugt werden Fäden und Fasern bei denen die Mischung der Copolymeren A und B im Gewichtsverhältnis 40 : 60 bis 60 : 40 steht.

- 10 Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Fäden und Fasern einen Kochschrumpf von mehr als 30 % und eine Knotenfestigkeit von mehr als 12 oder sogar mehr als 15 cN/tex auf. Eine besonders günstige Eigenschaft der erfindungsgemäßen Fäden und Fasern besteht darin, daß der
- 15 Schrumpfwert nur eine geringe Abhängigkeit von der Schrumpftemperatur zeigt. Wird bei den erfindungsgemäßen Fäden oder Fasern beispielsweise der Schrumpf durch eine Temperaturbehandlung mit Sattedampf bei 110°C ausgelöst, die Fäden jedoch in einer nachfolgenden Weiterverarbeitungsstufe Temperaturen von z.B. 120 oder 140°C
- 20 ausgesetzt, so ist der zusätzliche Schrumpf, der durch die höhere Temperatur über der Auslösungstemperatur verursacht wird, sehr gering. Im Gegensatz dazu zeigen Fasern aus einem homogenen Copolymer mit vergleichbarem Halogengehalt stark zunehmende Schrumpfwerte bei einer
- 25 solchen Temperatursteigerung, die bis zur völligen Auflösung der Faserstruktur führen können.

- Die Acrylnitrilcopolymeren A und B sollen dabei aus Acrylnitrileinheiten und im Fall des Copolymers B zusätzlich aus Vinylchlorid- und/oder Vinylidenchlorideinheiten aufgebaut sein und weiterhin andere mit Acrylnitril copolymerisierbare Einheiten aufweisen.

- Als geeignete Comonomere des Acrylnitrils seien hier beispielsweise aufgeführt: Acryl-, α -Chloracryl- und
- 35 Methacrylsäure bzw. deren Ester oder Amide wie z.B. Methylmethacrylat, Acrylsäuremethylester, Acrylamid,

- Methacrylnitril, Vinylketone wie z.B. Methylvinylketon und Vinylcarboxylate wie z.B. Vinylacetat, andere die Vinylgruppe enthaltende Verbindungen wie z.B. Vinylsulfonsäure, Allyl- und Methallylsulfonsäure, Äthylen- α,β -Dicarbonsäuren und ihre Anhydride oder Derivate, Styrole, vinylsubstituierte tertiäre heterocyclische Amine wie Vinylpyridine und Vinylimidazole sowie Vinylhalogenverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylbromid usw.
- Bei den anderen mit Acrylnitril copolymerisierbaren Monomeren zur Herstellung des Copolymers B sind definitionsgemäß Vinylchlorid und Vinylidenchlorid in diesem Zusammenhang auszuschließen.
- Unter nicht homogen löslich wird die Unverträglichkeit der in Mischung eingesetzten Copolymeren verstanden. Diese Unverträglichkeit der Polymeren ist bereits mit bloßem Auge an der Trübung der entsprechenden Lösungen zu erkennen. Eine quantitative Aussage zur Abstufung der Unverträglichkeit verschiedener Copolymerer ist nur mit Hilfe spektralphotometrischer Methoden möglich. Eine geeignete Bestimmungsmethode besteht aus der Herstellung einer 24 %igen Lösung der Copolytermischung oder der daraus hergestellten Fasern in N,N-Dimethylformamid. Diese Lösung wird in einer 1 cm Glasküvette mit Hilfe des Spektralphotometers DB-GT der Firma Beckman gegen Luft vermessen, wobei die Absorption (Meßbereich 0 bis 2 A) bei 850 nm ermittelt wird. Entsprechende Meßwerte, die nach dieser Meßmethode erhalten wurden, werden in den Beispielen genannt. Unter den gewählten Meßbedingungen ist eine Unverträglichkeit bzw. eine nicht mehr homogene Lösung in jedem Fall vorhanden, sofern ein Absorptionswert $> 0,20$ gefunden wird.
- Das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fäden und Fasern erforderliche Spinnverfahren unterscheidet sich wesentlich von den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung

von Hochschrumpffasern aus Polyacrylnitril bzw. ent-
sprechenden Copolymeren. Es wurde nämlich gefunden, daß
die erfindungsgemäßen Hochschrumpffäden bei ihrer Her-
stellung keiner Dampfifixierung vor oder nach der Trocknung,
5 wie sie beispielsweise in der DE-OS 25 32 120 beschrieben
wird, bedürfen. Das Herstellverfahren ist dadurch
wesentlich vereinfacht.

Dieses für Hochschrumpffäden und Fasern neuartige Ver-
fahren besteht im wesentlichen aus den folgenden Arbeits-
10 schritten. Zwei in Lösung unverträgliche Copolymere des
Acrylnitrils A und B werden in dem gewünschten Verhältnis
gemischt. Diese Mischung wird in einem aprotischen Lösungs-
mittel, bevorzugt in Dimethylformamid oder Dimethyl-
15 acetamid in einem Rührkessel zu einer Spinnlösung üblicher
Konzentration gelöst. Übliche Konzentrationen derartiger
Spinnlösungen liegen im allgemeinen über 20 Gew.-%, in
den nachfolgenden Beispielen wurde jeweils 24 Gew.-%ige
Lösungen eingesetzt. Die Herstellung der Spinnlösung aus
20 der Mischung der Copolymeren kann auch in der Weise er-
folgen, daß man die einzelnen Copolymeren zunächst getrennt
löst, dann diese Lösung mit Hilfe eines dynamischen oder
statischen Mischers zu der gewünschten Kombination ver-
mischt.

25 Eine auf diese Weise hergestellte Lösung wird nach der
üblichen Entgasung und Sicherheitsfiltration mit Hilfe
einer Spinnpumpe durch Spinndüsen gepreßt. Es ist dabei
zweckmäßig, die Spinnlösung vor dem Verspinnen auf er-
30 höhte Temperaturen aufzuwärmen. Die Fadenbildung
nach der Düse erfolgt dann je nach benutztem Spinnver-
fahren entweder durch Diffusion eines Anteils der
Lösungsmittelmoleküle in den umgebenden Gasraum beim
Trockenspinnverfahren bzw. in das wäßrige Fällbad,
35 das üblicherweise neben Wasser auch einen höheren Prozent-
satz an dem benutzten Lösungsmittel enthält.

- Die frischgesponnenen Fäden, die üblicherweise noch einen größeren Prozentsatz an dem Polymerlösungsmittel enthalten, werden nach der Verfestigung im Spinnbad oder im Heizschacht beim Trockenspinnverfahren, einer Naßver Streckung unterworfen. Das Ver Streckbad, das vorzugsweise neben Wasser auch größere Mengen Lösungsmittel enthält, sollte eine Temperatur von 40 - 90°C aufweisen. Die Fäden werden darin im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 2,5, vorzugsweise 1 : 1,2 bis 1 : 1,7 ver Streckt. An diese Ver Streckung schließt sich die übliche Wäsche und Ausrüstung der Fäden mit oberflächenaktiven Mitteln, die sogenannte Avivage, an. Es ist dabei von Vorteil, den Fäden während dieser Wasch- und Avivagebehandlung die Möglichkeit zu einer geringen Schrumpfung zu gestatten. Ein Schrumpf bis zu 15 % hat sich als vorteilhaft erwiesen. Im Anschluß daran werden die Fäden ohne Zulassung eines weiteren Schrumpfes bei Temperaturen vorzugsweise unter 150°C getrocknet und anschließend unter Einwirkung eines Heizaggregates einer Nachver Streckung von 1 : 1,2 bis 1 : 4, vorzugsweise 1 : 1,5 bis 1 : 2,3 ver Streckt. Die Gesamtver Streckung, d.h. die Wirkung der Naßver Streckung und der Nachver Streckung zusammen, sollte im Bereich von 1 : 1,5 bis 1:4, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 3 liegen.
- Die Nachver Streckung erfolgt ohne die Einwirkung von Dampf auf die getrockneten Fäden. Besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz von sogenannten Kontaktheizstrecken bewährt. Die Heizertemperatur sollte zwischen 120 und 180°C vorzugsweise 130 bis 150°C liegen.
- Die so behandelten Fäden und Fasern können dann üblichen weiteren Behandlungsschritten unterworfen werden, wie z.B. einer mechanischen Kräuselung, Zerschneiden zu Stapelfasern usw.
- Die erhaltenen Fäden bzw. Fasern sind aufgrund ihres

- Halogengehaltes flammhemmend. Sie zeichnen sich durch einen hohen Schrumpf, eine sehr geringe Sprödigkeit und eine sehr gute Temperaturbeständigkeit aus. Erfindungsgemäße Fasern ergeben in Mischung mit normalschrumpfenden Fasern
- 5 Garne, die einen besonders hohen Bausch aufweisen können. Die flammhemmende Wirkung der erfindungsgemäßen Hochschrumpffasern bleiben bei Fasermischungen insbesondere dann erhalten, wenn auch die nichtschrumpfenden Fasern dieser Mischung entsprechend flammhemmend sind.

10

Zur Verdeutlichung der Erfindung sollen die nachfolgend beschriebenen Beispiele dienen. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich Mengen und Prozentangaben auf Gewichtseinheiten.

Beispiel 1 bis 14

In den nachfolgend beschriebenen Beispielen wurden die folgenden Copolymere eingesetzt.

5 <u>Tabelle 1</u>		
Copolymer		Polymerzusammensetzung
<u>Bezeichnung</u>		
10	a	94,3 % Acrylnitril,
		6 % Arylsäuremethylester
		0,7 % Na-Methallylsulfonat
	b	57 % Acrylnitril
		40 % Vinylidenchlorid
		3 % Na-Methallylsulfonat
15	c	80 % Acrylnitril,
		15 % Vinylidenchlorid,
		3 % Acrylsäuremethylester,
		2 % Natriummethallylsulfonat
20	d	67 % Acrylnitril,
		30 % Vinylidenchlorid,
		3 % Na-Methallylsulfonat
25	e	72 % Acrylnitril,
		25 % Vinylidenchlorid,
		3 % Na-Methallylsulfonat.

Diese Copolymerisate wurden einzeln und in Mischungen in N,N-Dimethylformamid bzw. N,N-Dimethylacetamid zu
 30 24 % igen Lösungen gelöst. Jede auf diese Weise hergestellte Lösung wurde auf 60°C aufgeheizt und mit Hilfe einer Spinnpumpe durch eine Spinnöse mit 300 Loch und einem Lochdurchmesser von 80 µm in ein Fällbad gesponnen, das zu 49 % aus Wasser und 51 % aus Dimethylformamid
 35 bestand. Die Temperatur des Koagulierbades betrug 69°C. Das erhaltene Spinnkabel wurde mit 13 m/min von der Düse abgezogen und in einem Verstreckbad im Verhältnis 1:1,45

verstreckt. Die Zusammensetzung des Streckbades betrug 64 % Dimethylformamid und 36 % Wasser, die Temperatur lag bei 80°C. Das so verstreckte Kabel wurde anschließend in weiteren Bädern nach bekannten Verfahren gewaschen und
5 aviviert, bei diesen Verfahren wurde insgesamt ein Schrumpf von 10 % zugelassen. Das Kabel wurde anschließend auf einem Walzentrockner ohne weitere Zulassung eines Schrumpfes bei 135°C getrocknet.

- 10 Die anschließende Nachverstreckung erfolgte im Verhältnis 1: 1,8. Das Kabel wurde dabei in Kontakt mit einem Heizer gebracht, der eine Oberflächentemperatur von 135°C aufwies. Hieran anschließend wurden die Einzelfilamente des Kabels in bekannter Weise stauchgekräuselt und an-
15 schließend zu Stapelfasern zerschnitten.

Die bei den einzelnen Beispielen vorgenommenen Veränderungen sowie die Meßwerte an der Spinnlösung und den erzeugten Fäden sind nachfolgend in der Tabelle 2 zusammengefaßt
20 worden.

- Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, ist es bei den gewählten Spinnbedingungen möglich, auch aus reinen Copolymeren Fäden zu erzeugen, die hohe Kochschrumpfwerte zeigen.
25 Die Knotenfestigkeit derartiger Fäden liegt jedoch sehr niedrig. Derartige Fäden sind daher nur schlecht verarbeitbar. Bei Einsatz von Mischungen aus Copolymeren, die in Lösung nicht verträglich sind (Absorption der Spinnlösung $> 0,2$) werden dagegen stets Knotenfestigkeiten gefunden,
30 die größer als 10 cN/tex und häufig sogar größer als 12 cN/tex liegen. Bei Einsatz eines Mischungsverhältnisses von 40 : 60 bis 60:40 können sogar Knotenfestigkeiten von 15 und mehr cN/tex erzielt werden.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	eingesetzte Copolymere	Mischungs- verhältnis	Absorption der Spinn- lösung	Titer dtex	Reißkraft cN/tex	Dehnung %	Knotenfestigkeit cN/tex	Kochschrumpf %
1 (Vergl.)	a	100	0,06	10	16	20	8	39
2 (Vergl.)	b	100	0,12	9	14	17	9	40
3 (Vergl.)	c	100	0,10	10	13	17	< 5	37
4	a/b	70:30	>0,2	9	16	20	12	39
5	a/b	60:40	>0,2	9	16	25	14	41
6	a/b	50:50	>0,2	9	17	30	17	41
7	a/b	40:60	>0,2	9	16	30	16	41
8	a/b	30:70	>0,2	9	17	35	15	41
9	a/b	20:80	>0,2	14	16	32	15	41
10 (Vergl.)	a/c	50:50	0,10	10	15	11	< 5	35
11	b/c	50:50	>0,2	10	12	12	12	35
12	a/d	50:50	>0,2	15	18	22	17	37
13	a/e	50:50	>0,2	17	19	41	18	39
14	a/b	50:50	>0,2	9	15	30	14	39

Bei Beispiel 14 wurde als Lösungsmittel N,N-Dimethylacetamid anstelle von N,N-Dimethylformamid eingesetzt.

Beispiel 15

Fasern des Beispiels 6 wurden zu einem Garn versponnen und zu einem Webteppich mit 850g/m^2 Poleinsatzgewicht verarbeitet. Ein derartiger Teppich wurde gemäß DIN 54332 auf Ent-
 5 flammbarkeit geprüft. Die erhaltenen Meßwerte sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt worden.

Tab.3

10	Beflammungszeit sec	Markierung 250 mm	beschädigte Fläche mm x mm	Brennzeit sec
	5	nicht erreicht	70 x 20	0
	15	- " -	110 x 30	0
	30	- " -	145 x 30	0
15	60	- " -	162 x 30	0

Ein Teppich aus diesem Material entspricht den Forderungen der DIN Norm, er ist schwer entflammbar.

20 Beispiele 16 - 30

In Anlehnung an die Beispiele 1 bis 14 wurde eine 24%ige Spinnlösung in Dimethylformamid der Copolymeren a und b im Verhältnis 1 : 1 hergestellt und durch eine Spinn Düse mit 300 Loch, Lochdurchmesser $80\text{ }\mu\text{m}$ in ein Fällbad mit
 25 51 % Dimethylformamid und 49 % Wasser eingespritzt. Die Temperatur des Fällbades betrug 70°C . Die Fäden wurden mit einer Geschwindigkeit von $13,5\text{ m/min}$ aus dem Fällbad abgezogen und in einem Streckbad mit 64 % Dimethylformamid und 36 % Wasser verstreckt. Anschließend in
 30 Wasser unter teilweiser Zulassung von Schrumpf gewaschen, aviviert, auf Galetten getrocknet und auf einem Kontakt-heizer verstreckt. Es wurde die Naßverstreckung, die Temperatur des Verstreck- und der Waschbäder, der Naß-schrumpf, die Nachverstreckung, die Temperatur des Kontakt-
 35 heizers bei der Nachverstreckung sowie die Gesamtverstreckung variiert. Die genauen Werte sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt worden. Diese Tabelle enthält auch die

Tabelle 4

Beispiel Nr.	Nachverstreckung Verstr.-Ver- hältnis	Verstreck- u. Wasch- temperatur °C	Naßschrumpf %	Verstreck- Verhältnis	Temperatur °C	Gesamt- verstreck- ung Verstreck- Verhältnis	Kochschrumpf %	Knotenfestigkeit cN/tex
16	1 : 1	80-90	0	1 : 2,44	150	1 : 2,44	36	
17	1 : 1	50	0	1 : 2,44	135	1 : 2,44	37	14
18	1 : 1,13	80-90	4,6	1 : 2,28	150	1 : 2,44	38	
19	1 : 1,42	80-90	9,4	1 : 1,90	150	1 : 2,44	40	17
20	1 : 1,87	80-90	7,9	1 : 1,42	150	1 : 2,44	31	
21	1 : 1,87	50	7,9	1 : 1,42	135	1 : 2,44	28	
22	1 : 2,44	80-90	9,1	1 : 1,10	150	1 : 2,44	12	
23	1 : 1,42	80-90	9,4	1 : 1,44	150	1 : 1,85	32	
24	1 : 1,42	80-90	9,4	1 : 1,67	150	1 : 2,15	39	16
25	1 : 1,42	80-90	9,4	1 : 2,13	150	1 : 2,74	39	18
26	1 : 1,42	50	9,4	1 : 2,13	135	1 : 2,74	36	
27	1 : 1,42	80-90	9,4	1 : 2,59	150	1 : 3,33	34	
28	1 : 1,42	80-90	9,4	1 : 1,90	135	1 : 2,44	42	17
29	1 : 1,42	80-90	9,4	1 : 1,90	150	1 : 2,44	42	16
30	1 : 1,42	80-90	9,4	1 : 1,90	180	1 : 2,44	33	15

Kochschrumpfwerte der so erhaltenen Fäden sowie in einigen
ausgewählten Fällen auch die Knotenfestigkeit dieser
Fäden. Die Ergebnisse der Beispiele 16 bis 30 zeigen,
daß es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl für
5 den Wert der Naßver Streckung als auch für den der Nach-
ver Streckung einen optimalen Bereich gibt und, daß ins-
besondere die Temperatur des Heizers bei der Nachver-
streckung einen erheblichen Einfluß auf die Größe des Koch-
schrumpfs und möglicherweise auch auf die Knotenfestig-
10 keit hat.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Fäden und Fasern aus Mischungen von zwei Acrylnitril-
copolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß ihre faden-
bildende Substanz aus einer Mischung aus
20 bis 70 Gew.-% eines Acrylnitrilcopolymeres A, das zu
5 wenigstens 80 Gew.-% aus Acrylnitrileinheiten und zu
0,3 bis 20 Gew.-% aus anderen mit Acrylnitril copoly-
merisierbaren Einheiten aufgebaut ist, und
80 bis 30 Gew.-% eines Acrylnitrilcopolymeres B, das zu
50 bis 75 Gew.-% aus Acrylnitrileinheiten, zu 25 bis
10 45 Gew.-% aus Vinylchlorid- und/oder Vinylidenchlorid-
Einheiten und zu 0 bis 5 Gew.-% aus anderen mit Acryl-
nitril copolymerisierbaren Einheiten aufgebaut ist,
besteht,
15 die Fäden einen Kochschrumpf von 20 % und mehr und eine
Knotenfestigkeit von mehr als 10 cN/tex aufweisen,
und die fadenbildende Substanz in N,N-Dimethylformamid
als 24 Gew.-%ige Lösung nicht homogen löslich ist.
- 20 2. Fäden und Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die fadenbildende Substanz aus einer Mischung der
Copolymeren A und B im Gewichtsverhältnis 40 : 60
bis 60 : 40 besteht.
- 25 3. Fäden und Fasern nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch
gekennzeichnet, daß sie einen Kochschrumpf von mehr
als 30 % und eine Knotenfestigkeit von mehr als
12 cN/tex aufweisen.
- 30 4. Verfahren zur Herstellung von Fäden und Fasern nach
einem der vorhergehenden Ansprüche durch Naß- oder
Trockenspinnen und anschließendes Naßverstrecken,
Auswaschen, Avivieren, Trocknen und Nachverstrecken,
dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung der ent-
35 sprechenden Acrylnitrilcopolymeren in einem aprotischen
Lösungsmittel zu einer trüben Spinnlösung gelöst wird,

- die nach dem Verspinnen erhaltenen noch Lösungsmittel enthaltenden Fäden in einem Wasser und Lösungsmittel enthaltenden Bad bei Temperaturen von 40 bis 90°C um den Faktor 1:1 bis 1:2,5 verstreckt werden, in der
- 5 anschließenden Wäsche und Avivage ein Schrumpf bis zu 15 % zugelassen wird, die Fäden dann ohne Zulassung eines weiteren Schrumpfes bei Temperaturen vorzugsweise unter 150°C getrocknet und anschließend unter Ein-
- 10 wirkung eines Heizers von 120 bis 180°C einer Nachverstreckung von 1:1,2 bis 1 : 4 unterworfen werden, wobei die Gesamtverstreckung der Fäden 1 : 1,5 bis 1 : 4 betragen soll.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
- 15 die Naßverstreckung 1 : 1,2 bis 1 : 1,7, die Nachverstreckung auf einem Kontakttheizer mit 130 bis 150°C Oberflächentemperatur 1 : 1,5 bis 1 : 2,3 und die Gesamtverstreckung 1 : 2 bis 1 : 3 beträgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0019870
Nummer der Anmeldung

EP 80 10 2876

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	FR - A - 1 509 804 (VEB CHEMIE-FASERWERK "FRIEDRICH ENGELS") * Zusammenfassung; Seite 2, rechte Spalte, Zeilen 17-28; Seite 3, linke Spalte, Zeilen 15-32 * -- GB - A - 1 059 385 (MONSANTO) * Patentansprüche; Seite 2, Zeilen 3-8; Seite 3, Zeilen 77-90 * -- FR - A - 2 228 865 (AMERICAN CYANAMID) * Patentansprüche * ----	1 1,2,4,5 1	D 01 F 6/54 RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) D 01 F 6/54 6/40 6/38 KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	05-09-1980	VAN GOETHEM	