(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 110 223**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **06.06.88**

(51) Int. Cl.⁴: **D 01 F 6/18,** D 01 F 1/07

(21) Anmeldenummer: **83111351.9**

(22) Anmeldetag: **14.11.83**

(54) **Füllstoffhaltige Acrylfasern, ihre Herstellung und Verwendung.**

(30) Priorität: **27.11.82 DE 3244028**
15.06.83 DE 3321528

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.06.84 Patentblatt 84/24

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.06.88 Patentblatt 88/23

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR IT NL

(56) Entgegenhaltungen:
PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 1, Nr. 29, 28. März 1977, Seite 1530 C 76; & JP-A-51147547
PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 3, Nr. 95 (C-55), 11. August 1979, Seite 90 C 55

(73) Patentinhaber: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)**

(72) Erfinder: **Süling, Carlhans, Dr., Carl- Leverkus-Strasse 10, D-5068 Odenthal (DE)**
Erfinder: **Willenberg, Bernd, Dr., Feldstrasse 94, D-5060 Bergisch- Gladbach 2 (DE)**

EP 0 110 223 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).

LIBER, STOCKHOLM 1988

Beschreibung

Die Erfindung betrifft halogenfreie, trockengesponnene Acrylfasern, die hohe Anteile an mineralischen Füllstoffen enthalten, ein verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Es ist bekannt, schwer entflammbare Acrylfasern aus 90 bis 65 Gew.-% eines Acrylpolymers und 10 bis 35 Gew.-% Aluminiumhydroxyd mit kleinem Teilchendurchmesser herzustellen, wobei das Acrylpolymer aus 40 bis 90 Gew.-% Acrylnitril, 10 bis 60 Gew.-% eines Halogen enthaltenden Monomers und weniger als 50 % anderer ungesättigter Monomerer besteht (Japanische Patentpublikation 53 052 733). Nachteilig für diese produkte wie für alle Halogen enthaltenden Acrylfasern ist, daß im Brandfalle, der auch bei Schwerentflammbarkeit nicht ausgeschlossen werden kann, Halogenwasserstoff entsteht, der zwar den Zutritt von Sauerstoff an den Brandherd verhindert oder vermindert, durch dessen Einwirkung aber ein dem eigentlichen Brandschaden vergleichbarer Schaden entstehen kann.

Halogenfreie, naßgesponnene Acrylnitrilfasern haben nicht die Eigenschaft der Schwerentflammbarkeit (Beispiel der japanischen Patentpublikation 53 052 733 mit LOI-Werten von 13,0 und 14,6).

Weiterhin ist aus der Japanischen Patentpublikation 55-99383 bekannt, daß naßgesponnene, füllstoffhaltige Polyacrylnitrilfasern aus 70 bis 99 Gew.-% Acrylnitril und üblichen Comonomeren, wie (Meth)acrylsäureester oder (Meth)allylsulfonat, die 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Gesamtfeststoff, an anorganischen Materialien aus der Reihe der Oxide, Silikate, Carbide, Sulfate, Chloride und Fluoride enthalten, geringere Neigung zum Pilling zeigen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß trockengesponnene, halogenfreie Acrylfasern, gefüllt mit bestimmten anorganischen Füllstoffen von bestimmter Teilchengröße und in bestimmter Konzentration, deutlich schwerer entflammbar sind als entsprechende naßgesponnene Fasern.

Gegenstand der Erfindung sind daher füllstoffhaltige, halogenfreie Acrylfasern aus Acrylnitrilpolymerisaten mit mindestens 50 Gew.-% Acrylnitril, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-% Acrylnitril, die als Füllstoff ein wasserunlösliches Metalloxid, -hydroxid, -carbonat, -silikat oder -sulfat mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 1000 nm, vorzugsweise 5 bis 500 nm, in einer Menge von 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtfeststoff, enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie trockengesponnen sind.

Bevorzugte Acrylnitrilpolymerisate sind Acrylnitrilhomopolymerisat und Copolymerisate mit (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureester, Itaconsäure, (Meth)acrylamide, (Meth)allylsulfonat, Styrolsulfonat oder N,N-Dialkylaminoalkyl (meth)-acrylamid.

Bevorzugte Füllstoffe sind Siliciumdioxid, Aluminiumhydroxid und Aluminiumoxid, insbesondere Aluminiumhydroxid.

Die erfindungsgemäßen Fasern weisen LOS-Werte von 21 bis 24 auf.

Als Prüfmethode filr die Entflammbarkeit und das Brennverhalten von textilen Flächengebilden wurde die Messung nach dem Limiting Oxygen Index (LOI) durchgeführt. Hierbei wird das Volumenverhältnis von Sauerstoff zur Summe aus Sauerstoff und Stickstoff in jenem Gemisch bestimmt, bei dem das Textil nach der Entzündung gerade noch von oben nach unten weiter brennt. Es gilt:

$$LOI = \frac{O_2\,(Vol.-\%)}{O_2\,(Vol.-\%) + N_2\,(Vol.-\%)} \times 100$$

Da Probenanordnung und Flächengewicht die Ergebnisse beeinflussen, wurden nur Vliese von ca. 200 g/m^2 Flächengewicht getestet, die in eine Probenhalterung geklemmt wurden. Die LOI-Wert gibt demnach die zur Verbrennung notwendige Sauerstoffkonzentration an. Je höher diese Konzentration ist, um so schwerer brennbar sind die Fäden.

Vorzugsweise verwendet man Acrylnitrilcopolymeriste, die $5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ val saure Gruppen/g Polymer enthalten.

Die füllstoffhaltigen Fasern werden erhalten, indem man den Füllstoff und den Faserrohstoff in das Spinnlösungsmittel einträgt, vorzugsweise einen Emulgator zur besseren Dispergierung des Füllstoffes zusetzt, die Reaktionsmischung auf Temperaturen zwischen 70 und 150°C, vorzugsweise zwischen 70 und 130°C, erwärmt, wobei sich der Faserrohstoff löst, und die Spinnlösung unter den üblichen Bedingungen des Trockenspinnens zu Fäden verspinnt.

Bevorzugte Comonomere sind (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäure-methyl- und -ethyl-ester und Methallylsulfonat. Bevorzugt sind auch comonomerfreie Polymerisate, sogenannte Acrylnitrilunipolymerisate.

Lösungsmittel für das Spinnverfahren sind vorzugsweise Dimethylformamid und Dimethylacetamid.

Als Emulgier- und Dispergiermittel kommen anionische Emulgatoren, wie Laurylsulfat oder Sulfobernsteinsäureester, kationische Emulgatoren, wie quartäre Ammoniumverbindungen oder nichtionische Emulgatoren, wie oxalkylierte Alkylphenole sowie entsprechende Blockcopolymerisate in Betracht.

Die füllstoffhaltigen Fasern sind schwer entflammbar und lassen sich zur Herstellung textiler Materialien, wie Gewebe, Gewirke, Gestricke oder Vliese verwenden. Sie eignen sich ferner als Verstärkungsfasern in Reibmitteln, Friktionsmaterialien und Baustoffen.

Beispiel 1

In 30,00 kg Dimethylformamid (DMF) wurden 2,11 kg Aluminiumhydroxid einem mittleren Teilchendurchmesser $\leqslant$400 nm und 10,54 kg eines Acrylnitril-Copolymerisates, enthaltend 93,6 Gew.-% Acrylnitril, 5,7 Gew.-% Acrylsäuremethylester und 0,7 Gew.-% Natriummethallylsulfonat unter Rühren bei Raumtemperatur eingetragen, bei 80°C gelöst und filtriert. Die so erhaltene Spinnlösung hatte eine Viskosität von 111 Pa.s. Die Spinnlösung wurde trockenversponnen, dabei betrug die Schachttemperatur 160°C die Temperatur der Spinnluft 180°C Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 250 m/min ergab sich ein Einzeltiter von 10 dtex. Das Spinnband wurde vierfach verstreckt, unter Schrumpfzulassung gewaschen, präpariert und getrocknet.

Der Einzeltiter betrug jetzt 3,3 dtex, die feinheitsbezogene Festigkeit und die Bruchdehnung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Aus dem so erhaltenen Filamentgarn wurde ein Vlies mit einem Flächengewicht von 200 g/m^2 hergestellt, an dem der LOI-Wert bestimmt wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiele 2 - 5

Bei sonst identischer Verfahrensweise wie in Beispiel 1 wurden lediglich die eingesetzten Mengen an Aluminiumhydroxid auf 3,16, 4,22, 5,27 bzw. 10,54 kg erhöht entsprechend einem Füllstoffgehalt von 23,1, 28,6, 33,6 bzw. 50,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Faser. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 6

Es wurde wie in Beispiel 4 verfahren, als Acrylnitrilcopolymerisat wurde jedoch ein Copolymerisat bestehend aus 94 Gew.-% Acrylnitril und 6 Gew.-% Methacrylsäure eingesetzt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 7

Es wurde wie in Beispiel 4 verfahren, als Füllstoff wurde jedoch Siliziumdioxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $\leqslant$50 nm eingesetzt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 8

Es wurde wie in Beispiel 4 verfahren, als Füllstoff wurde jedoch Aluminiumoxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser $\leqslant$20 nm eingesetzt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Beispiel	Füllstoff	Füllstoffgehalt der Faser[1] [Gew.-%]	Polymerkonzentration der Spinnsg. [Gew.-%]	Lösungsviskosität [Pa.s]	Bruchkraft feinheitsbezogen [cN/dtex]	Bruchdehnung [%]	Anfangsmodul [cn/dtex]	LOI
1	$Al(OH)_3$	16,7	26	120	2,91	14,6	64	21,0
2	"	23,1	26	61	2,73	12,2	62	21,0
3	"	28,6	26	65	2,50	14,5	56	21,5
4	"	33,6	26	59	2,55	9,0	54	21,5
5	"	50,0	26	134	1,95	6,4	28	22,5
6	$Al(OH)_3$	33,6	22	116	2,68	18,8	32	24,0
7	SiO_2	33,6	24	132	2,60	21,8	30	20,5
8	Al_2O_3	33,6	22	172	2,49	15,7	38	19,0

[1] bezogen auf Gesamtfeststoff

Patentansprüche

1. Füllstoffhaltige Acrylfasern aus Acrylnitrilpolymerisaten mit mindestens 50 Gew.-% Acrylnitril, die als Füllstoff ein wasserunlösliches Metalloxid, -hydroxid, -carbonat, -silikat oder -sulfat mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 1000 nm in einer Menge von 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtfeststoff, enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie trockengesponnen sind.

2. Füllstoffhaltige Acrylfasern nach Anspruch 1 aus Acrylnitrilpolymerisaten mit mindestens 85 Gew.-% Acrylnitril und bis zu 15 Gew.-% (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäurealkylester, Itaconsäure, (Meth)acrylamid, (Meth)allylsulfonat, Styrolsulfonat oder N,N-Dialkylamino-alkyl-(meth)-acrylamid als Comonomere und Aluminiumhydroxid als Füllstoff.

3. Fasern nach Anspruch 1, wobei der mittlere Teilchendurchmesser des Füllstoffes 5 bis 500 nm beträgt.

4. Fasern nach Anspruch 1, wobei der Faserrohstoff $5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ val saure Gruppen/g Polymer aufweist.

5. Verfahren zur Herstellung von füllstoffhaltigen Fasern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Füllstoff und Faserrohstoff in das Spinnlösungsmittel einträgt, die Reaktionsmischung auf Temperaturen zwischen 70 und 150° C erwärmt, wobei sich der Faserrohstoff löst, und die Spinnlösung trocken verspinnt.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man der spinnlösung einen Emulgator zusetzt.

7. Verwendung von Fasern gemäß Anspruch 1 zur Herstellung textiler Materialien und als Verstärkungsfasern.

Claims

1. Filler-containing acrylic fibres or acrylonitrile polymers containing at least 50 % by weight of acrylonitrile which contain as filler a water-insoluble metal oxide, hydroxide carbonate, silicate or sulphate having an average particle diameter of from 1 to 1000 nm in a quantity of from 15 to 50 % by weight, based on total solids, characterised in that they are dry-spun.

2. Filler-containing acrylic fibres according to Claim 1 of acrylonitrile polymers containing at least 85 % by weight of acrylonitrile and up to 15 % by weight of (meth)acrylic acid, (meth)acrylic acid alkyl ester, itaconic acid, (meth)acrylamide, (meth)allylsulphonate, styrene sulphonate or N,N-dialkylaminoalkyl (meth)-acrylamide as comonomer and aluminium hydroxide as filler.

3. Fibres according to Claim 1, the average particle diameter of the filler being 5 to 500 nm.

4. Fibres according to Claim 1, the raw fibre material containing from 5.10^{-4} to 2.10^{-2} vals of acid groups per g of polymer.

5. Process for producing the filler-containing fibres according to Claim 1, characterised in that the filler and raw fibre material are introduced into the spinning solution, the reaction mixture is heated to temperatures between 70 and 150° C, during which prrocess the raw fibre material dissolves, and the spinning solution is dry-spun.

6. Process according to Claim 4, characterised in that an emulsifier is added to the spinning solution.

7. Process of fibres according to Claim 1 for the production cf textile materials and as reinforcing fibres.

Revendications

1. Fibres acryliques contenant des charges, constituées de produits de polymérisation d'acrylonitrile comportant au minimum 50 % en poids d'acrylonitrile, qui contiennent comme charge un oxyde, hydroxyde, carbonate, silicate ou sulfate métallique insoluble dans l'eau, d'un diamètre moyen de particules de 1 à 1000 nm, en une quantité de 15 à 50 % en poids, par rapport à la matière solide totale, caractérisées en ce qu'elles sont filées à sec.

2. Fibres acryliques contenant des charges selon la revendication 1, constituées de produits de polymérisation d'acrylonitrile comportant au minimum 85 % en poids d'acrylonitrile et jusqu'à 15 % en poids d'un acide (méth)acrylique, d'un ester d'alkyle d'acide (méth)acrylique, d'un acide itaconique, de (méth)acrylamide, de sulfonate (méth)allylique, de sulfonate de styrène ou d'un N,N-dialkylamino-alkyl-(méth)acrylamide comme comonomères et d'un hydroxyde d'aluminium comme charge.

3. Fibres selon la revendication 1, dans lesquelles le diamètre moyen des particules de la charge va de 5 à 500 nm.

4. Fibres selon la revendication 1, dont la matière première présente de 5.10^{-4} à $2\ 10^{-2}$ équivalent de groupes acides par gramme de polymère.

5. Procédé de production de fibres contenant des charges suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit la charge et la matière première des fibres dans le solvant de filature, on chauffe le mélange réactionnel à des températures comprises entre 70 et 150°C, ce qui dissout la matière première des fibres, et on file à sec.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on ajoute un émulsionnant à la solution à filer.

7. Utilisation de fibres suivant la revendication 1 pour la production de matières textiles et comme fibres de renforcement.