



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

**0 036 517**  
A1

⑯

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 81101530.4

㉑ Int. Cl.<sup>3</sup>: **D 01 G 1/08, D 02 G 1/18**

㉒ Anmeldetag: 04.03.81

㉓ Priorität: 15.03.80 DE 3010045

㉔ Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.09.81  
Patentblatt 81/39

㉖ Erfinder: **Miessen, Ralf, Dr., Wilhelm-Busch-Strasse 15, D-4047 Dormagen 5 (DE)**  
Erfinder: **Wilsing, Hans, Dr., Bahnhofstrasse 41, D-4047 Dormagen (DE)**  
Erfinder: **Schultze-Gebhardt, Fritz, Dr., Dantestrasse 31, D-4047 Dormagen (DE)**

㉗ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI

㉘ Verfahren zur Herstellung von hochschrumpffähigen Reißzügen aus Acrylnitrilpolymerisaten.

㉙ Hochschrumpfende Reißzüge aus Acrylnitrilpolymerisaten werden dadurch erhalten, daß nach der Verstreckung und vor dem Reißen eine Sattdampffixierung bei Temperaturen von maximal 140 °C vorgenommen und das Reißen bei einem Heizzonenverzug von mindestens 30% durchgeführt wird.

EP 0 036 517 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Jo/Kü/kl-c

Verfahren zur Herstellung von hochschrumpffähigen Reißzügen aus Acrylnitrilpolymerisaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Reißzuges durch übliches Spinnen, Nachbehandeln und Reißen, dessen Einzelfasern einen Kochschrumpf von wenigstens 35 % aufweisen. Garne aus solchen Einzel-

5 fasern werden in zahlreichen Artikelgebieten, z.B. im Velour- oder Pelzimitationsbereich, eingesetzt. Die Garnherstellung erfolgt durch Verspinnen von Einzelfasern, die üblicherweise durch Schneiden von schrumpffähigen Fasersträngen erhalten werden. Ein solches Verfahren ist  
10 z.B. in der DE-OS 2 655 172 beschrieben. Hierbei muß zur Erhaltung der Schrumpffähigkeit eine schonende Trocknung bei Temperaturen unter 60°C durchgeführt werden, was eine unerwünscht lange Zeit erfordert.

15 Es ist bekannt, daß der erzielbare Faserkochschrumpf vom effektiven Streckgrad abhängt, derart, daß mit höherem Streckgrad dieser Schrumpf im allgemeinen abnimmt. Daraus ergibt sich ein weiterer Nachteil für Hochschrumpffasern: die wegen des niedrigen Streckgrades geringe Festigkeit.

Für verschiedene Einsatzbereiche bei der Artikelherstellung ist es wünschenswert, farbige Garne einzusetzen. Eine Färbung der geschnittenen Einzelfasern oder der Garne kann nicht durchgeführt werden, weil

5 dadurch der vorhandene Schrumpf bereits ausgelöst würde. Hochschrumpffasern müssen deshalb gefärbt werden, bevor sie ihren Schrumpfcharakter erhalten, also üblicherweise in der Spinnmasse. Aus wirtschaftlichen Gründen ist es dabei nicht möglich, bestimmte Partiegrößen mit  
10 einer Färbung zu unterschreiten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war deshalb die Herstellung von hochschrumpfenden Fasern nach einem wirtschaftlicheren Trocknungsprozess bei höheren Temperaturen, mit höherer Festigkeit im Schrumpfgarn und der  
15 Möglichkeit, kleinere Chargen zu färben. Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man durch eine Sattdampffixierung nach der Verstreckung und vor dem Reißprozess ein Kabel erhält, das diese Forderungen erfüllt.

20 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von hochschrumpfenden Reißzügen aus Acrylnitrilpolymerisaten nach üblichem Spinnen, Strecken und Reißen, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Verstreckung und vor dem Reißen eine Sattdampffixierung  
25 nicht über 140°C vorgenommen und das Reißen bei einem Heizzonenverzug (HZV) von mindestens 30 % durchgeführt wird. Die Dämpfdauer beträgt maximal 30 Minuten. Die Heizzone der Reißmaschine wird vorzugsweise auf 120 bis 160°C erwärmt.

Üblicherweise wird beim Reißen ein HZV von 65 % nicht überschritten. Besonders bevorzugt beträgt der Verzug bei der Reißverarbeitung in der Heizzone nicht weniger als 30 %. Vorteilhaft erfolgt die Reißverarbeitung bei einer Heizzonentemperatur von 120 bis 150 °C und einem HZV von 40 bis 60 %.

Völlig überraschend ist, daß die Trocknung solcher Kabel bei für Hochschrumpffasern außergewöhnlich hohen Temperaturen von 140 bis 150 °C ausgeführt werden kann, ohne daß die Schrumpffähigkeit des Reißzugs beeinträchtigt wird. Durch den hohen Verzug bei der Reißverarbeitung erhalten die Einzelfasern und damit die Schrumpfgarne eine ausgezeichnete Festigkeit. Es ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne weiteres möglich, beliebig kleine Chargen nach den bei der Kabelfärbung üblichen Methoden anzufärben, wobei es ohne Einfluß auf das Schrumpfverhalten ist, ob die Färbung vor oder nach dem Dämpfschritt erfolgt, was einen besonderen Vorteil des Verfahrens darstellt.

Acrylnitrilpolymerisate im Sinne des Verfahrens sind Polyacrylnitril oder vorzugsweise Acrylnitrilmischpolymerisate mit mindestens 50 Gew.-% an polymerisiertem Acrylnitril. Solche Mischpolymerisate enthalten ein oder mehrere mit Acrylnitril copolymerisierbare Monomere, wie Acrylsäureester, Vinylester oder Monomere mit farbstoffaffinen Gruppen. Vorzugsweise werden trocken-gesponnene Fadenbündel eingesetzt.

Die nach Trockenspinnen erhaltenen Fäden werden zum Extrahieren des Restlösungsmittels durch wäßrige Bäder geführt, wobei sie auf das 2- bis 6-fache, vorzugsweise auf das 2- bis 3-fache verstrekt werden. Die 5 Temperatur der wäßrigen Bäder beträgt maximal 100°C, vorzugsweise 65 bis 75°C.

Die verstreckten Fäden werden wie bei Acrylkabeln üblich durch heiße Luft von 140 bis 150°C getrocknet, nachdem sie mit einer für die Weiterverarbeitung notwendigen 10 Präparation behandelt wurden. Um den Einzelfäden eine ausreichende Querhaftung zu verleihen, leitet man das Fadenbündel durch eine herkömmliche Stauchkammerkräusel.

Damit das Kabel nach der Reißverarbeitung, also der Reißzug, die gewünschte Schrumpfhöhe erhält, wird das 15 Kabel mit Sattdampf unter Druck behandelt. Dabei wird eine Temperatur von 140°C nicht überschritten, da bei höheren Temperaturen eine Schädigung eintreten kann, die sich in einer Verschlechterung des Rohtons und bei einer Dämpfdauer, die größer als 30 Minuten ist, 20 auch in einer Verminderung der feinheitsbezogenen Höchstzugkraft zeigt. Andererseits ist zur Erzielung eines ausreichenden Kochschrumpfs im Reißzug eine Mindesttemperatur von 115°C beim Sattdampffixierschritt erforderlich. Besonders vorteilhaft bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Austauschbarkeit der Reihenfolge der Verfahrensschritte Präparieren, Kräuseln, 25 Dämpfen, Trocknen. Es ist dem Hersteller überlassen, die für ihn günstigste Kombination zu wählen. So kann

bei Einsatz eines Großautoklaven eine ausreichende Menge an Kabel gesammelt werden, um einen wirtschaftlich optimalen Dämpfprozess so durchzuführen, daß das Kabel danach sofort der Reißmaschine vorgelegt werden kann.

5 Ebenso kann eine kontinuierliche Dämpfung in geeigneten Apparaten direkt nach der Verstreckung erfolgen und Avivierung, Kräuselung, Trocknung in beliebiger Reihenfolge anschließend erfolgen.

10 Zur Herstellung eines gefärbten Hochschrumpfreißzuges kann das Kabel nach einer der üblichen Methoden, wie Packfärbung oder Aufklotzen des Farbstoffs mit Hilfe eines Foulards gefärbt werden, wobei es ohne Einfluß auf das Schrumpfverhalten des Reißzugs ist, ob dabei 15 eine Spinngutfärbung oder z.B. eine Färbung des Kabels im Ballen gewählt wird. Zweckmäßigerweise führt man die Färbung jedoch vor dem Dämpfschritt durch, weil bekanntermaßen durch einen Dämpfprozess der Farbstoff fixiert wird.

20 Der im Reißzug erzielbare Kochschrumpf ist von verschiedenen Parametern abhängig. Es wurde gefunden, daß der Kochschrumpf umso höher ist, je höher der Comonomergehalt im Polymerisat ist, je niedriger das Streckverhältnis ist, wenn der Comonomergehalt unter 25 6 Gew.% liegt, je höher die Fixiertemperatur (Sattdampf) ist und je höher die Temperatur und der HZV beim Reißprozess sind.

Für bestimmte Artikelbereiche, z.B. bei Pelzimitationen ist neben der Schrumpfhöhe im Reißzug bzw. im Schrumpfgarn auch die Schrumpfkraft von Wichtigkeit, da der Schrumpf gegen den Widerstand der nicht oder nur geringer schrumpfenden Fasern ausgelöst werden muß. Es hat sich gezeigt, daß Copolymerivate mit einem Comonomergehalt zwischen 6 und 10 Gew.-% zu Reißzügen mit höherer Schrumpfkraft verarbeitet werden können, als solche mit einem Comonomergehalt zwischen 2 und 6

5 Gew.-%.

10

Aufgrund der geschilderten Zusammenhänge zwischen Herstellungsparametern und Schrumpfeigenschaften ist es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, Produkte mit gezielten Eigenschaften zu erzeugen.

Beispiel 1

Ein Acrylnitrilcopolymerisat auf 90,48 Gew.-% Acrylnitril, 9,0 Gew.-% Acrylsäuremethylester und 0,52 Gew.-% Natriummethallylsulfonat wurde nach dem üblichen

5 Trockenspinnverfahren gesponnen. Das Spinnkabel mit einer Gesamtstärke von ca. 230 g/m wurde in einer Wasch-Streck-Anlage bei 85°C in Wasser gewaschen und in zwei Stufen bei einer Temperatur von 95°C 1 : 6,0 verstreckt. Nach Aufbringen einer antistatischen Avivage

10 ließ man das Kabel in einem mit Dampf von 102°C beschickten Rohr um 29 % schrumpfen und anschließend unter Spannung mit Luft von 135°C auf eine Feuchte von 1,2 Gew.-% trocknen. Unter Zuführung von Sprühdampf unter 1 bar wurde das Kabel in einer Stauchkammer

15 gekräuselt und in eine perforierte Kanne abgelegt. Nach einer Behandlung mit Sattdampf von 120°C in einem Autoklaven wurde das Kabel auf einer Reißmaschine (Typ Seydel 671 S) bei 120°C Heizplattentemperatur und einem HZV von 58 % gerissen. Bei der Prüfung der

20 Einzelfasern des Reißkabels wurden folgende Werte gefunden:

Titer : 4,5 dtex

Höchstzugkraft : 21 CN/tex

Höchstzugkraftdehnung: 41 ± 4 %.

25 Die Fasern des Reißzuges zeigten einen mittleren Kochschrumpf von 30 %, einen maximalen Kochschrumpf von ~36 %, das aus diesen ersponnene Garn einen Kochschrumpf von 38,7 % bei einer Schrumpfkraft (180°C Heißluft) von 5,9 mN/tex.

Beispiel 2

Ein Acrylnitrilpolymerisat gleicher Zusammensetzung wie in Beispiel 1 wurde nach üblichem Trockenspinnverfahren versponnen. Das Faserbündel enthielt noch 5 16,4 Gew.-% des Lösungsmittels, welches in einem Wasch-Streck-Verfahren mit Hilfe von Wasser bei erhöhter Temperatur ausgewaschen wurde. Die Temperatur in den Waschwannen betrug 85°C, die in den Streckwannen 95°C. Der Geschwindigkeitsquotient von Ein- und Auslauf 10 in der Wasch-Streck-Anlage betrug 1 : 5,0. Danach erhielt das gestreckte und gewaschene Kabel eine anti-statische Avivage und wurde anschließend in einem kontinuierlichen Druckdämpfer (System Tunnel, Fa. Serracant, Spanien) bei 120°C gedämpft, wobei die 15 Verweilzeit im Dämpfer 9,5 Minuten betrug. Das heiße, feuchte Kabel wurde mit Heißluft von 140°C bis auf eine Restfeuchte von 0,9 Gew.-% getrocknet, gekräuselt und auf der in Beispiel 1 genannten Reißmaschine bei 160°C 50 % zwischen den Heizplatten gedehnt. Der erhaltene 20 Reißzug wurde zu einem Garn vom Titer 250 dtex versponnen. Der Kochschrumpf des Garns lag bei 43,4 %. Bei der Reißprüfung des ausgeschrumpften Garns wurden 26,0 % Dehnung und 8,4 cN/tex Reißkraft gemessen.

Beispiel 3

25 Ein Acrylnitrilcopolymerisat mit einer wie in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Zusammensetzung wurde trocken versponnen, in heißem Wasser von 85°C - 95°C

gewaschen und dabei auf das 6-fache seiner ursprünglichen Länge verstrekt. Das nasse, mit einem Antistatikum versehene Kabel wurde in einer üblichen Stauchkammer geräuselt und dabei bis auf eine Restfeuchte von ca. 20 Gew.-% mechanisch entwässert. Anschließend erfolgte eine Färbung in wässriger Flotte unter erhöhtem Druck von 2,1 bar nach dem bekannten "Kabelpack"-Verfahren. Nach einer spannungslosen Trocknung bei einer Lufttemperatur von 140°C wurde das Kabel zu Reißzug verarbeitet. Die Heizplatten waren auf 120°C erwärmt, der HZV betrug 58 %. Der Reißzug schrumpfte um 41 %, das daraus hergestellte Garn um 43,4 %.

#### Beispiel 4

15 Ein trockengesponnenes Faserkabel aus einem Acrylnitril-copolymerisat der Zusammensetzung 93,6 Gew.-% Acrylnitril, 5,7 Gew.-% Acrylsäuremethylester und 0,7 Gew.-% Natriummethallysulfonat wird in Wasser bei 70°C gewaschen und bei gleicher Temperatur um das 2,5-fache 20 der Ausgangslänge verstrekt. Die Geschwindigkeit nach dem Streckprozess beträgt 72 m/min. Nach Auftragen eines Antistatikums trocknet man das Produkt bei max. 140°C mit Luft, wobei die Auslaufgeschwindigkeit aus dem Trockner um 25 % geringer ist als die Einlaufgeschwindigkeit. Vor der Reißverarbeitung bei 140°C 25

Heizplattentemperatur und einem HZV von 44 % wird das in einer perforierten Kanne abgelegte Kabel von 6,84 km Länge in einem Autoklaven mit Sattdampf von 125 °C behandelt. Dabei werden 5 Dampfstoße von je 2 min Dauer und 7 Evakuierphasen von je 2 min Dauer durchgeführt, um eine gleichmäßige Erwärmung der Einzelfasern zu gewährleisten. Die Einzelfasern des Reißzuges haben einen Kochschrumpf zwischen 32 und 39 %, wobei das Maximum der Verteilungskurve bei 36 % liegt.

10 Nach der Ausspinnung eines Garns (250 dtex) aus diesem Reißzug wird ein Garnkochschrumpf von 43 % gemessen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochschrumpfenden Reißzügen aus Acrylnitrilpolymerisaten durch übliches Spinnen, Verstrecken und Reißen, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Verstreckung und vor dem Reißen eine Sattdampffixierung bei Temperaturen von maximal 140°C vorgenommen und das Reißen bei einem Heizzonenverzug von mindestens 30 % durchgeführt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylnitrilpolymerisate zu mindestens 50 % aus Acrylnitril bestehen.
- 15 3. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß trockengesponnene Fadenbündel verarbeitet werden.
4. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstreckung der Fadenbündel im Verhältnis von 1 : 2,0 bis 1 : 6,0 durchgeführt wird.
- 20 5. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstreckung der Fadenbündel im Verhältnis von 1 : 2,0 bis 1 : 3,0 bei Temperaturen zwischen 65°C und 75°C vorgenommen wird.
- 25 6. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verstreckten Kabel mit Sattdampf von 115°C bis 140°C fixiert werden.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reißverarbeitung bei einer Heizzonentemperatur zwischen 120°C und 160°C erfolgt.
- 5 8. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reißverarbeitung mit einem Verzug in der Heizzone nicht unter 30 % durchgeführt wird.
9. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reißverarbeitung bei einer Heizzonen-10 temperatur von 120 bis 150°C und einem Heizzonen- verzug von 40 bis 60 % erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dämpfdauer 30 Minuten nicht übersteigt.



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |   |                   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) |
|--|---|-------------------|---|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch |   |
| A  | US - A - 3 852 948 (RUDDEL, J.N.<br>et al.)                                       |                   | D 01 G 1/08<br>D 02 G 1/18              |
| A  | DE - A - 1 435 338 (ASAHI KASEI<br>KOGYO K.K.)                                    |                   |   |
| A  | JA - B - 5 037 298 (TORAY IND.<br>INC.)   |                   |   |
| A  | US - T - 884 016 (JONKOFF, I.M.)  |                   |   |
| <p>-----</p>   |   |                   |   |
| RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)   |   |                   |   |
| D 01 G<br>D 02 G   |   |                   |   |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  |   |                   |   |
| X: von besonderer Bedeutung<br>A: technologischer Hintergrund<br>O: nichtschriftliche Offenbarung<br>P: Zwischenliteratur<br>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E: kollidierende Anmeldung<br>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |   |                   |   |
| /   Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.   |   |                   |   |
| Recherchenort<br>Den Haag  | Abschlußdatum der Recherche<br>06-07-1981   | Prüfer<br>MUNZER  |   |