



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 047 962**  
**A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **81107049.9**

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **D 01 F 6/18**  
**D 01 F 11/06**

(22) Anmeldetag: **08.09.81**

(30) Priorität: **13.09.80 DE 3034660**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**24.03.82 Patentblatt 82/12**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT**

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

(72) Erfinder: **Huber, Bernd, Dr.**  
**Rebenstrasse 7**  
**D-6200 Wiesbaden(DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von quellfähigen Fäden, Fasern und geformten Gebilden aus Acrylpolymeren sowie die dabei erhaltenen Produkte.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung quellfähiger Fäden, Fasern und geformter Gebilde aus Acrylpolymeren durch Umsetzung der freien Carboxylgruppen aufweisenden fadenbildenden Substanz mit basisch reagierenden Substanzen unter Ausschluß von Wasser sowie die dabei erhaltenen quellfähigen Fäden und Fasern, die in trockenem Zustand Zugfestigkeiten von mehr als 10 cN/tex und Knotenfestigkeiten von mehr als 6 cN/tex aufweisen und mit Hilfe üblicher Textilmaschinen weiterverarbeitet werden können.

**EP 0 047 962 A2**

Verfahren zur Herstellung von quellfähigen Fäden, Fasern  
und geformten Gebilden aus Acrylpolymeren sowie die dabei  
erhaltenen Produkte

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
Fäden, Fasern und daraus geformten Gebilden aus Acryl-  
polymerisaten, deren fadenbildende Substanz aus Acryl-  
nitril und mit Acrylnitril copolymerisierbaren Monomer-  
5 einheiten besteht und Carboxylgruppen aufweist, die  
wenigstens teilweise in die Salzform überführt worden  
sind sowie die dabei erhaltenen Fäden und Fasern.

Fasern aus Acrylpolymeren, die Salze von Carboxylgruppen  
10 enthalten, sind bekannt. So wird zum Beispiel in der  
DE-OS 24 34 232 ein Verfahren zur Herstellung von Acryl-  
fasern mit verbesserter Hygroskopizität beschrieben, bei  
dem carboxylgruppenhaltige Rohstoffe zu Fasern versponnen,  
die Fasern anschließend vernetzt und die Carboxylgruppen  
15 in wäbrig-alkalischem Medium in die Salzform überführt  
werden. In den Beispielen werden Polymere mit bis zu 12 %  
Acrylsäure (entsprechend 7,5 Gew.% COOH-Gruppen) oder  
15 % Methacrylsäure (entsprechend 7,8 Gew.% COOH-Gruppen)  
eingesetzt. Die erhaltenen Fasern zeigen gute textil-  
20 technologische Eigenschaften, aufgrund der vorgenommenen  
Vernetzung sind sie jedoch nicht oder nur in ganz ge-  
ringem Umfang quellfähig.

In der DE-OS 23 58 853 wird ein Verfahren zur Herstellung  
25 von Fasern mit hoher Wasserquellfähigkeit beschrieben,  
beidem ersponnene Fasern mit Hydroxylamin vernetzt und  
anschließend in wäbrig-alkalischem Milieu verseift werden.  
Die dabei hergestellten Fasern fallen in stark gequollener  
Form an. Trocknet man diese stark gequollenen Fasern oder  
30 Fäden, so erhält man ein sehr sprödes und zum Teil auch  
stark verklebtes Fasermaterial, das nach dem herkömmlichen  
Verfahren nicht zu textilen Gebilden wie zum Beispiel  
Garnen, Gewirken oder Geweben weiterverarbeitet werden  
kann.

Eine alkalische Hydrolyse kann auch in alkalisch-wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln , wie zum Beispiel Glykol oder Glycerin, durchgeführt werden. Auch die dabei erhaltenen Produkte sind in trockenem Zustand spröde und bereiten bei der textilen Weiterverarbeitung Probleme (DE-OS 29 03 267).

In der DE-OS 29 42 064 werden quellfähige Acrylfasern mit Kern-Mantel-Struktur beschrieben, bei denen der Mantel aus einem hydrophilen, carboxylgruppenhaltigen vernetzten Polymeren und der Kern aus einem normalen Acrylnitrilpolymeren und/oder einem anderen Polymeren zusammengesetzt ist. Das dabei beschriebene Verfahren, bei dem die Mantelschicht durch alkalische Hydrolyse in wäßrigem Medium erzeugt wird, ist jedoch sehr aufwendig, da die Fasern in stark gequollenem Zustand anfallen und mit hohem Energieeinsatz getrocknet werden müssen. Außerdem besteht auch hier immer die große Gefahr, daß trotz der vorgenommenen Vernetzung die Fasern beim Trocknen stark miteinander verkleben.

Es bestand also immer noch die Aufgabe, hochsaugfähige Acrylfäden und -fasern herzustellen, die sich problemlos nach den in der Textilindustrie bekannten Verfahren zu Watten, Garnen, Vliesen und anderen textilen Gebilden weiterverarbeiten lassen. Um eine problemlose Weiterverarbeitung zu gewährleisten, sollten derartige Fäden und Fasern wenigstens die textiltechnologischen Eigenschaften von Wolle, zum Beispiel im Hinblick auf Reißfestigkeit und Knotenfestigkeit, aufweisen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß es möglich ist, Fäden und Fasern aus Acrylpolymeren, die freie Carboxylgruppen aufweisen, in nicht-wäßrigem Medium in die Salzform zu überführen. Im Gegensatz zu den Polymeren mit freien Carboxylgruppen weisen Acrylpolymeren, bei denen die Carboxylgruppen in die Salzform überführt wurden, ein hervorragendes Quellvermögen in Wasser auf.

Besonders geeignet sind Fäden und Fasern, deren faden-  
bildende Substanz aus einem Acrylpolymerisat besteht, das  
neben Acrylnitrileinheiten und anderen mit Acrylnitril  
copolymerisierbaren Einheiten 10 bis 30 Gew.% Carboxyl-  
5 gruppen enthält. Derartige Fäden und Fasern können durch  
Verspinnen eines Polymerrohstoffes nach den für Acryl-  
fäden und -fasern üblichen Spinnverfahren erhalten werden,  
wobei als Polymerrohstoff ein Acrylnitrilpolymerisat  
oder-copolymerisat dient, das in heterogener Phase durch  
10 verdünnte wäßrige Säuren teilweise verseift worden ist.  
Besonders geeignet für die Verseifung ist eine verdünnte  
wäßrige Schwefelsäure mit einem Gehalt von 40 bis 50 Gew.%.  
Derartige Fäden und Fasern aus carboxylgruppenhaltigen  
Acrylpolymeren, ihre Verwendung und Verfahren zu ihrer  
15 Herstellung sind Gegenstand einer Parallel-Anmeldung vom  
gleichen Tag.

Bei der Überführung der freien Carboxylgruppen in die  
Salzform in Abwesenheit von Wasser gemäß der vorliegenden  
20 Erfindung wird eine Quellung der Fasern und Fäden bei der  
Salzbildung vermieden, die ursprüngliche Struktur und  
damit auch die guten textiltechnologischen Eigenschaften  
werden daher auch bei den Fäden und Fasern, bei denen  
die Carboxylgruppen in Salzform vorliegen, weitgehend  
25 erhalten. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen  
Verfahrens ist es, daß bei gleichen Ausgangsfasern durch  
eine Änderung der zur Reaktion gebrachten Basenmenge das  
Quellvermögen der umgesetzten Fäden und Fasern in einem  
weiten Bereich variiert werden kann.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann genauso auch auf  
bereits geformte Gebilde wie zum Beispiel Watten, Vliese,  
Garne oder andere textile Flächengebilde, die carboxyl-  
gruppenhaltige Fasern enthalten, angewandt werden. Auch  
35 dabei kann durch die Menge der aufgetragenen Basen das Quell-  
vermögen genau eingestellt werden.

Auf der anderen Seite ist es möglich, auch die bereits in Salzform überführten Fasern und Fäden zu geformten Gebilden mit ausgezeichnetem Quellvermögen zu bearbeiten, da sie durch den Ausschluß von Wasser bei der Salzbildung in ihren  
5 textiltechnologischen Eigenschaften weitgehend unverändert geblieben sind.

Als günstiges Verfahren zur Überführung der freien Carboxylgruppen in die Salzform bietet sich die Reaktion der Fasern und Fäden mit freien Carboxylgruppen mit gasförmigen Basen  
10 an. Als Basen eignen sich dabei vor allem Ammoniak, Hydrazin und basisch reagierende organische Stickstoffverbindungen, die verdampfbar sind. Vorzugsweise können dabei besonders solche Verbindungen eingesetzt werden, die bei.  
15 Temperaturen unterhalb von 200°C, gegebenenfalls auch unter reduziertem Druck, verdampfbar sind.

Einsetzbar sind so zum Beispiel Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, die entsprechenden Äthyl-, Propyl-,  
20 Butyl-, Pentyl- und Hexylamine und auch die entsprechenden Mischverbindungen wie Methyläthylamin oder Methylbutylamin. Geeignet sind auch Amine, die noch andere funktionelle Gruppen tragen, wie zum Beispiel 2-Hydroxyäthylamin oder aber Verbindungen, bei denen die andere funktionelle Gruppe  
25 wiederum ein Amin darstellen kann, wie zum Beispiel 1,2-Diaminoäthan. Geeignet sind ebenfalls cyclische, gesättigte oder ungesättigte Stickstoffverbindungen wie zum Beispiel Pyrrolidin, Pyrrolin, Pyrol, Pyridin und deren Derivate. Neben Aminen sind auch andere basische organische Ver-  
30 bindungen wie zum Beispiel Hydrazine einsetzbar.

Neben der Salzbildung im Gasraum können die carboxylgruppenhaltigen Fasern und Fäden auch in wasserfreier flüssiger Phase mit flüssigen Basen oder deren Lösungen in wasser-  
35 freien organischen Lösungsmitteln umgesetzt werden. In wasserfreien organischen Lösungsmitteln können auch schwer flüchtige basische Verbindungen wie zum Beispiel Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd in alkoholischen Lösungen

oder auch in Alkoholen gelöste Alkoholate eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Fäden und Fasern eignen sich besonders für den Einsatz im Hygienesektor, zum Beispiel zur Herstellung von Babywindeln  
5 oder Tampons, als Beimischfaser in Faser- oder Fädenvliesen wie zum Beispiel zum Einsatz als Schuhinnenfutter, für luftdurchlässige aber wasserdichte Gewebe, als Filtermaterial, als künstlicher Nährboden für Pflanzenkulturen, als wasserhaltendes Mittel für Gartenböden, als Beilauf- oder Abstandshalterfäden in Kabeln zur Nachrichtenübermittlung, um einen  
10 evtl. Wassereinbruch zu lokalisieren sowie der Einsatz z.B. in Mischung mit anderen synthetischen Fasern oder Fäden bei der Herstellung von Syntheseleder.

In Ausnahmefällen kann es von Vorteil sein, die Faser-  
materialien leicht zu vernetzen, so zum Beispiel bei Ein-  
15 satz in heißen stark alkalischen Medien, um die sonst unter diesen Bedingungen auftretende Löslichkeit herabzusetzen.

Wie bereits oben angegeben, weisen die erfindungsgemäß her-  
gestellten Fäden, bei denen die Carboxylgruppen wenigstens  
20 teilweise in der Salzform vorliegen, noch ordentliche textiltechnologische Werte auf. Sie können daher zu geformten Gebilden wie Garnen, Vliesen, Faserlunten, Watten, textilen Flächengebilden usw. verarbeitet werden, solange dafür gesorgt wird, daß sie nicht mit größeren Mengen  
25 Wasser in Berührung kommen.

Die erfindungsgemäßen quellfähigen Fäden und Fasern, deren fadenbildende Substanz aus einem Acrylpolymerisat besteht, das neben Acrylnitrileinheiten und anderen mit Acrylnitril  
30 copolymerisierbaren Einheiten und bis etwa 30 Gew.% Carboxylgruppen enthält, die wenigstens teilweise in die Salzform überführt worden sind, zeichnen sich durch Zugfestigkeit von mehr als 10 cN/tex und Knotenfestigkeiten von mehr als 6 cN/tex aus. Sie können mit Hilfe üblicher  
35 textiltechnischer Verfahren zu Watten, Garnen und Flächengebilden weiterverarbeitet werden, da ihre textiltechnologischen Werte wenigstens denen der Wolle entsprechen. Die Quellfähigkeit bzw. das Wasserrückhaltevermögen kann je nach dem Grad der durchgeführten Salzbildung innerhalb

weiter Grenzen schwanken. Bei geringem Gehalt an Carboxylgruppen und/oder geringer Salzbildung kann das Wasserrückhaltevermögen auf Werte von zum Beispiel 50 bis 200 % eingestellt werden. Bei einer größeren Zahl von Carboxylgruppen und/oder einer gesteigerten Überführung in die Salzform sind  
5 Werte des Wasserrückhaltevermögens von einigen hundert bis zu einigen tausend Prozent einstellbar.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen quellfähigen Fäden und Fasern in ihrer fadenbildenden Substanz etwa 10 bis 30 Gew. % an Carboxylgruppen auf, die wenigstens teilweise in die Salzform überführt worden sind.  
10

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen. Falls nicht anders angegeben, beziehen sich Prozent- bzw. Teilangaben auf Gewichtsmengen.  
15

Beispiel 1 bis 4

- Pulverförmige Acrylpolymerisate aus 93,7 % Acrylnitril, 5,8 % Acrylsäuremethylester und 0,5 % Natriummethallylsulfonat wurden mit 46,2 bis 48,2 %igen Schwefelsäuren heterogen verseift. Die Verseifung erfolgte jeweils 2,5 Stunden unter Kochen am Rückfluß. Nach dem Erkalten der Reaktionslösung wurde das Polymerisat abfiltriert, sulfatfrei mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet.
- Die erhaltenen teilverseiften Acrylpolymeren wurden in Dimethylformamid (DMF) zu Spinnlösungen gelöst und nach den von Polyacrylnitril bekannten Spinnverfahren zu Fäden versponnen. Die Fäden wurden in üblicher Weise gewaschen, verstreckt, aviviert, getrocknet, nachverstreckt, gekräuselt und anschließend zu Stapelfasern von 40 mm Schnittlänge geschnitten.

Die erhaltenen Fasern zeigten die folgenden Eigenschaften:

20

	Beispiel Nr.	Spinnverfahren	Titer (dtex)	Carboxyl- gruppengehalt d. Polymeren (%)	Knotenfestig- keit (cN/tex)	Wasser- rückhalte- vermögen (%)
25	1	nass	3,2	25,4	11	57
	2	nass	3,3	18,4	9	37
	3	nass	3,4	15,4	9	33
	4	trocken	3,2	15,4	10	29

- Zur Bestimmung des Carboxylgruppengehaltes wurden etwa 150 mg des Polymeren in 25 ml Dimethylsulfoxyd (DMSO) gelöst, mit 60 ml Wasser versetzt und mit 0,1 -n Natriumhydroxydlösung potentiometrisch titriert. Der Faktor der Natronlauge wurde mit Oxalsäure, gelöst in 60 ml Wasser und mit 25 ml DMSO versetzt, bestimmt.

Zur Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens wurden jeweils etwa 500 mg, bei hohen Werten geringere Mengen, der zer-



schnittenen Fäden in einen runden Becher aus Polytetrafluoräthylen gegeben, dessen offener Boden mit einem feinmaschigen Netz aus V4A-Gewebe versehen war. Der Innendurchmesser des Bechers betrug 1,8 cm, die Höhe, vom Netz aus gerechnet, 3,9 cm. Die Becher wurden mit Inhalt 1 Stunde lang in entionisiertem Wasser aufbewahrt, wobei diesem Wasser 1 g pro Liter des Natriumsalzes von Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure als Netzmittel zugegeben wurde. Zu Beginn der Flüssigkeitsbehandlung wurden die Proben 5 Minuten evakuiert, um anhaftende Luftblasen zu entfernen. Nach der Behandlungszeit, bei der die Proben gegebenenfalls noch in der Flüssigkeit hin und her geschwenkt wurden, erfolgte die eigentliche Zentrifugierung mit Hilfe einer Laborzentrifuge der Firma HERAEUS CHRIST GmbH, vom Typ UJO. Die Behälter und Proben wurden jeweils 30 Minuten bei 4000 Upm zentrifugiert. Der Abstand der Bechernetze von der Achse der Zentrifuge betrug jeweils 8,5 cm. Anschließend wurden die zentrifugierten Faserproben ausgewogen und danach im Trockenschrank bei 120°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Gewichts-  
differenz zwischen feuchter und getrockneter Probe, dividiert durch das Trockengewicht wurde in Prozent als Wasserrückhaltevermögen angegeben.

Die so hergestellten Stapelfaserproben wurden zu Kardenbändern weiterverarbeitet und in dieser Form in mit gasförmigen Ammoniak gefüllten Glasbehältern über Nacht gelagert.

An den Faserproben wurde das Wasserrückhaltevermögen bestimmt sowie die Reißfestigkeit und die Knotenfestigkeit. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt worden.

	Beispiel	Reißfestigkeit	Knotenfestigkeit	Wasserrückhalte-
	Nr.	cN/tex	cN/tex	vermögen %
35	1	12	9	2693
	2	17	9	610
	3	18	9	397
	4	16	10	331

Die nach den 4 Beispielen erhaltenen Fasern waren nicht miteinander verklebt, die Kardenbänder konnten ohne Schwierigkeiten zu Garnen weiterverarbeitet werden.

5 Beispiel 5

Ein Faden aus 300 Einzelfilamenten mit je 2,9 dtex, dessen fadenbildende Substanz aus einem Polymeren mit einem Carboxylgruppengehalt von 17,8 % bestand, wurde mit Ammoniak-  
10 gas bei Normaldruck behandelt. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen und das Wasserrückhaltevermögen bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse gemessen:

	nach 1 Minute	90 % Wasserrückhaltevermögen	
15	nach 5 Minuten	125 %	"
	nach 30 Minuten	350 %	"
	nach 60 Minuten	430 %	"
	nach 300 Minuten	670 %	"

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung quellfähiger Fäden, Fasern und geformter Gebilde aus Acrylpolymeren, die in Salzform vorliegende Carboxylgruppen im Polymer enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden, Fasern oder daraus geformten Gebilde, deren fadenbildende Substanz aus Acrylnitril und mit Acrylnitril copolymerisierbaren Monomereinheiten besteht und freie Carboxylgruppen aufweist, mit einer solchen Menge an basischen Substanzen unter Ausschluß von Wasser umgesetzt wird, daß die Carboxylgruppen wenigstens teilweise in die Salzform überführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die fadenbildende Substanz der einzusetzenden Fäden, Fasern oder daraus geformter Gebilde aus einem Acrylpolymerisat besteht, daß neben Acrylnitrileinheiten und anderen mit Acrylnitril copolymerisierbaren Einheiten 10 bis 30 Gew.% Carboxylgruppen enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Quellfähigkeit der hergestellten Fäden, Fasern oder geformten Gebilde durch die Menge der zugesetzten basischen Substanzen eingestellt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als basische Substanz eine Verbindung mit wenigstens einem basisch reagierenden Stickstoffatom eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltige Verbindung Ammoniak, Hydrazin oder eine verdampfbare organische Stickstoffverbindung ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltige Verbindung in gasförmigem Zustand mit den einzusetzenden Fäden, Fasern oder geformten Gebilden umgesetzt wird.

7. Quellfähige Fäden und Fasern, deren fadenbildende Substanz aus einem Acrylpolymerisat besteht, das neben Acrylnitrileinheiten und anderen mit Acrylnitril copolymerisierbaren Einheiten etwa bis zu 30 Gew.% Carboxylgruppen enthält, die wenigstens teilweise in die Salzform überführt worden sind und bei denen die Einzel-  
5 filamente im trockenen Zustand Zugfestigkeiten von mehr als 10 cN/tex und Knotenfestigkeiten von mehr als 6 cN/tex aufweisen und die mit Hilfe üblicher textiltechnischer Verfahren gut zu Watten, Garnen und Flächengebilden weiterverarbeitet werden können.  
10
8. Fäden und Fasern nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Knotenfestigkeit von 8 cN/tex oder mehr  
15 aufweisen.