

19



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 044 534**  
**B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**25.04.84**

51

Int. Cl.<sup>3</sup>: **D 01 F 6/18, D 01 D 5/16**

21

Anmeldenummer: **81105600.1**

22

Anmeldetag: **16.07.81**

54

**Hochmodul-Polyacrylnitrilfäden und -fasern sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.**

30

Priorität: **23.07.80 DE 3027844**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.01.82 Patentblatt 82/4**

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**25.04.84 Patentblatt 84/17**

84

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

56

Entgegenhaltungen:  
**DE - A - 2 164 479**  
**DE - A - 2 851 273**  
**US - A - 3 846 833**

73

Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**  
**Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)**

72

Erfinder: **Huber, Bernd, Dr., Rebenstrasse 7,**  
**D-6200 Wiesbaden (DE)**  
Erfinder: **Fester, Walter, Dr., Steinweg 13,**  
**D-6240 Königstein/Taunus (DE)**

**EP 0 044 534 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).

## Hochmodul-Polyacrylnitrilfäden und -fasern sowie Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft Fäden und Fasern aus Polyacrylnitril oder Polyacrylnitrilcopolymeren, die zum überwiegenden Teil aus Acrylnitrilbausteinen aufgebaut sind, und deren Anfangsmodul — bezogen auf 100% Dehnung — höher als 1300 cN/tex ist. Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung derartiger Fäden und Fasern beschrieben.

Es ist bekannt, Polyacrylnitrilfadenkabel durch eine kombinierte Naß- und Kontaktver Streckung zu erzeugen. So wird zum Beispiel in der DE-A-2 156 884 ein Verfahren beansprucht, bei dem die Fäden nach einer Naßver Streckung um das vier- bis fünffache unter Zulassung von freiem Schrumpf getrocknet werden. Bei dieser Trocknung in einem erhitzten Gas von 135 bis 145°C schrumpfen die Fäden erfahrungsgemäß um mehr als 30%. Im Anschluß daran ist eine Trockenver Streckung auf mindestens das 1,4fache vorgesehen. Unter diesen Bedingungen ist es nach Ausweis der Beispiele dieser Vorliteratur möglich, Einzelfadenfestigkeiten von

4,8 g/den  $\pm$  42,4 cN/tex (Beispiel 1f)

bzw. einem Anfangsmodul von

107,2 g/den  $\pm$  946 cN/tex (Beispiel 1h)

zu erhalten. Die maximale effektive Ver Streckung bei den Beispielen betrug ca. 1 : 6,8, wobei unter effektiver Ver Streckung die tatsächliche zum Beispiel auf den Titer der Einzelfäden wirksame Ver Streckung verstanden werden soll. Sie kann errechnet werden aus den einzelnen Ver Streckwerten, die jedoch noch um den Schrumpf bei der spannungslosen Trocknung korrigiert werden müssen.

Die textilen Werte der gemäß der Vorliteratur erzeugten Fäden müssen für technische Einsatzgebiete noch als nicht ausreichend bezeichnet werden. Es gab daher Versuche, insbesondere den Anfangsmodul derartiger Fäden noch weiter zu erhöhen.

So wird beispielsweise in der DE-A-2 851 273 ein Verfahren beschrieben, bei dem die Fäden direkt nach einer Naßver Streckung in einer »Dampfdruckreckzone« bei Temperaturen von 110 bis 140°C unter der Einwirkung von Sattedampf unter Druck weiter ver Streckt werden. Ein solches Verfahren ist bei kontinuierlicher Fahrweise insbesondere aufgrund der Abdichtungsprobleme des heißen Druckraumes technisch sehr aufwendig. Die besten, nach diesem Verfahren hergestellten Fasern zeigen eine Festigkeit von 12,8 g/den ( $\pm$  113 cN/tex bei einer Dehnung von 30%), der Anfangsmodul dieser Fäden beträgt 140 g/den  $\pm$  1236 cN/tex. Diese Werte wurden dem Beispiel 10 entnommen, bei dem Fäden eines Einzeltiters von nur 0,36 den  $\pm$  0,32 dtex erhalten wurden.

Diese guten textilen Werte werden jedoch nur bei sehr feinen Einzelfadentitern erreicht. Bei der Ausspinnung üblicher Titerstärken gemäß den Beispielen 1 bis 7 der Vorliteratur sind diese

hohen Faserwerte bei weitem nicht erreichbar.

Ein ähnliches Streckverfahren bei erhöhten Temperaturen unter Wasserdampfdruck wird auch in der DD-A-135 509 beschrieben. Die besten Fäden (gemäß Beispiel 3) wiesen dabei eine Festigkeit von 73,8 p/tex  $\pm$  72,4 cN/tex bei 9,2% Dehnung auf. Der Anfangsmodul wurde zu 1250 p/tex  $\pm$  1226 cN/tex bestimmt. In dieser Patentschrift wird ausdrücklich darauf verwiesen, daß die Qualität der Spinnlösungen ganz erheblich die Ver Streckeigenschaften bestimmt. Fasern mit den angegebenen Daten können nur erhalten werden, wenn die Spinnlösungen aus Lösungspolymerisaten bereitet wurden, die außerdem noch wenigstens 20 bis 100 Stunden bei Temperaturen von 15 bis 40°C gereift worden waren. Nach der Angabe der Autoren haben Spinnlösungen aus Fällungspolymerisaten einen schlechteren Lösungszustand und erlauben daher nur die Anwendung relativ geringer Reckfaktoren. Fäden mit höheren Anfangsmoduli sind aus Fällungspolymerisaten nicht erzeugbar.

Auch bei Einsatz von Lithiumchlorid bei Spinnlösungen mit Dimethylacetamid und Verwendung wasserfreier Fällbäder gemäß US-A-3 846 833 konnten nur Fäden mit einem Anfangsmodul von 137 g/den entsprechend etwa 1210 cN/tex erhalten werden.

Höhere Moduli wurden bisher bei Fäden aus Acrylnitrilpolymerisaten nur in der DE-B-2 164 479 beschrieben. Zu ihrer Herstellung ist es jedoch zwingend erforderlich Hydroxymethylacrylnitril oder Homologe davon als Comonomere einzusetzen und die Fäden nach einem Naßspinnverfahren zu erzeugen, wobei das Koagulierbad wenigstens 60 Gew.-% Methanol enthalten muß.

Es bestand daher immer noch die Aufgabe, Fäden und Fasern aus Polyacrylnitril bzw. Acrylnitrilcopolymeren zur Verfügung zu stellen, die Anfangsmoduli über 1300 cN/tex aufweisen und deren Herstellungsverfahren sich möglichst wenig von dem normalen Spinnprozeß unterscheidet und insbesondere nicht den Einsatz von Dampfdruckzonen oder dergleichen aber auch keinen speziellen Reifeprozess für die Spinnviskose, keinen Einsatz spezieller Lösungspolymerisate oder Koagulierbäder, die Methanol enthalten oder wasserfrei sein müssen, erfordert.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß es möglich ist, Fäden und Fasern mit derartigen Eigenschaften nach einem technisch einfachen und auf konventionellen Anlagen durchführbaren Spinnverfahren herzustellen, wobei sowohl aus Spinnlösungen von Fällungspolymerisaten als auch von Lösungspolymerisaten Fäden und Fasern mit erheblich besseren Eigenschaften ersponnen werden konnten, als sie in der Vorliteratur beschrieben werden. Die erfindungsgemäßen Fäden haben dabei im üblichen Titerbereich (etwa 1,5 bis etwa 15 dtex) einen Anfangsmodul von über 1300 cN/tex. Bevorzugt

liegen diese Werte zwischen 1400 und 2500 cN/tex. Die Fäden und Fasern mit diesen hohen Anfangsmoduli eignen sich besonders gut für technische Einsatzgebiete wie z. B. zur Produktion von Kohlevorfäden oder als Verstärkungsfasern oder -fäden bzw. in Form von Geweben, Gewirken oder Vliesen aus Fasern oder Fäden zur Herstellung von verstärkten organischen oder anorganischen Werkstoffen. Als weitere Einsatzgebiete seien die Herstellung von Filtern oder Filtergeweben sowie ihr Einsatz als Grundgewebe zur Herstellung beschichteter Gewebe wie z. B. die Herstellung von transluzenten Materialien, Markisen, Segeln aber auch zur Herstellung von Nähgarnen und dgl. genannt. Die Fasern und Fäden können dabei gekräuselt bzw. texturiert zum Einsatz kommen. Ausgezeichnete Ergebnisse werden bei diesen Einsatzgebieten mit Fasern bzw. Fäden erhalten, deren Modul zwischen 1500 und 2500 cN/tex liegt. Die erzielten hohen Reißfestigkeiten von wenigstens 50 cN/tex, die mit Reißdehnungen von maximal 15% verbunden sein können, ergänzen das gute Eigenschaftsbild der erfindungsgemäßen Fäden und Fasern.

Der Erfindung liegt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung dieser Fasern und Fäden durch einen Naß- oder Trockenspinnprozeß zugrunde, wobei die Naßverstretchung der ersponnenen Fäden während der Waschbehandlung erfolgen soll, die Fäden anschließend getrocknet und dann einer Heißverstretchung unterzogen werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymer der entsprechenden Zusammensetzung in einem Lösungsmittel zu einer Spinnlösung gelöst wird, aus dieser Spinnlösung entweder nach einem Trockenspinnverfahren oder unter Verwendung eines Spinnbades aus einer Mischung aus Lösungsmittel und Wasser Fäden ersponnen werden, die nach einem dieser Spinnverfahren erhaltenen Fäden nach einer Naßverstretchung gegebenenfalls in Kabel- oder Strangform auf heißen Walzen unter Spannung getrocknet und anschließend einer Kontaktverstretchung von mindestens 1 : 1,5 unterworfen werden, wobei die effektive Gesamtverstretchung wenigstens 1 : 9 betragen muß. Unter einer Kontaktverstretchung soll hierbei das Verstretchen im trockenheißen Zustand z. B. unter Einsatz von Flächenheizkörpern verstanden werden.

Als Polymerrohstoffe können die nach den üblichen Verfahren hergestellten Fällungs- oder Lösungspolymerisate eingesetzt werden. Je nach den Anforderungen für die Einsatzgebiete können sowohl Homo- als auch Copolymerisate des Acrylnitrils Verwendung finden. Bei den eingesetzten Monomeren sollte auf eine möglichst hohe Reinheit geachtet werden. Als Comonomere eignen sich alle mit Acrylnitril copolymerisierbaren ungesättigten Verbindungen, von denen hier beispielsweise die folgenden genannt werden sollen: Acrylamid, Acrylsäure und deren Ester, Vinylester und -äther wie Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylbutyläther, Halo-

genessigsäurevinylester, wie Bromessigsäurevinylester, Dichloressigsäurevinylester, Trichloressigsäurevinylester, Styrol, Maleinimid, Vinylhalogenide wie z. B. Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylbromid sowie Sulfonatgruppen tragende ungesättigte Verbindungen usw.

Einsetzbar sind Polymere, deren relative Lösungsviskositäten — gemessen in 0,5%igen Dimethylformamid-Lösungen — im Bereich von 1,7 bis 6,0 liegen. Gute Ergebnisse unter wirtschaftlichen Bedingungen werden mit Polymeren erzielt, die in einem Viskositätsbereich von etwa 1,85 bis 3,5 liegen, besonders gute Ergebnisse liefern Polymere im Viskositätsbereich zwischen 2,5 und 3,5.

Bevorzugt sollten die eingesetzten Polymere einen Gehalt von mindestens 90% Acrylnitrileinheiten aufweisen. Besonders gute textile Werte werden bei Polymeren erzielt, die wenigstens zu 99% aus Acrylnitrileinheiten aufgebaut sind.

Bei der Herstellung der Spinnlösungen sind die Lösebedingungen so zu wählen, daß möglichst homogene, gelteilchenfreie Spinnlösungen erhalten werden. Zur Überprüfung der Spinnlösungsqualität sind insbesondere Streulichtmessungen unter Einsatz eines Lasers als Lichtquelle geeignet. Nur einwandfreie Spinnlösungen, die sehr geringe Streulichtwerte zeigen, ermöglichen die erfindungsgemäß benötigten hohen Verstretchungen. Die Spinnlösungen können sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich angesetzt werden. In die Spinnlösung können anorganische oder organische Zusätze eingearbeitet werden, wie z. B. Mattierungsmittel, Stabilisatoren, Flammenschutzadditive usw.

Das erfindungsgemäße Spinnverfahren zeichnet sich durch eine hohe effektive Gesamtverstretchung von mindestens 1 : 9 aus. Wie bereits oben ausgeführt, werden bei der Bestimmung der effektiven Gesamtverstretchung nur die Naßverstretchung innerhalb des Waschprozesses und die Kontaktverstretchung berücksichtigt, dagegen ein Schrumpfen der Fäden in Abzug gebracht. In die Werte der Gesamtverstretchung wird der sogenannte Düsenverzug nicht mit aufgenommen, die frischen Spinnfäden, die nach einem Trocken- oder Naßspinnprozeß anfallen, werden vielmehr als unverstretchtes Material gewertet. Die effektive Gesamtverstretchung soll nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens 1 : 9 betragen. Bevorzugt sind effektive Gesamtverstretchungsverhältnisse von 1 : 10 bis 1 : 25, besonders bevorzugt effektive Gesamtverstretchungsverhältnisse zwischen etwa 1 : 12 und 1 : 22.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf herkömmlichen Fäden- oder Faserspinnanlagen durchgeführt werden. Neue, bisher nicht übliche Techniken, sind nicht erforderlich. Insbesondere ist es nicht notwendig, eine besondere Verstretchungskammer einzusetzen, in der die Fäden z. B. in Kabelform der Einwirkung von Dampf unter Druck ausgesetzt werden. Das Verfahren zeichnet sich durch hohe Gesamtverstretchungswerte der frischgesponnenen Fäden aus, wobei eine

effektive Mindestverstreckung von 900% erforderlich ist. Diese effektive Gesamtverstreckung erfolgt in mehreren Stufen. Zunächst werden die Fäden vor oder nach dem Auswaschen des Restgehaltes an Lösungsmittel in einem oder stufenweise in mehreren heißen Bädern naßverstreckt. Die Temperatur der Streckbadmedien, die in der Regel aus Mischungen aus Wasser und dem Lösungsmittel stehen, sollte möglichst hoch gehalten werden. Bevorzugt werden Temperaturen wenig unterhalb des Siedepunktes der Badflüssigkeit. Möglich sind aber auch Bäder, die andere Streckbadmedien enthalten, z. B. Glykol oder Glycerin gegebenenfalls in Mischung mit dem Polymerlösungsmittel, bei denen auch Strecktemperaturen oberhalb von 100°C gewählt werden können. Nach dem Strecken und Auswaschen des Restlösungsmittelgehaltes, wobei auch zuerst ausgewaschen und dann gestreckt werden kann, werden die Fäden in einem Präparationsbad präpariert und in üblicher Weise danach durch die Einwirkung von rotierenden Preßwalzenpaaren möglichst weitgehend von anhaftendem Wasser befreit. Die im Präparationsbad aufgebrachte Präparation kann das Streckverhalten der Fäden beeinflussen. Es sollte daher aus bekannten Präparationsmischungen diejenige ausgewählt werden, die eine geringe Faden-Faden-Reibung zeigt.

Anschließend werden die Fäden unter Spannung auf heißen Walzen getrocknet. Beim Trocknen kann ein geringer Schrumpfung, der sich oft für die nachfolgende Verstreckung als günstig erweist, zugelassen werden; bei der Einstellung des Schrumpfes muß aber darauf geachtet werden, daß die Kabel immer unter Spannung über die Trockenwalzen laufen. Die Temperaturen der Walzen sollten so gewählt werden, daß das Kabel den Trockner mit einer sehr geringen Restfeuchte von möglichst weniger als 1% verläßt. Besonders günstig haben sich Temperaturen im Bereich von 140 bis 220°C für diese Walzen herausgestellt, dies schließt jedoch nicht die Anwendung höherer oder niedrigerer Temperaturen aus. Ebenso kann auf den Walzen mit abgestuften Temperaturen getrocknet werden.

Nach dem Trocknen wird das Spinnkabel unter Anwendung von trockener Hitze noch einmal mindestens auf das 1,5fache seiner Länge verstreckt. Diese Verstreckung kann ebenfalls in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Das Aufheizen des Kabels kann nach den in der Technik üblichen Verfahren, z. B. durch das Umlaufen heißer Walzen, durch Kontakt über heiße Platten, in einem Heißluftkanal oder auch durch Strahlung insbesondere Infrarotstrahlung erfolgen. Auch eine stufenweise Verstreckung, bei der verschiedene Aufheizverfahren Anwendung finden, kann angewandt werden. Besonders vorteilhaft sind solche Kombinationen immer dann, wenn bei der ersten Streckstufe von oder zwischen heißen Walzen verstreckt und in der zweiten Stufe eines der drei anderen

beschriebenen Verfahren angewandt wird. Die Verstrecktemperaturen werden von der Art des eingesetzten Polymeren und zum Teil von der vorhergehenden Verstreckung und den Trocknungsbedingungen beeinflusst. Geeignet ist im allgemeinen ein Temperaturbereich von etwa 120 bis 250°C, besonders günstig ist der Bereich von 140 bis 200°C.

Nach der Verstreckung werden die Fäden abgekühlt und nach bekannten Verfahren entweder zu Endlosmaterial aufgespult oder zu Fasern mit der gewünschten Schnittlänge zerschnitten. Falls es das Einsatzgebiet erfordert, kann vor oder nach dem Schneiden noch eine spezielle Präparation auf die Fäden bzw. Fasern aufgebracht werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen zur Erläuterung der Erfindung dienen. Falls nicht anders angegeben, beziehen sich Prozentangaben und Teile auf Gewichtseinheiten.

#### Beispiel 1

1700 g eines Suspensions-Fällungspolymerisats aus 99,5% Acrylnitril und 0,5% Acrylsäuremethylester mit einer relativen Viskosität von 2,85 werden in 8300 g DMF bei -30°C dispergiert und 90 Minuten lang bei 90°C unter Rühren zu einer homogenen Spinnlösung gelöst. Die Lösung wird nach dem Filtrieren mit einer Fördermenge von 16,2 ml/min durch eine 100-Loch-Düse, Lochdurchmesser 0,06 mm, in ein Fällbad gedrückt, das aus 50% DMF und 50% Wasser besteht und eine Temperatur von 50°C aufweist. Die erhaltenen Fäden werden nach einer Eintauchlänge von 50 cm mit einer Geschwindigkeit von 5,5 m/min abgezogen. In 2 Streckbädern, bestehend aus 60% DMF und 40% Wasser mit einer Temperatur von 99°C wird der Faden auf 29,3 m/min verstreckt, in weiteren Bädern in Wasser bei einer Temperatur von 85°C gewaschen und nach dem Durchlaufen eines Avivagebades auf 2 beheizten Duos mit Oberflächentemperaturen von 140 bzw. 185°C unter Zulassung eines Schrumpfes von 0,7 m/min getrocknet. Die Verweilzeit auf dem ersten Duo mit einer Temperatur von 140°C wird so gewählt, daß der Faden beim Verlassen des Duos glänzend ist, also keine Vakuolen mehr aufweist. Vom zweiten Duo wird der Faden mit 33,3 m/min abgezogen und über 4 beheizte Platten, die den Faden abwechselnd von unten und oben berühren, bei Temperaturen von 145, 145, 165 und 168°C auf 95 m/min mit Hilfe eines unbeheizten Duos verstreckt und anschließend auf Spulen aufgewickelt. Das effektive Gesamtverstreckverhältnis berechnet sich zu 1 : 17,3 in diesem Fall. Die so erhaltenen Fäden zeigten folgende Eigenschaften:

Titer:	275 dtex
Reißfestigkeit:	61 cN/tex
Reißdehnung:	6%
Anfangsmodul:	1836 cN/tex

Knotenfestigkeit der Einzelkapillaren: 10,6 cN/tex.

Reißdehnung: 8%  
Anfangsmodul: 1500 cN/tex.

## Beispiel 2

2600 g eines Fällungspolymerisats aus 93,7% Acrylnitril, 5,8% Acrylsäuremethylester und 0,5% Natriummethylsulfonat mit einer relativen Viskosität von 1,92 werden in 7400 g DMF zu einer homogenen Spinnlösung gelöst. Nach dem Filtrieren wird die Lösung mit einer Fördermenge von 19 ml/min durch eine Düse mit 300 Loch, Lochdurchmesser 0,06 mm, in ein Fällbad, bestehend aus 65% DMF und 35% Wasser bei 50°C gedrückt. Der erhaltene Faden wird nach einer Eintauchlänge von 50 cm aus dem Fällbad mit 5,5 m/min abgezogen, in 2 Streckbädern, die 60% DMF und 40% Wasser bei 99°C enthalten, auf 50,0 m/min verstreckt, mit Wasser von 85°C gewaschen und nach dem Durchlaufen eines Avivagebades auf 2 beheizten Duos ohne Zulassung von Schrumpf getrocknet. Die Oberflächentemperaturen des Duos 1 betrugen 120°C, die des Duos 2 165°C. Der getrocknete Faden wurde anschließend über 4 auf 145°C aufgeheizte Platten geleitet und dabei mit Hilfe eines weiteren Duos auf eine Endgeschwindigkeit von 79,0 m/min verstreckt. Die Einzelkapillaren des so hergestellten Fadens wiesen folgende Eigenschaften auf:

Titer: 2,1 dtex  
Reißfestigkeit: 74 cN/tex  
Reißdehnung: 9%  
Anfangsmodul: 1495 cN/tex.

## Beispiel 3

2500 g eines Fällungspolymerisats aus 99,5% Acrylnitril und 0,5% Acrylsäuremethylester mit einer relativen Viskosität von 1,92 wurden in 7500 g DMF gelöst und nach dem Filtrieren mit einer Fördermenge von 16,4 ml/min durch eine 300-Lochdüse, Lochdurchmesser 0,06 mm, in ein Fällbad gedrückt, das aus 70% DMF und 30% Wasser bestand und eine Temperatur von 30°C aufwies. Der erhaltene Faden wurde nach einer Eintauchlänge von 50 cm mit 5,0 m/min abgezogen und in einem Streckbad, das 60% DMF und 40% Wasser bei 99°C enthielt, wurde der Faden auf 33 m/min verstreckt, anschließend mit Wasser gewaschen und nach dem Durchlaufen eines Avivagebades auf 2 Duos ohne Zulassung von Schrumpf getrocknet. Die Oberflächentemperaturen der Duos betrugen 120 und 140°C. Über 4 auf 135°C geheizte Platten wurde der Faden anschließend auf 68 m/min entsprechend einem effektiven Gesamtverstreckverhältnis von 1:13,6 verstreckt. Die Einzelkapillaren des Fadens zeigten die folgenden Eigenschaften:

Titer: 2,0 dtex  
Reißfestigkeit: 58 cN/tex

## 5

10

15

20

25

30

35

## Beispiel 4

1400 g eines Fällungspolymerisats aus 100% Acrylnitril mit einer relativen Viskosität von 3,0 wurden in 8600 g DMF zu einer Spinnlösung gelöst, filtriert und mit einer Fördermenge von 16 ml/min durch eine 100-Lochdüse, Lochdurchmesser 0,06 mm, in ein Fällbad, bestehend aus 55% DMF und 45% Wasser bei 50°C, gedrückt. Der erhaltene Faden wurde mit 5,5 m/min aus dem Fällbad abgezogen und in einem Streckbad bestehend aus 60% DMF und 40% Wasser bei 99°C auf 29,3 m/min verstreckt. Anschließend erfolgte das Waschen des Fadens in Wasser von 85°C, dann das Passieren eines Avivagebades und darauf das Trocknen auf 2 Duos, die Oberflächentemperaturen von 140 bzw. 165°C aufwiesen. Auf den Duos wurde ein Schrumpf von 2,5 m/min zugelassen, der Faden jedoch mit 30,3 m/min vom zweiten Duo abgezogen und über 4 heiße Platten mit Oberflächentemperaturen von 140, 140, 150 und 150°C auf 72 m/min verstreckt. Die Einzelfilamente des so erhaltenen Fadens zeigten folgende Eigenschaften:

Titer: 3,1 dtex  
Reißfestigkeit: 65 cN/tex  
Reißdehnung: 8%  
Anfangsmodul: 1400 cN/tex.

## Beispiel 5

Kontinuierlich wurden pro Minute 80 g eines Fällungspolymerisats aus 93,7% Acrylnitril, 5,8% Acrylsäuremethylester und 0,5% Natriummethylsulfonat zu einer 26gewichtsprozentigen Spinnlösung in Dimethylformamid gelöst, filtriert und durch eine Düse mit 5000 Loch, Lochdurchmesser 0,06 mm, in ein Fällbad gedrückt, das aus 60% DMF und 40% Wasser, bei 45°C bestand. Nach einer Badstrecke von 13 cm wurde das Kabel mit 6,5 m/min abgezogen, in 2 Streckbädern mit 45% DMF und 55% Wasser bei 99°C auf 39,0 m/min verstreckt, anschließend mit Wasser bei 90°C gewaschen und dabei gleichzeitig auf 35,2 m/min zurückgeschrumpft und dann auf Walzentrocknern getrocknet. Der Faden wurde in dem Walzentrockner in einer ersten Stufe bei 165°C ohne Zulassung von Schrumpf getrocknet, in einer zweiten Stufe bei 180°C nachbehandelt, wobei zwischen erster und zweiter Stufe auf 63,9 m/min verstreckt wurde. Der Faden gelangte dann in eine dritte Stufe des Walzentrockners, die bei 175°C betrieben wurde und wobei zwischen zweiter und dritter Stufe das Kabel nochmals auf 69,2 m/min verstreckt wurde. Abschließend gelangte das Kabel über 8 heiße, alternierend oben und unten angeordnete Platten, die eine Oberflächentemperatur von 180°C aufwiesen, und

zwischen denen das Kabel auf 77,2 m/min verstreckt wurde, entsprechend einer effektiven Gesamtverstreckung von 1 : 11,9. Nach dem Schneiden zu Stapelfasern wurden folgende textile Eigenschaften gemessen:

Titer:	2,2 dtex
Reißfestigkeit:	73 cN/tex
Reißdehnung:	10%
Anfangsmodul:	1373 cN/tex.

#### Beispiel 6

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, zur Spinnlösung wurden jedoch 5% bezogen auf das Polymer an Titandioxid als Mattierungsmittel zugesetzt. Die Einzelfilamente des Fadens wiesen folgende Eigenschaften auf:

Titer:	3,6 dtex
Reißfestigkeit:	61 cN/tex
Reißdehnung:	7%
Anfangsmodul:	1389 cN/tex.

#### Beispiel 7

Ein Polymer, wie es bereits in Beispiel 2 beschrieben wurde, wurde kontinuierlich zu einer 30,5%igen Spinnlösung in DMF gelöst und nach dem Filtrieren durch eine 50-Lochdüse, Lochdurchmesser 0,15 mm, mit einer Fördermenge von 72 ml/min in einen Trockenspinn-schacht gedrückt. Bei einer Schachttemperatur von 200°C wurde in Fadenrichtung Heißluft von 360°C eingeblasen. Die Abzugsgeschwindigkeit der Fäden betrug 220 m/min.

Von den so erhaltenen Fäden wurden jeweils 11 zu einem Kabel zusammengefaßt und in 2 Streckbädern, die aus 6% DMF und 94% Wasser bei 99°C bestanden, auf das 6,6fache ihrer Länge verstreckt, mit Wasser bei 80 bis 85°C unter Zulassung von 11% Schrumpf gewaschen und nach dem Durchlaufen eines Avivagebades auf 2 Duos mit Oberflächentemperaturen von 140 und 160°C unter Zulassung von 5% Schrumpf getrocknet. Vom zweiten Trockner-Duo wurden die Fäden mit einer Verstreckung von 1 : 1,07 abgezogen und über vier 140°C heiße Platten auf 1 : 1,64 verstreckt. Die folgenden textilen Eigenschaften wurden an Einzelfilamenten des erhaltenen Kabels gemessen:

Titer:	2,0 dtex
Reißfestigkeit:	65 cN/tex
Reißdehnung:	9%
Anfangsmodul:	1491 cN/tex.

#### Beispiel 8

Ein Polymer, wie bereits in Beispiel 3 beschrieben, wurde kontinuierlich zu einer 26%igen Spinnlösung gelöst und bei einer

Fördermenge von 85,2 ml/min unter den in Beispiel 7 beschriebenen Bedingungen trocken versponnen.

Von den so erhaltenen Fäden wurden jeweils 11 zu einem Kabel zusammengefaßt und in 2 Streckbädern, die aus 6% DMF und 94% Wasser bei 99°C bestanden, auf das fünffache ihrer Länge verstreckt, mit Wasser bei 80 bis 85°C unter Zulassung von 7% Schrumpf gewaschen und nach dem Durchlaufen eines Avivagebades auf 2 Duos mit 140 und 160°C unter Zulassung von 5% Schrumpf getrocknet. Von dem zweiten Trocken-Duo wurde das Kabel mit einer Verstreckung von 1 : 1,02 abgezogen und über vier 140°C heiße Platten auf 1 : 2,65 verstreckt. Die Einzelfilamente wiesen folgende Eigenschaften auf:

Titer:	1,7 dtex
Reißfestigkeit:	81 cN/tex
Reißdehnung:	9%
Anfangsmodul:	1482 cN/tex.

#### Beispiel 9

Ein Polymer, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde kontinuierlich zu einer 18%igen Spinnlösung gelöst und mit einer Fördermenge von 58,8 cm<sup>3</sup>/min durch eine Düse mit 18 Loch, Lochdurchmesser 0,250 mm in einen Trockenspinn-schacht gesponnen, der eine Schachtwandtemperatur von 240°C aufwies. In Fadenrichtung wurde auf 360°C erhitzte Luft eingeblasen. Die Fäden wurden mit 200 m/min abgezogen.

Von diesen Fäden wurden jeweils 20 zusammengefaßt und das erhaltene Kabel in 2 Streckbädern, die 6% DMF und 94% Wasser bei 99°C enthielten, von 10 m/min auf 60 m/min verstreckt, bei 85°C in Wasser gewaschen, aviviert und anschließend auf 3 Duos mit 140, 170 und 200°C Temperatur unter Zulassung eines Schrumpfes von 7 m/min getrocknet. Das Kabel wurde anschließend über vier auf 165°C beheizte Platten auf 120,2 m/min verstreckt. Das effektive Gesamtverstreckverhältnis betrug also 1 : 12,0. Die erhaltenen Einzelfilamente wiesen folgende Eigenschaften auf:

Titer:	2,3 dtex
Reißfestigkeit:	74 cN/tex
Reißdehnung:	8%
Anfangsmodul:	1600 cN/tex
Knotenfestigkeit:	13,6 cN/tex.

#### Beispiel 10

Drei der nach Beispiel 9 ersponnenen Trockenspinnfäden wurden gefacht und in 2 Streckbädern, die 60% DMF und 40% Wasser bei 99°C enthielten, von 7,5 auf 30,7 m/min verstreckt, anschließend unter Zulassung von 1 m/min

Schrumpf bei 85°C mit Wasser gewaschen, aviviert und auf 2 Duos mit 140 bzw. 185°C Oberflächentemperatur unter Zulassung von 2 m/min Schrumpf getrocknet, mit 30,5 m/min von dem zweiten, auf 185°C beheizten Duo abgezogen, und über vier auf 160, 160, 166 und 166°C beheizte Platten auf 120,7 m/min verstreckt. Der so erhaltene gefachte Faden zeigte folgende Eigenschaften:

Titer:	93 dtex
Reißfestigkeit:	68 cN/tex
Reißdehnung:	6%
Anfangsmodul:	1989 cN/tex.

#### Beispiel 11

1500 g eines Polymeren aus 99,5% Acrylnitril und 0,5% Acrylsäuremethylester mit einer relativen Viskosität von 3,3 wurden in 8500 g DMF gelöst. Diese Lösung wurde filtriert und mit einer Fördermenge von 18 ml/min durch eine Düse mit 100 Loch, Lochdurchmesser 0,06 mm, in ein Fällbad gedrückt, das aus 55% DMF und 45% Wasser bei 50°C bestand. Nach einer Eintauchlänge von 45 cm wurde der Faden mit einer Geschwindigkeit von 5,0 m/min abgezogen, in zwei Streckbädern, die 60% DMF und 40% Wasser bei 99°C enthielten, auf 29,3 m/min verstreckt, in Wasser bei 85°C gewaschen, aviviert, auf 2 Duos mit 140 und 165°C unter Zulassung eines Schrumpfes von 2,9 m/min getrocknet, vom zweiten Duo mit 30,3 m/min abgezogen und auf vier heißen Platten mit 140, 150, 167 und 177°C auf 100 m/min verstreckt. Das effektive Gesamtverstreckverhältnis betrug hier also 1 : 20,0. Der so ersponnene Faden zeigte folgende Eigenschaften:

Titer:	270 dtex
Reißfestigkeit:	67 cN/tex
Reißdehnung:	7%
Anfangsmodul:	1981 cN/tex

#### Patentansprüche

1. Fäden und Fasern aus Acrylnitrilpolymeren, deren fadenbildende Substanz zu 70 bis 100 Gew.-% aus Acrylnitril und zu 30 bis 0 Gew.-% aus anderen mit Acrylnitril copolymerisierbaren Einheiten — ausgenommen solche aus Hydroxyalkylacrylnitrilen — besteht, dadurch gekennzeichnet, daß der Anfangsmodul der Fäden und Fasern größer als 1300 cN/tex, bezogen auf 100% Dehnung, ist.

2. Fäden und Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die fadenbildende Substanz einen Gehalt von mindestens 90, vorzugsweise von mindestens 99 Gewichtsprozent Acrylnitrileinheiten aufweist.

3. Fäden und Fasern nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Anfangsmodul von etwa 1400 bis etwa 2200 cN/tex

aufweisen.

4. Fäden und Fasern nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Reißfestigkeit wenigstens 50 cN/tex bei Reißdehnungen von maximal 15% beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung von Fäden und Fasern aus Acrylnitrilpolymeren, deren fadenbildende Substanz zu 70 bis 100 Gew.-% aus Acrylnitril und zu 30 bis 0 Gew.-% aus anderen mit Acrylnitril copolymerisierbaren Einheiten — ausgenommen solche aus Hydroxyalkylacrylnitrilen — besteht, durch Verspinnen, Naßverstrecken der erhaltenen Fäden, Trocknen und anschließende Heißverstreckung dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymer der entsprechenden Zusammensetzung in einem Lösungsmittel zu einer Spinnlösung gelöst wird, aus dieser Spinnlösung entweder nach einem Trockenspinnverfahren oder unter Verwendung eines Spinnbades aus einer Mischung aus Lösungsmittel und Wasser Fäden ersponnen werden, die nach einem dieser Spinnverfahren erhaltenen Fäden nach einer Naßverstreckung und der Waschbehandlung auf heißen Walzen unter Spannung, gegebenenfalls unter Zulassung von geringem Schrumpf, getrocknet und anschließend einer Kontaktverstreckung von mindestens 1 : 1,5 unterworfen werden und die effektive Gesamtverstreckung der Fäden wenigstens 1 : 9 beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die effektive Gesamtverstreckung 1 : 10 bis 1 : 25 beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Naßverstreckung in einem Bad aus Lösungsmittel und Wasser bei Temperaturen wenig unterhalb des Siedepunktes der Badflüssigkeit erfolgt.

#### Claims

1. Filaments and fibers of acrylonitrile polymers in which the filament-forming substance consists of 70 to 100% by weight of acrylonitrile and 30 to 0% by weight of other units which can be copolymerized with acrylonitrile — excluding such of hydroxyalkyl acrylonitrile — characterized in that the initial modulus of the filaments and fibers is greater than 1,300 cN/tex, based on 100% elongation.

2. Filaments and fibers as claimed in claim 1, characterized in that the filament-forming substance contains at least 90% by weight, preferably at least 99% by weight, of acrylonitrile units.

3. Filaments and fibers as claimed in claims 1 or 2, characterized in that they have an initial modulus of about 1,400 to about 2,200 cN/tex.

4. Filaments and fibers as claimed in claims 1 to 3, characterized in that they have a tensile strength of at least 50 cN/tex at elongations at break of at most 15%.

5. A process for the production of filaments and fibers of acrylonitrile polymers in which the

filament-forming substance consists of 70 to 100% by weight of acrylonitrile and 30 to 0% by weight of other units which can be copolymerized with acrylonitrile — excluding such of hydroxyalkyl acrylonitrile — by spinning, wet stretching of the obtained filaments, drying and subsequent hot stretching, characterized in that a polymer of corresponding constitution is dissolved in a solvent to give a spinning solution, forming filaments from this solution by a dry spinning process or by using a spinning bath consisting of a mixture of solvent and water, subjecting the filaments so obtained after a wet stretching and washing treatment to a drying treatment on hot drums under tension optionally permitting slight shrinkage and then subjecting them to contact stretching of at least 1 : 1,5 and the effective overall stretching being at least 1 : 9.

6. A process as claimed in claim 5, characterized in that the effective overall stretching is 1 : 10 to 1 : 25.

7. A process as claimed in claim 5 or 6, characterized in that the wet stretching takes place in a bath consisting of solvent and water at temperatures slightly below the boiling point of the bath liquid.

## Revendications

1. Fils et fibres en des polymères de l'acrylonitrile, dont la substance génératrice des fils consiste pour 70 à 100% en poids en acrylonitrile et pour 30 à 0% en poids d'autres motifs copolymérisables avec l'acrylonitrile, à l'exception des motifs d'hydroxyalkylacrylonitriles, fils et fibres caractérisés en ce que le module initial des fils et fibres est supérieur à 1300 cN/tex, pour 100% d'allongement.

2. Fils et fibres selon la revendication 1,

caractérisés en ce que la substance génératrice des fils présente une teneur d'au moins 90, avantageusement d'au moins 99% en poids de motifs acrylonitriles.

3. Fils et fibres selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils présentent un module initial d'environ 1400 à environ 2200 cN/tex.

4. Fils et fibres selon les revendications 1 à 3, caractérisés en ce que leur résistance à la rupture est d'au moins 50 cN/tex à des allongements à la rupture de 15% au maximum.

5. Procédé de production de fils et fibres en des polymères de l'acrylonitrile, dont la substance génératrice des fils consiste pour 70 à 100% en poids en acrylonitrile et pour 30 à 0% en poids d'autres motifs copolymérisables avec l'acrylonitrile, à l'exception des motifs d'hydroxyalkylacrylonitriles, par filage, étirage au mouillé des fils obtenus, séchage puis étirage à chaud, procédé caractérisé en ce qu'on dissout un polymère ayant la composition correspondante dans un solvant pour obtenir une solution de filage; on obtient des fils par filage de cette solution, par un procédé de filage à sec ou en utilisant un bain de filage formé d'un mélange d'un solvant et d'eau, les fils obtenus par l'un de ces procédés de filage sont, après un étirage au mouillé et le traitement de lavage, séchés sur des cylindres chauds sous tension mécanique, éventuellement en admettant un léger retrait, puis soumis à un étirage par contact d'au moins 1 : 1,5, l'étirage total efficace des fils étant d'au moins 1 : 9.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'étirage total efficace se situe entre 1 : 10 et 1 : 25.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que l'étirage au mouillé s'effectue dans un bain formé d'un solvant et d'eau à des températures légèrement inférieures au point d'ébullition du liquide du bain.

45

50

55

60

65

8