



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 146101 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 3887/73

(22) Indleveringsdag: 12 jul 1973

(41) Alm. tilgængelig: 13 jan 1975

(44) Fremlagt: 27 jun 1983

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA; Osaka, JP.

(72) Opfinder: Ko *Kozuka; JP, Shun-Ichiro *Kurioka; JP, Talzo *Yasumoto; JP, Shigeru *Kobayashi; JP,
Nobumasa *Otoshi; JP, Atuo *Kubota; JP.

(51) Int.Cl.³: D 01 F 6/40
D 01 F 6/32

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft Patentbureau

(54) Fremgangsmåde til vådspinding af modacrylfibre

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af modacrylfibre ved vådspinding, hvilke fibre har en udmærket kvalitet og er frie for mattering ved farvning i et farvningsbad, ved dampbehandling eller på lignende måde. Acrylfibre, som består af en copolymer af 30 - 80 vægtprocent acrylonitril 1) og 70 - 20 vægtprocent vinylchlorid eller vinylidenchlorid 2) eller af 1), 2) og en mængde på mindre end 3,0 vægtprocent ethylenisk umættet monomer med en hydrofil gruppe 3), mister ved farvning, dampbehandling eller lignende gennemsigtigheden og bliver mælkeede i fiberstrukturen, hvilket medfører en uønsket virkning kaldet mattering. Det har ikke tidligere været muligt at fremstille fibre på en tilfreds-

DK 146101 B

stillende måde således, at denne ulempe undgås. Der findes mange forklaringer på denne virkning, med hovedårsagen er, at der hos acrylfibre, da de sædvanligvis fremstilles ved vådspinding, er tilbøjelighed til, at der opstår ganske små afstande i fiberstrukturerne, og da fibrene har en lav blødgøringsstemperatur, har de ved en temperatur på ca. 100°C tilbøjelighed til at opsvulme relativt let.

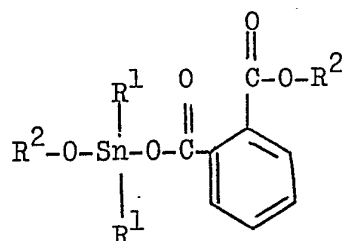
Der er gjort forsøg på at overvinde de beskrevne ulemper ved at udføre farvebehandlingen ved lav temperatur, ved at hindre mattering ved anvendelse af et farvehjælpemiddel eller ved at give fornyet glans ved tørringsbehandling efter farvningen. De beskrevne behandlinger medfører dog formindsket arbejds effektivitet, forøger omkostningerne og er slet ikke tilfredsstillende. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen bygger på resultatet af talrige studier af adskillige forsøg til hindring af mattering på et hvilket som helst trin under fremstillingen såsom fremstillingen af harpiksen, fremstillingen af spindeopløsningen og spindeprocessen. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er en effektiv kombination af fremgangsmådetrin, som har en uventet god matteringshindrende effekt.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af modacrylfibre ved, at der i et organisk opløsningsmiddel opløses en copolymer, som i det væsentlige er dannet af

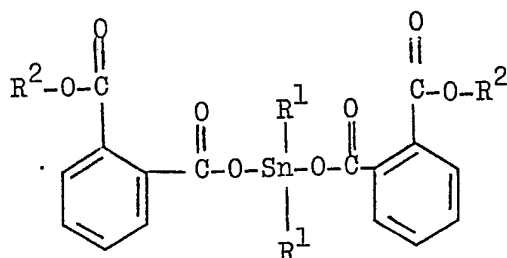
- a) 30 - 80 vægtprocent acrylonitril,
 - b) 70 - 20 vægtprocent vinylchlorid eller vinylidenchlorid og
 - c) 0 - 3 vægtprocent ethylenisk umættede monomere med en hydrofil gruppe, at der til opløsningen sættes mindst et additiv,
- og at filamenter vådspindes af opløsningen og ledes gennem to bade, som er vandige opløsninger af opløsningsmidler, hvorefter de resulterende koagulerede filamenter successivt føres gennem ét eller flere efterfølgende vandige bade indeholdende 60 vægtprocent eller mindre af opløsningsmidlet, og de resulterende filamenter vaskes, tørres, strækkes og varmebehandles, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at

A) der til spindeopløsningen som additiv sættes én eller flere af følgende forbindelser i de respektive angivne mængder

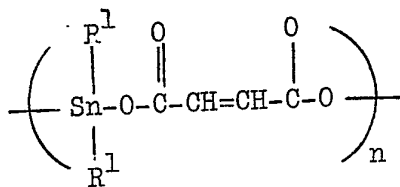
- 1) 0,2 - 30,0 vægtprocent, beregnet på vægten af den copolymere, af en homopolymer af glycidylmethacrylat eller en copolymer bestående i det væsentlige af mindst 30 vægtprocent glycidylmethacrylat polymeriseret med indtil 70 vægtprocent af én eller flere andre ethylenisk umættede monomere,
- 2) 0,2 - 10,0 vægtprocent af en tinforbindelse med den almene formel I, II, III, IV eller V



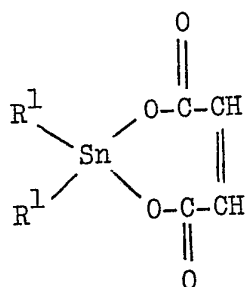
I



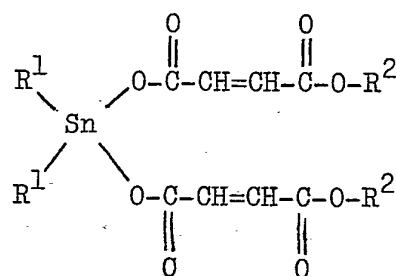
II



III



IV



V

hvor R^1 betegner en alkylgruppe med 2 - 8 carbonatomer, R^2 betegner en alkylgruppe med 1 - 12 carbonatomer, og n betegner et helt tal fra 1 til 4, og at

B) den resulterende spindeopløsning spindes i et første bad indeholdende ét eller flere opløsningsmidler i vandig opløsning, med en koncentration af opløsningsmiddel på mindre end 60 vægtprocent og føres gennem et andet vandigt bad med en opløsningsmiddelkoncentration på 61 - 85 vægtprocent.

Det har vist sig, at ved fremstillingen af harpiksen danner en copolymer af acrylonitril, vinylchlorid eller vinylidenchlorid og en ethylenisk umættet monomer med en hydrofil gruppe som den tredje bestanddel under spindingen let en ikke-granulær, men netagtig struktur, hvilket har en god virkning på dannelsen af fibre med ensartet og kompakt struktur.

Der fremstilles en spindeopløsning ved at opløse den copolymer i et organisk opløsningsmiddel. Der anvendes normalt en koncentration på 18 - 25% harpiks.

Som organisk opløsningsmiddel anvendes et opløsningsmiddel, som opløser den rå copolymer harpiks, f.eks. acetone, acetonitril eller dimethylformamid. Når acrylonitrilindholdet i copolymerharpiksen er lille, kan den opløses i et hvilket som helst af disse opløsningsmidler, men hvis acrylonitrilindholdet bliver større, er opløseligheden af den copolymer i acetone ringe, og den copolymer harpiks bliver kun opløselig i acetonitril, dimethylformamid eller blandinger af disse opløsningsmidler. F.eks. opløses acrylonitril-vinylchloridcopolymer indeholdende 30 - 50 vægtprocent acrylo-

nitrilenheder godt i acetone, copolymere indeholdende 50 - 75 vægtprocent acrylonitrilenheder opløses godt i acetonitril, og copolymere indeholdende mere end 75 vægtprocent acrylonitrilenheder opløses godt i dimethylformamid. Når den anvendte rå harpikssammensætning indeholder mindre end 30 vægtprocent acrylonitrilenheder og mere end 70 vægtprocent vinylchloridenheder eller vinylidenchloridenheder, kan der ikke bibeholdes de egenskaber med hensyn til komfort og greb, som er ønskelige hos acrylfibre, og er derfor ikke egnet. Ved copolymerisering af en ethylenisk umættet monomer med en hydrofil gruppe med de ovenfor angivne monomere bliver disse copolymere mere effektive til hindring af matteringen. Med betegnelsen "ethylenisk umættet monomer med en hydrofil gruppe" menes her sulfopropylmethacrylat, natriumparastyrensulfonat, natriummethacroyloxybenzensulfonat, natriumallylsulfonat, natriummethallylsulfonat, natriumacrylat, natriumitaconat og lignende.

De anførte additiver i form af en polymer af glycidylmethacrylat eller tinforbindelserne med de almene formler I - V er meget mere effektive til forbedring af glansen.

Når antallet af carbonatomer i alkylgruppen overstiger 12, forøges matteringshastigheden, måske på grund af harpiksens formindskede kompatibilitet. Det ejendommelige ved disse forbindelser er, at de meget effektivt forhindrer mattering ved behandling i kogende vand. Den polymere af glycidylmethacrylat i 1) kan enten være en homopolymer af glycidylmethacrylat eller en copolymer af højst 70% ethylenisk umættet monomer af en eller to slags såsom methylacrylat, methylmethacrylat, methylacetat, acrylonitril, vinylchlorid, vinylidenchlorid, styren, vinylpyrrolidon osv., som kan polymeriseres med mindst 30% glycidylmethacrylat. Den specifikke viskositetsbrøk af den enkelte polymere eller copolymere af glycidylmethacrylat er ved en temperatur på 30°C i en acetoneopløsning på 2,0 g pr. liter fortrinsvis 0,01 - 0,05. Når den specifikke viskositetsbrøk er lavere end 0,01, har disse polymere tilbøjelighed til at blive opløst i spindebadet, og når den specifikke viskositetsbrøk er større end 0,50, begynder der at være tendens til, at den glansforbedrende effekt aftager. Endvidere kan den enkelte polymere eller copolymere af glycidylmethacrylat anvendes som additiv eller anvendes sammen med andre

stabilisatorer, som ikke bevirker en modsat effekt på matteringen. Der anvendes fortrinsvis glycidylmethacrylatpolymer i et forhold 0,5 - 5,0%, beregnet på acrylharpikssammensætningen. Når den anvendte mængde er mindre end 0,2%, kan der ikke forventes en reel effekt, og når mængden er større end 30,0%, vil der ganske vist ske en forbedring af glansen, men dette anbefales ikke, idet fibrenes andre egenskaber forringes. I tilfælde 2) anvendes tinforbindelserne fortrinsvis i et forhold på 0,5 - 5,0%, pr. copolymerharpikssammensætning, som fås ved polymerisering af mere end 2 monomere. Når den anvendte mængde er mindre end 0,2%, er virkningen til formindskelse af matteringen på grund af behandlingen med kogende vand ringe, medens på den anden side anvendelsen af mere end 10,0% på grund af fibrenes egenskaber ikke kan anbefales.

Til spindingen anvendes en kombination af spindebade bestående af to eller flere bade. Især er koncentrationen af det første bad og af det andet bad vigtig, og selv når der som opløsningsmiddel anvendes acetone, acetonitril eller dimethylformamid, skal koncentrationen af det første bad være mindre end 60%, og koncentrationen af det andet bad skal være 61 - 85% vandig opløsning, dvs. en større koncentration end i det første bad. Når der anvendes et tredje bad eller flere bade derefter, anbefales det, at disse bade har en mindre koncentration end 60%, og at koncentrationen gradvis aftager i forhold til forøgelsen af antallet af bade. Til fjernelse af på det fibrøse materiale tilbageværende opløsningsmiddel afsluttes spindingstrinet ved til slut at føre materialet gennem et bad, som kun består af vand og ikke indeholder opløsningsmiddel. Derefter tørres materialet på sædvanlig måde ved en temperatur mellem 110 og 125°C og strækkes til 2,5 - 3 gange den oprindelige længde ved en temperatur på ca. 140 - 150°C i ca. 5 minutter til fremstilling af de ønskede acrylfibre.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses nærmere ved de følgende eksempler:

I alle eksempler er der anvendt dyser med 300 huller og diameter 0,1 mm, ekstrusionshastigheden er 3 meter/minut (første bad), og gennemføringshastigheden er 10 meter/minut i andet bad og 10 meter/minut i tredje bad. Filamenterne ekstruderes og føres gennem første, andet og tredje bad kontinuerligt. Badtemperaturen i hvert bad er normalt 20°C, idet temperaturen i første bad kan være en hvilken som helst temperatur mellem 10 og 30°C, temperaturen i andet bad kan være en hvilken som helst temperatur mellem 15 og 50°C, og temperaturen i tredje bad kan være 20 - 30°C.

Det bemærkes, at de i slutningen af eksemplerne 31 - 34 til sammenligning anvendte andre tinforbindelser, alkyltindilaurat eller alkyltindistearat, eller cadmiumstearat ikke er omfattet af definitionerne i hovedkravet. Disse andre forbindelser er ikke effektive, selv ikke, når de anvendes sammen med glycidylmethacrylatpolymer, idet det har vist sig, at f.eks. alkyltindilaurat eller alkyltindistearat forringer eller helt eliminerer glycidylmethacrylatpolymerens effekt, medens de i hovedkravet angivne tinforbindelser er effektive og ikke nedsætter glycidylmethacrylats effekt, men tværtimod forøger dets effekt.

Eksempel 1.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk $\frac{\eta}{\eta_0}$ 0,161 af en 2,0 g/-

liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 32,0% acrylonitril, 67,0% vinylchlorid og 1,0% natriumparastyren-sulfonat opløses i acetone, så der fås en harpikskoncentration på 24,0%, og som additiver til spindeopløsningen anvendes en homopolymer af glycidylmethacrylat (specifik viskositetsbrøk 0,091 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C) i et forhold på 3,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor

første bad er en vandig opløsning indeholdende 10% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 75% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 50% acetone, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre.

De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed.

I modsætning dertil matteres sædvanlige acrylfibre, der er fremstillet ud fra en spindeopløsning, som er fremstillet af den ovenfor angivne acrylharpiks under tilsætning af 3,0% epoxy-baseret EPON 834 (varemærket for et produkt fra Shell Petroleum Company) ved en sædvanlig spindeproces, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 40% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 20% acetone, og tredje bad er vand, eller sædvanlige acrylfibre, som er spundet på analog måde uden anvendelse af et additiv, let ved behandling i kogende vand, og de er af ringe kvalitet.

Eksempel 2.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,234 af en 2,09 g/-liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 41,0% acrylonitril, 58% vinylchlorid og 1,0% natrium-methacroyloxybenzensulfonat opløses i acetone, så der fås en koncentration på 20,0%, og som additiv anvendes en copolymerharpikssammensætning (specifik viskositetsbrøk 0,110 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 80% glycidylmethacrylat og 20% methylacrylat i et forhold på 5,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spin-des under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 30% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 70% acetone, tredje bad en vandig opløsning indeholdende 20% acetone, og fjerde bad er vand, det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved

140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlig varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med på sædvanlig måde som beskrevet i eksempel 1 fremstillede fibre.

Eksempel 3.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,253 af en 2,0 g/liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 50% acrylonitril, 46,0% vinylchlorid, 3,0% methylmethacrylat og 1,0% natriumparastyrensulfonat opløses i acetone, så der fås en harpikskoncentration på 18,0%, og som additiv anvendes en copolymerharpikssammensætning (specifik viskositetsbrøk 0,121 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 60% glycidylmethacrylat og 40% methylmethacrylat i et forhold på 10,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning med additiv spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 20% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 85% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 30% acetone, fjerde bad er en vandig opløsning indeholdende 10% acetone, og femte bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, og har fortrinlig varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med på sædvanlig måde som beskrevet i eksempel 1 fremstillede fibre.

Eksempel 4.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,321 af en 2,0 g/liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 40,0% acrylonitril, 56,5% vinylchlorid, 3,0% methylmethacrylat og

0,5% natriumparastyrensulfonat opløses i acetone i en koncentration på 21%. Som additiv til opløsningen tilsættes en copolymerharpiks-sammensætning (specifik viskositetsbrøk 0,120 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 80% glycidylmethacrylat og 20% vinylacetat i et forhold på

5,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 15% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 80% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 50% acetone, fjerde bad er en vandig opløsning indeholdende 30% acetone, og femte bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i fem minutter ved 140°C. De dannede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks ved en sædvanlig spindeproces, som beskrevet i eksempel 1.

Eksempel 5.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,285 af en 2,0 g/liters dimethylformamidopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 61,0% acrylonitril, 38,5% vinylchlorid og 0,5% natriumallylsulfonat opløses i acetonitril, så der fås en harpikskoncentration på 20,0%, og som additiv til spindeopløsningen anvendes en copolymerharpikssammensætning (specifik viskositetsbrøk 0,101 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C), som indeholder et copolymerisat af 70% glycidylmethacrylat, 20% methylacrylat og 10%

vinylacetat, i et forhold på 7,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 15% acetonitril, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 75% acetonitril, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 40% acetonitril, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 125°C, strækkes til 2,5 gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C,

hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlig varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med sædvanlige acrylfibre, der er fremstillet ud fra en spindeopløsning, som er fremstillet af den ovenfor angivne acrylharpiks under tilsætning af 5,0% epoxy-baseret EPON 1001 (varemærke for et produkt fra Shell Petroleum Company), ved en spindeproces, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 40% acetonitril, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 60% acetonitril, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 35% acetonitril, og fjerde bad er vand.

Eksempel 6.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,345 af en 2,0 g/liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 49,0% acrylonitril, 50,5% vinylidenchlorid og 0,5% natriummethacroyloxybenzensulfonat opløses i en opløsningsmiddelblanding bestående af acetonitril og dimethylformamid (vægtforhold 50:50), så der fås en harpikskoncentration på 20,0%. Til den resulterende opløsning sættes som additiv en homopolymer af glycidylmethacrylat (specifik viskositetsbrøk 0,091 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C) i et forhold på 2,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 50% af opløsningsmiddelblandingen, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 63% af opløsningsmiddelblandingen, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 20% af opløsningsmiddelblandingen, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 110°C, strækkes til 2,5 gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med sædvanlige acrylfibre, der er fremstillet ud fra en spindeopløsning, som er fremstillet af den ovenfor angivne acrylharpiks under tilsætning af epoxy-baseret EPON 812 (varemærke for et produkt fra Shell Petroleum Company), ved en sædvanlig spindeproces i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig

opløsning indeholdende 60% af opløsningsmiddelblandingen, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 45% af opløsningsmiddelblandingen, og tredje bad er vand.

Eksempel 7.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,300 af en 2,0 g/liters dimethylformamidopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 75% acrylonitril, 24,0% vinylchlorid og 1,0% natriummethacroyloxybenzensulfonat opløses i en opløsningsmiddelblanding af acetonitril og dimethylformamid (vægtforhold: 30:70), så der fås en harpikskoncentration på 21%. Til den resulterende opløsning sættes som additiv en copolymerharpikssammensætning (specifik viskositetsbrøk 0,121 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C), som indeholder et copolymerisat af 60% glycidylmethacrylat og 40% methylmethacrylat, i et forhold på 5,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 35% af opløsningsmiddelblandingen, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 80% af opløsningsmiddelblandingen, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 55% af opløsningsmiddelblandingen, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles ved 150°C i 5 minutter. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med sædvanlige acrylfibre, der er fremstillet ud fra en spindeopløsning, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks under tilsætning af 5,0% epoxy-baseret EPON 834 (varemærke for et produkt fra Shell Petroleum Company), ved en sædvanlig spindeproces i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 35% af opløsningsmiddelblandingen, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 10% af opløsningsmiddelblandingen, og tredje bad er vand.

Eksempel 8.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,331 af en 2,0 g/liters dimethylformamidopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 60% acrylonitril, 37,0% vinylidenchlorid, 2,0% methylmethacrylat og 1,0% natriumallylsulfonat opløses i dimethylformamid, så der fås en harpikskoncentration på 18,0%. Til den resulterende opløsning sættes som additiv en copolymerharpikssammensætning (specifik viskositetsbrøk 0,101 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C), som indeholder et copolymerisat af 70% glycidylmethacrylat, 20% methylmethacrylat og 10% vinylacetat, i et forhold på 6,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 25% dimethylformamid, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 80% dimethylformamid, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 20% dimethylformamid, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 150°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende vand, og fibrene har fortrinlige egenskaber, når de sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks under anvendelse af en sædvanlig spindebadekombination, der er beskrevet i eksempel 7.

Eksempel 9.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,311 af en 2,0 g/liters dimethylformamidopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 75,0% acrylonitril, 24,0% vinylidenchlorid og 1,0% natriumparastyrensulfonat opløses i dimethylformamid, så der fås en harpikskoncentration på 20,0%. Til den resulterende opløsning sættes som additiv en copolymerharpikssammensætning (specifik viskositetsbrøk 0,110 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C), som indeholder et copolymerisat af 80% glycidylmethacrylat og 20%

methyacrylat, i et forhold på 3,0%, beregnet på acrylharpiksen. Spindeopløsningen spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 40% dimethylformamid, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 75% dimethylformamid, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 55% dimethylformamid, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 110°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i fem minutter ved 150°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende vand, og der fås fibre med fortrinlige egenskaber, når de sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet ud fra acrylharpiksen under anvendelse af en sædvanlig spindebadskombination, som er beskrevet i eksempel 7.

Eksempel 10.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,301 af en 2,0 g/liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 31,0% acrylonitril, 68% vinylidenchlorid og 1,0% natriumallylsulfonat opløses i acetone, så der fås en harpikskoncentration på 20%. Til den resulterende opløsning sættes som additiv en copolymerharpikssammensætning (specifik viskositetsbrøk 0,120 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C), som indeholder et copolymerisat af 80% glycidylmethacrylat og 20% vinylacetat, i et forhold på 4,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 25% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 85% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 50% acetone, fjerde bad er en vandig opløsning indeholdende 20% acetone, og femte bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til 3 gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks under anvendelse af en sædvanlig spindebadskombination, som er beskrevet i eksempel 7.

Eksempel 11.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,234 af en 2,0 g/liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 41,0% acrylonitril, 58,0% vinylchlorid og 1,0% natriummethacroyloxybenzensulfonat opløses i acetone, så der fås en harpikskoncentration på 20,0%. Til den resulterende opløsning sættes som additiv dibutyltin-bismonobutylphthalat i et forhold på 3,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 15% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 75% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 45% acetone, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarming og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed.

I modsætning dertil matteres sædvanlige acrylfibre, der er fremstillet ud fra en spindeopløsning, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks under tilsætning af 2,0% dibutyltindilaurat, ved en sædvanlig spindeproces, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 40% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 20% acetone, og tredje bad er vand, eller sædvanlige acrylfibre, som er spundet på analog måde uden anvendelse af et additiv, let ved behandling i kogende vand, og de er af ringe kvalitet.

Eksempel 12.

Den i eksempel 11 beskrevne acrylharpiks opløses i acetone i en koncentration på 20%. Til den resulterende opløsning sættes som additiv dibutyltinmethoxymonomethylphthalat i et forhold på 2,0%, beregnet på acrylharpiksen. Spindeopløsningen spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 30% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 70% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 40% acetone, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne

materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed.

Eksempel 13.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,301 af en 2,0 g/liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 31,0% acrylonitril, 68,0% vinylidenchlorid og 1,0% natriumallylsulfonat opløses i acetone, så der fås en harpikskoncentration på 20,0%. Til den resulterende opløsning sættes som additiv dibutyltinooctoxymonooctylphthalat i et forhold på 4,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 15% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 80% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 50% acetone, fjerde bad er en vandig opløsning indeholdende 10% acetone, og femte bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i fem minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre er næsten fri for mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks ved en sædvanlig spindeproces, som er beskrevet i eksempel 11.

Eksempel 14.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,285 af en 2,0 g/liters dimethylformamidopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 61,0% acrylonitril, 38,5% vinylchlorid og 0,5% natriumallylsulfonat opløses i acetonitril i en koncentration på 20,0%, og til opløsningen sættes som additiv dibutyltin-bismonolaurylphthalat i et forhold på 3,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 20% acetonitril, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 85% acetonitril, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 30% acetonitril, fjerde bad er en vandig opløsning indeholdende 10% acetonitril, og femte bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet under anvendelse af en sædvanlig spindebadekombination, der er beskrevet i eksempel 17.

Eksempel 15.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,250 af en 2,0 g/liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 50,0% acrylonitril, 46,0% vinylchlorid, 1,0% natriumparastyrensulfonat og 3,0% methylmethacrylat opløses i acetone, så der fås en harpikskoncentration på 18,0%. Til den resulterende opløsning sættes som additiv dioctyltin-bismonooctylphthalat i et forhold på 2,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 15% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 75% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 50% acetone, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 125°C, strækkes til 2,5 gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre var næsten fri for matte-

ring, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med sædvanlige acrylfibre, der er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks, idet der som additiv anvendes 20% dibutyltindistearat, og opløsningen spindes i en spindebads kombination, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 40% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 60% acetone, og tredje bad er vand.

Eksempel 16.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,341 af en 2,0 g/liters dimethylformamidopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 75,0% acrylonitril, 24,0% vinylchlorid og 1,0% natriummethacroyloxybenzensulfonat opløses i en opløsningsmiddelblanding bestående af acetonitril og dimethylformamid (vægtforhold: 30:70), så der fås en harpikskoncentration på 21,0%, og som additiv til spindeopløsningen sættes dibutyltin-bismonobutylphthalat i et forhold på 4,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 45% af opløsningsmiddelblandingen, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 65% af opløsningsmiddelblandingen, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 20% af opløsningsmiddelblandingen, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 110°C, strækkes til 2,5 gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med sædvanlige acrylfibre, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks, idet der til harpiksen i spindeopløsningen sættes 3,5% dibutyltindilaurat, og opløsningen spindes i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 50% af opløsningsmiddelblandingen, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 30% af opløsningsmiddelblandingen, og tredje bad er vand.

Eksempel 17.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,321 af en 2,0 g/liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 40,0% acrylonitril, 56,5% vinylidenchlorid, 3,0% methylmethacrylat og 0,5% natriumparastyrensulfonat opløses i acetone, så der fås en harpikskoncentration på 21,0%, og som additiv til spindeopløsningen tilsættes dioctyltinbutoxymonobutylphthalat i et forhold på 2,5%, beregnet på acrylharpiksen. Den fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 40% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 65% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 30% acetone, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 150°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen matting, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med sædvanlige acrylfibre, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks, idet der til harpiksen i spindeopløsningen sættes 3,0% dibutyltindistearat, og opløsningen spindes i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 45% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 55% acetone, og tredje bad er vand.

Eksempel 18.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,345 af en 2,40 g/liters dimethylformamidopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 49,0% acrylonitril, 50,0% vinylidenchlorid, og 0,5% natriummethacroyloxybenzen-sulfonat opløses i en opløsningsmiddelblanding bestående af dimethylformamid og acetonitril (vægtforhold: 50:50), så der fås en harpikskoncentration på 20,0%, og som additiv til spindeopløsningen tilsættes di-

butyltinooctooxymonooctylphthalat i et forhold på 3,5%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 25% af opløsningsmiddelblandingen, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 85% af opløsningsmiddelblandingen, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 50% af opløsningsmiddelblandingen, fjerde bad er en vandig opløsning indeholdende 10% af opløsningsmiddelblandingen, og femte bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 150°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre er næsten fri for mattering og har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet ud fra acrylharpiksen under anvendelse af en sædvanlig spindebadekombination, som er beskrevet i eksempel 17.

Eksempel 19.

Den i eksempel 18 beskrevne acrylharpiks opløses i en opløsningsmiddelblanding bestående af dimethylformamid og acetonitril (vægtforhold: 50:50), så der fås en harpikskoncentration på 20,0%, og som additiv til spindeopløsningen tilsættes dibutyltinmethoxymonomethylphthalat i et forhold på 3,5%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 10% af opløsningsmiddelblandingen, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 75% af opløsningsmiddelblandingen, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 50% af opløsningsmiddelblandingen, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 110°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 150°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre er næsten fri for mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet ved en sædvanlig spindeproces, der er beskrevet i eksempel 17.

Eksempel 20.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,311 af en 2,0 g/liters dimethylformamidopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 75,0% acrylonitril, 24,0% vinylidenchlorid og 1,0% natriumparastyrensulfonat opløses i dimethylformamid, så der fås en harpikskoncentration på 20%, og som additiv til spindeopløsningen tilsættes dibutyltin-bismonolaurylphthalat i et forhold på 2,5%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 20% dimethylformamid, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 85% dimethylformamid, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 50% dimethylformamid, fjerde bad er en vandig opløsning indeholdende 10% dimethylformamid, og femte bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre er næsten fri for mattering og har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks under anvendelse af en sædvanlig spindebadekombination, der er beskrevet i eksempel 17.

Eksempel 21.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,253 af en 2,0 g/liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 50,0% acrylonitril, 46,0% vinylchlorid, 3,0% methylacrylat og 1,0% natriumparastyrensulfonat opløses i acetone, så der fås en harpikskoncentration på 18,0%, og som additiv til spindeopløsningen tilsættes dibutyltin-bismonobutylmaleat i et forhold på 4,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 25% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 70% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 50% acetone, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre

er næsten fri for mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed.

I modsætning dertil matteres sædvanlige acrylfibre, som er fremstillet ud fra en spindeopløsning, der er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks under tilsætning af 4,0% dibutyltindilaurat, idet spindeopløsningen spindes i en kombination af bade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 40% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 20% acetone, og tredje bad er vand, hvor spindebetingelserne er en sædvanlig spindeproces, eller sædvanlige acrylfibre, som er fremstillet på analog måde uden anvendelse af additiv, let ved behandling i kogende vand, og de er af ringere kvalitet.

Eksempel 22.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,161 af en 2,0 g/liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 32,0% acrylonitril, 67,0% vinylchlorid og 1,0% natriumparastyrensulfonat opløses i acetone i en koncentration på 24,0%, og som additiv tilsættes dibutyltinmaleat i et forhold på 3,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 20% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 75% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 40% acetone, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre er næsten fri for mattering, selv ved behandling i kogende vand, og har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet ved en sædvanlig spindeproces, der er beskrevet i eksempel 21.

Eksempel 23.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,300 af en 2,0 g/liters dimethylformamidopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 75,0% acrylonitril, 24,0% vinylchlorid og 1,0% natriummethacroyloxybenzensulfonat opløses i dimethylformamid, så der fås en harpikskoncentration på 21,0%, og som additiv til spindeopløsningen tilsættes dibutyltin-bismonooctylmaleat i et forhold på 2,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 25% dimethylformamid, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 85% dimethylformamid, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 40% dimethylformamid, fjerde bad er en vandig opløsning indeholdende 10% dimethylformamid, og femte bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og opvarmes i 5 minutter ved 140°C. De fremstillede acrylfibre er næsten fri for mattering, selv ved behandling i kogende vand, og har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet under anvendelse af en sædvanlig spindebadekombination, der er beskrevet i eksempel 21.

Eksempel 24.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,331 af en 2,0 g/liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 60,0% acrylonitril, 37,0% vinylidenchlorid, 2,0% methylmethacrylat og 1,0% natriumallylsulfonat opløses i dimethylformamid i en koncentration på 18,0%, og som additiv tilsættes dibutyltin-bismonolaurylmaleat i et forhold på 3,5%, beregnet på acrylharpiksen. Spindeopløsningen spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 20% dimethylformamid, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 85% dimethylformamid, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 30% dimethylformamid, fjerde bad er en vandig opløsning indeholdende 10% dimethylformamid, og femte bad er vand, hvorefter det

spundne materiale tørres ved 120°C , strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C . De fremstillede acrylfibre er næsten fri for mattering, selv ved behandling i kogende vand, og har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med acrylfibre, der er fremstillet under anvendelse af en sædvanlig spindebads-kombination, der er beskrevet i eksempel 21.

Eksempel 25.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,234 af en 2,0 g/liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 41,0% acrylonitril, 58,0% vinylchlorid og 1,0% natriummethacroyloxybenzensulfonat opløses i acetone, så der fås en harpikskoncentration på 20,0%, og som additiv til spindeopløsningen tilsættes dibutyltin-bismonomethylmaleat i et forhold på 1,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 10% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 75% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 50% acetone, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 125°C , strækkes til 2,5 gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C , hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre er næsten fri for mattering, selv ved behandling i kogende vand, og er fibre med fortrinlig kvalitet, når der sammenlignes med acrylfibre, der er fremstillet ud fra en spindeopløsning, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks under tilsætning af 1,0% dibutyltindistearat, idet opløsningen spindes i en kombination af bade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 50,0% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 30,0% acetone, og tredje bad er vand, hvilke spindebetingelser udgør en sædvanlig spindeproces.

Eksempel 26.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,285 af en 2,0 g/liters dimethylformamidopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 61,0% acrylonitril, 38,5% vinylchlorid og 0,5% natriumallylsulfonat opløses i acetonitril, så der fås en harpikskoncentration på 20,0%, og som additiv til spindeopløsningen sættes dibutyltin-bismonobutylmaleat i et forhold på 3,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 45% acetonitril, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 65% acetonitril, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 30% acetonitril, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 110°C, strækkes til 2,5 gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre er næsten fri for mattering, selv ved behandling i kogende vand, og har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med acrylfibre, der er fremstillet ud fra en spindeopløsning, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks under tilsætning af 3,0% dibutyltindilaurat, idet opløsningen spindes i en kombination af bade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 65% acetonitril, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 50% acetonitril, og tredje bad er vand.

Eksempel 27.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,301 af en 2,0 g/liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 31,0% acrylonitril, 68,0% vinylidenchlorid og 1,0% natriumallylsulfonat opløses i acetone, så der fås en harpikskoncentration på 20,0%, og som additiv til spindeopløsningen tilsættes dibutyltin-bismonooctylmaleat i et forhold

på 4,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 30% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 70% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 40% acetone, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 150°C. De fremstillede acrylfibre er næsten fri for mattering, selv ved behandling i kogende vand, og har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med acrylfibre, der er fremstillet ud fra en spindeopløsning, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks under tilsætning af 4,0% dibutyltindistearat, idet spindeopløsningen spindes under anvendelse af en sædvanlig spindeproces, hvor første spindebad er en vandig opløsning indeholdende 40% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 55% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 30% acetone, og fjerde bad er vand.

Eksempel 28.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,321 af en 2,0 g/liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 40,0% acrylonitril, 56,5% vinylidenchlorid, 3,0% methylnmethacrylat og 0,5% natriumparastyrensulfonat opløses i acetone, så der fås en harpikskoncentration på 20,0%, og som additiv til spindeopløsningen tilsættes dibutyltin-bismonomethylmaleat i et forhold på 3,0%, beregnet på acrylharpiksen.

Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 20% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 85% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 30% acetone, fjerde bad er en vandig opløsning indeholdende 10% acetone, og femte bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 150°C. De dannede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende

vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks under anvendelse af en sædvanlig spindebadskombination, der er beskrevet i eksempel 27.

Eksempel 29.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,311 af en 2,0 g/-liters dimethylformamidopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 75% acrylonitril, 24,0% vinylchlorid og 1,0% natriumparastyrensulfonat opløses i dimethylformamid, så der fås en harpikskoncentration på 20,0%, og som additiv til spindeopløsningen tilsættes dibutyltinmaleat i et forhold på 1,5%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 20% dimethylformamid, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 70% dimethylformamid, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 45% dimethylformamid, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 110°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 150°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen matte-ring, selv ved behandling i kogende vand, og der fås fibre med fortrinlig kvalitet, når der sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks ved en sædvanlig spindemetode, som er beskrevet i eksempel 26.

Eksempel 30.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,345 af en 2,0 g/liters dimethylformamidopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 49,0% acrylonitril, 50,5% vinylidenchlorid, og 0,5% natriummethacroyloxybenzensulfonat opløses i

en opløsningsmiddelblanding bestående af dimethylformamid og acetonitril (vægtforhold: 50:50), så der fås en harpikskoncentration på 20,0%, og som additiv til spindeopløsningen tilsættes dibutyltin-bismonolaurylmaleat i et forhold på 4,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 20% af opløsningsmiddelblandingen, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 80% af opløsningsmiddelblandingen, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 30% af opløsningsmiddelblandingen, fjerde bad er en vandig opløsning indeholdende 10% af opløsningsmiddelblandingen, og femte bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til 3 gange den oprindelige længde under opvarmning og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når der sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet ud fra acrylharpiksen under anvendelse af en sædvanlig spindebadekombination, der er beskrevet i eksempel 26.

Eksempel 31.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,234 af en 2,5 g/-liters cyclohexanonopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 41,0% acrylonitril, 58,0% vinylchlorid og 1,0% natriummethacroyloxybenzensulfonat opløses i acetone, så der fås en harpikskoncentration på 20,0%. Til den resulterende opløsning sættes som additiver dibutyltin-bismonobutylphthalat og en homopolymer af glycidylmethacrylat (specifik viskositetsbrøk 0,091 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C), idet hver tilsættes i et forhold på 2,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 15% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 75% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 45% acetone, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning ved 120°C og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås

fibres. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen matte-ring, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed.

I modsætning dertil mætteres sædvanlige acrylfibre, der er fremstillet ud fra en spindeopløsning, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks under tilsætning af 2,0% dibutyltindilaurat og 2,0% af en homopolymer af glycidylmethacrylat (specifik viskositetsbrøk 0,091 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C) til acrylharpiksen, idet der anvendes den ovenfor angivne spindefremgangsmåde, tør-ring, udstrækning og varmebehandling, let ved behandling i kogende vand, og de er af ringe kvalitet.

Eksempel 32.

Den i eksempel 31 beskrevne acrylharpiks opløses i acetone i en koncentration på 20,0%. Til den resulterende opløsning sættes som additiver dibutyltinmethoxymonomethylphthalat og en homopolymer af glycidylmethacrylat (specifik viskositetsbrøk 0,091 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C), hver i et forhold på 2,0%, beregnet på acrylharpiksen. Spindeopløsningen spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 30% acetone, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 70% acetone, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 40% acetone, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning ved 120°C og varmebehandles i 5 minutter ved 140°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre udviser ringe eller ingen matte-ring, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed.

I modsætning dertil mætteres sædvanlige acrylfibre, der er fremstillet ud fra en spindeopløsning, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks ved tilsætning af som additiver 2,0% dibutyltindistearat og 2,0% af den ovenfor angivne homopolymere af glycidylmethacrylat til acrylharpiksen, under anvendelse af den ovenfor beskrevne spindefremgangsmåde, tørring og udstrækning og varmebehandling, let ved behandling i kogende vand, og de er af ringe kvalitet.

Eksempel 33.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,365 af en 2,0 g/liters dimethylformamidopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 73,5% acrylonitril, 24,0% vinylidenchlorid og 2,5% natriumparastyrensulfonat opløses i dimethylformamid, så der fås en harpikskoncentration på 20%, og som additiver til spindeopløsningen tilsættes dibutyltin-bismonolaurylphthalat og en copolymerharpikssammensætning (specifik viskositetsbrøk 0,215 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C), som indeholder et copolymerisat af 80% glycidylmethacrylat og 20% methylacrylat, hver i et forhold på 2,5%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 20% dimethylformamid, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 80% dimethylformamid, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 50% dimethylformamid, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 120°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning ved 130°C og varmebehandles i 5 minutter ved 150°C, hvorved der fås fibre. De dannede acrylfibre er næsten fri for matting, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed, når de sammenlignes med acrylfibre, som er fremstillet ud fra den ovenfor angivne acrylharpiks under anvendelse af en spindebadekombination, der er beskrevet i eksempel 7.

I modsætning dertil mætteres sædvanlige acrylfibre, der er fremstillet på den ovenfor beskrevne fremgangsmåde, idet der dog som additiv i stedet for 2,5% dibutyltin-bismonolaurylphthalat anvendes 2,5% cadmiumstearat, let ved behandling i kogende vand, og de er af ringe kvalitet.

Yderligere mætteres sædvanlige acrylfibre, som er fremstillet under anvendelse af den ovenfor beskrevne fremgangsmåde, idet der dog som additiv i stedet for 2,5% dibutyltin-bismonolaurylphthalat anvendes 2,5% bariumstearat eller calciumoleat, let ved behandling i kogende vand, og de er af ringe kvalitet.

Eksempel 34.

En acrylharpiks (specifik viskositetsbrøk 0,297 af en 2,0 g/-liters dimethylformamidopløsning ved 30°C) indeholdende et copolymerisat af 60,0% acrylonitril, 37,3% vinylchlorid og 2,7% natriumallylsulfonat opløses i acetonitril, så der fås en harpikskoncentration på 20,0%, og som additiver til spindeopløsningen tilsættes dibutyltin-bismonobutylmaleat og en copolymerharpikssammensætning (specifik viskositetsbrøk 0,215 af en 4,0 g/liters acetoneopløsning ved 30°C), som indeholder et copolymerisat af 60% glycidylmethacrylat og 40% methylmethacrylat, hver i et forhold på 3,0%, beregnet på acrylharpiksen. Den således fremstillede spindeopløsning spindes under anvendelse af en dyse med 300 huller, som hver har en diameter på 0,10 mm, i en kombination af spindebade, hvor første bad er en vandig opløsning indeholdende 45% acetonitril, andet bad er en vandig opløsning indeholdende 65% acetonitril, tredje bad er en vandig opløsning indeholdende 30% acetonitril, og fjerde bad er vand, hvorefter det spundne materiale tørres ved 110°C, strækkes til tre gange den oprindelige længde under opvarmning ved 125°C og varmebehandles i 5 minutter ved 145°C, hvorved der fås fibre. De fremstillede acrylfibre er næsten fri for mattering, selv ved behandling i kogende vand, og de har fortrinlige egenskaber, også med hensyn til varme- og lysbestandighed.

I modsætning dertil matteres sædvanlige acrylfibre, der er fremstillet under anvendelse af den ovenfor beskrevne fremgangsmåde, idet der som additiv i stedet for 3,0% dibutyltin-bismonobutylmaleat anvendes 3,0% dibutyltindistearat, let ved behandling i kogende vand, og de er af ringe kvalitet.

Endvidere matteres sædvanlige acrylfibre, som er fremstillet under anvendelse af den ovenfor beskrevne fremgangsmåde, idet der dog i stedet for 3,0% dibutyltin-bismonobutylmaleat anvendes 3,0% dibutyltindilaurat, let ved behandling i kogende vand, og de er af ringe kvalitet.

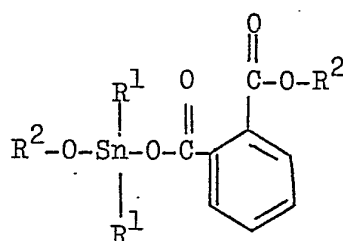
Patentkrav.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af modacrylfibre ved, at der i et organisk opløsningsmiddel opløses en copolymer, som i det væsentlige er dannet af

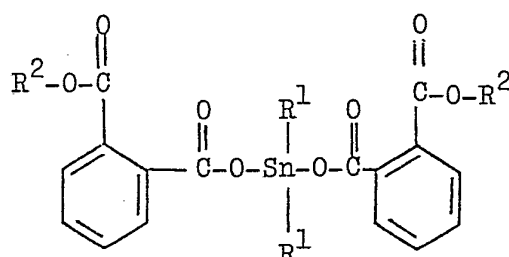
a) 30 - 80 vægtprocent acrylonitril,
 b) 70 - 20 vægtprocent vinylchlorid eller vinylidenchlorid og
 c) 0 - 3 vægtprocent ethylenisk umættede monomere med en hydrofil gruppe, at der til opløsningen sættes mindst et additiv,
 og at filamenter vådspindes af opløsningen og ledes gennem to bade, som er vandige opløsninger af opløsningsmidlet, hvorefter de resulterende koagulerede filamenter successivt føres gennem ét eller flere efterfølgende vandige bade indeholdende 60 vægtprocent eller mindre af opløsningsmidlet, og de resulterende filamenter vaskes, tørres, strækkes og varmebehandles,
 k e n d e t e g n e t v e d , a t

A) der til spindeopløsningen som additiv sættes én eller flere af følgende forbindelser i de respektive angivne mængder

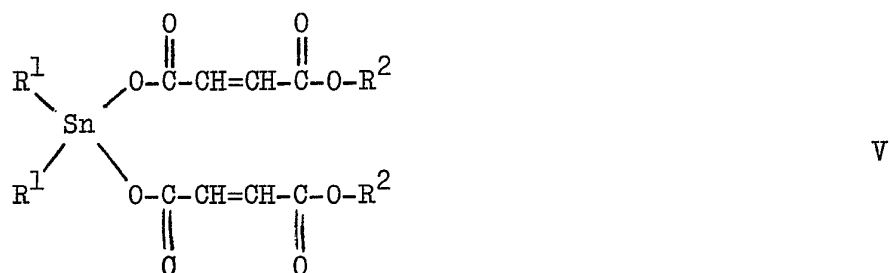
- 1) 0,2 - 30,0 vægtprocent, beregnet på vægten af den copolymere, af en homopolymer af glycidylmethacrylat eller en copolymer bestående i det væsentlige af mindst 30 vægtprocent glycidylmethacrylat polymeriseret med indtil 70 vægtprocent af én eller flere andre ethylenisk umættede monomere,
- 2) 0,2 - 10,0 vægtprocent af en tinforbindelse med den almene formel I , II, III, IV eller V



I



II



hvor R^1 betegner en alkylgruppe med 2 - 8 carbonatomer, R^2 betegner en alkylgruppe med 1 - 12 carbonatomer, og n betegner et helt tal fra 1 til 4, og at

B) den resulterende spindeopløsning spindes i et første bad indeholdende ét eller flere opløsningsmidler i vandig opløsning, med en koncentration af opløsningsmiddel på mindre end 60 vægtprocent og føres gennem et andet vandigt bad med en opløsningsmiddelkoncentration på 61 - 85 vægtprocent.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1,

kendetegnet ved, at de resulterende filamenter yderligere føres gennem et tredje bad indeholdende et opløsningsmiddel i en koncentration på højst 60 vægtprocent.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1,

kendetegnet ved, at den homopolymere eller copolymere af glycidylmethacrylat tilsættes i en mængde på 0,5 - 5,0 vægtprocent, beregnet på den acrylonitril-copolymere i spindeopløsningen.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at tinforbindelserne tilsættes i en
mængde på 0,5 - 5,0 vægtprocent, beregnet på den acrylonitril-
-copolymeren i spindeopløsningen.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at filamenterne tørres ved en temperatur
mellem 110 og 125°C, strækkes til 2,5 - 3 gange den oprindelige
længde og varmebehandles ved en temperatur på 140 - 150°C i ca.
5 minutter.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at det organiske opløsningsmiddel, i
hvilket copolymeren til fremstilling af spindeopløsningen opløses,
er acetone, acetonitril, dimethylformamid eller blandinger deraf.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgninger nr. 6490/72, 6491/72
GB patent nr. 1102576.