

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
16.10.85

Int. Cl.: **D 01 F 9/22, D 01 F 11/06,**
D 01 F 6/18

Anmeldenummer: **83102493.0**

Anmeldetag: **14.03.83**

Verfahren zur Herstellung thermostabiler Fasern und Fäden.

Priorität: **18.03.82 DE 3209795**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.10.83 Patentblatt 83/42

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.10.85 Patentblatt 85/42

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

Entgegenhaltungen:
FR - A - 2 156 653
JP - C - 72 029 944
US - A - 3 281 261

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

Erfinder: **Fester, Walter, Dr., Steinweg 13,**
D-6240 Königstein/Taunus (DE)
Erfinder: **Huber, Bernd, Dr.,**
Wilhelm-Schefbeck-Strasse 9, D-8420 Kelkheim/Donau
(DE)

EP 0 091 567 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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von in N,N-Dimethylformamid unlöslichen synthetischen Fäden und Fasern aus Acrylnitrilpolymerisaten, die einen Gewichtsverlust von maximal 20%, vorzugsweise 15% beim Aufheizen auf 400° C aufweisen.

Übliche Polyacrylnitrilfäden und -fasern weisen unter diesen Bedingungen einen Gewichtsverlust von ca. 30 bis 40% auf und verlieren weitgehend ihre textiltechnologischen Eigenschaften.

Bisher konnten Fasern mit ähnlich geringem Gewichtsverlust nur durch eine gesonderte Voroxidation, wie sie zur Herstellung von Kohlenstofffasern bekannt ist, erhalten werden. Diese üblicherweise sehr zeitraubende und kostspielige Voroxidation kann nicht mit dem Herstellungsverfahren der Ausgangsfäden kontinuierlich kombiniert werden.

Es hat insbesondere in den letzten Jahren daher nicht an Versuchen gefehlt, die Voroxidationszeit durch den Einsatz von Schwermetallsalzen als Katalysatoren zu verkürzen. Beispielsweise wurde das Tränken der Polyacrylnitrilfäden oder -fasern mit einer Kupfer-(II)-Chloridlösung vorgeschlagen.

Aber auch unter diesen Bedingungen, wie sie in der JP-A Nr. 49035629 beschrieben werden, beträgt die Voroxidationszeit noch immer 3 h.

Die Behandlung von Acrylfasern mit Kupfer-(I)-Salzen zur Erzielung einer Färbbarkeit mit Säurefarbstoffen kam nur in den Anfängen der Acrylfaserverarbeitung als sogenanntes Cupro-Ionen-Färbeverfahren zur Anwendung. Eine Zusammenfassung dieser Arbeiten wird beispielsweise von Rath et al. in „Melliand Textilberichte“, 38 (1957), S. 431 bis 435 und 538 bis 542 beschrieben. In jüngerer Zeit wurde in der JP-A Nr. 51-90387 die Nachbehandlung von Formkörpern mit Kupfer-(I)-Salzen mit dem Ziel beschrieben, die Voroxidation bei der Thermostabilisierung dieser Produkte zu katalysieren.

Bei der Umsetzung von Kupfer-(I)-Salzen mit Polymerisaten, die Acrylnitrilbausteine enthalten, wird ein Cupro-Ionen-Komplex mit den Nitrilgruppen des Polyacrylnitrils gebildet. Die nachträgliche Umsetzung von Kupfer-(I)-Salzen mit geformten Gebilden aus Polyacrylnitril ist jedoch ausserordentlich aufwendig und, bedingt durch die Instabilität der Kupfer-(I)-Salze in wässrigen Lösungen insbesondere bei erhöhten Temperaturen, nicht reproduzierbar zu regeln. Die Behandlung von Polyacrylnitrilpulvern mit Lösungen von Kupfer-(I)-Salzen führt zu Produkten, die in den bekannten Lösungsmitteln für Polyacrylnitril unlöslich sind oder aber bei den Lösungsversuchen bilden sich gelartige unverspinnbare Massen. Setzt man beispielsweise einer fertigen Spinnlösung Kupfer-(I)-Salze zu, so beginnt die Spinnlösung zu gelieren und ist nicht mehr störungsfrei verspinnbar, während möglicherweise eine Extrudierung von Kupfer-(I)-Salzen enthaltenden Spinnmassen zu Spritzgussartikeln noch nicht behindert wird.

Es bestand also nach wie vor die Aufgabe, Fäden und Fasern aus organischen Polymeren auf einfache, kontinuierliche Weise herzustellen, die die Eigenschaften der durch langwierige Voroxidation erhaltenen Fäden aufweisen oder aber diese Eigenschaften sogar übertreffen.

Überraschend konnte gefunden werden, dass es möglich ist, in Dimethylformamid unlösliche synthetische Fasern und Fäden aus Acrylnitrilpolymerisaten mit erhöhter Thermostabilität herzustellen, wenn die in üblicherweise zu Strängen oder Kabeln versponnenen Polymerisate während ihres Herstellungsprozesses vor dem ersten Trocknen oder einer ersten Temperaturbehandlung über 100° C kontinuierlich mit einer Kupfer(I)-Ionen enthaltenden wässrigen Lösung behandelt werden, der Kupfergehalt in den Strängen oder Kabeln gleichzeitig oder durch eine anschliessende Erwärmung auf Temperaturen über 60, vorzugsweise über 100° C fixiert wird und die Stränge oder Kabel während oder nach dem Trocknen auf Temperaturen von 200 bis 350° C erhitzt werden. Die Aufnahme der Kupfer(I)-Ionen erfolgt bei diesem Verfahren innerhalb von Sekunden und kann daher in den Herstellungsprozess von acrylnitrilhaltigen Fäden und Fasern ohne Schwierigkeiten integriert werden. Es spielt dabei keine wesentliche Rolle, ob die Fäden nach einem Trocken- oder Nassspinnverfahren erzeugt wurden. Besonders leicht erfolgt die Aufnahme der Kupfer(I)-Ionen naturgemäss bei nassgesponnenen Fäden; es ist jedoch auch möglich, trocken gesponnene noch Lösungsmittelhaltige Fäden innerhalb des Waschprozesses bzw. Nachbehandlungsprozesses mit Kupfer(I)-Ionen zu beladen. Je nach der gewünschten Menge an aufgenommenen Kupfer(I)-Ionen kann die Behandlung vor, während oder nach der Wäsche der Stränge oder Kabel erfolgen. Der Kupfer-(I)-Gehalt in den Fäden kann darüber hinaus selbstverständlich auch durch die Länge der Einwirkungszeit und die Konzentration in der Badflüssigkeit beeinflusst werden.

Die Aufnahme der Kupfer(I)-Ionen aus einem Bad oder aus einer Sprühstrecke von Raumtemperatur erfolgt weitgehend reversibel, das heisst, der Kupfergehalt kann durch nachfolgende Wäschen wieder entfernt werden. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, für eine Fixierung des Kupfergehaltes in der Faser zu sorgen. Diese Fixierung kann durch eine Temperaturbehandlung über etwa 60° C, vorzugsweise über 85° C erfolgen oder aber durch einen Trocknungsvorgang, bei dem entsprechend hohe Temperaturen üblicherweise überschritten werden. Naturgemäss ist für den Fixierprozess nicht nur die angewandte Temperatur, sondern auch die Verweilzeit der Fäden oder Kabel von Bedeutung. Während die Fixierung beispielsweise bei 65° C längere Verweilzeiten erfordert, sind bei Temperaturen über 100° C für den gleichen Effekt nur noch Zeiten von einer Minute oder ggf. einigen Sekunden erforderlich. Im Gegensatz zu der Aufnahme der Kupfer(I)-Ionen aus wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur wird bei Anwendung von Badtemperaturen ab etwa 60° C gleichzeitig auch eine Fixierung der Kupfer(I)-Ionen im

Polymermolekül beobachtet. Wird also beispielsweise das Kupfer(I)-Bad bei Kochtemperatur gehalten, so tritt die Aufnahme der Kupfer(I)-Ionen und die Fixierung gleichzeitig ein. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch, dass die Stabilität wässriger Kupfer(I)-Ionen enthaltener Lösungen im allgemeinen mit der Temperatur deutlich abnimmt, die Regelbarkeit der Aufnahme an Kupferionen wird dadurch üblicherweise merklich erschwert.

Nach einer solchen Temperaturbehandlung oder Fixierung lässt sich der Gehalt an Kupfer(I) nicht mehr auswaschen, es ist zu vermuten, dass unter diesen Bedingungen die Kupfer(I)-Ionen komplex in das Polyacrylnitril eingebaut worden sind.

Eine übliche Verfahrensweise besteht darin, das Kabel oder die Stränge durch ein Kupfer(I)-Ionen haltiges Bad hindurchzuziehen und nach dem weitgehenden Abquetschen der überschüssigen Badflüssigkeit zum Beispiel über heisse Galetten von zum Beispiel 100° C Oberflächentemperatur zu führen. Danach kann, falls gewünscht, eine weitere Wäsche vorgesehen werden, um oberflächlich anhaftende Kupfersalze usw. von den Fäden zu entfernen, um dann in einem nachfolgenden Bad eine übliche Präparation auf die Fäden oder Kabel aufzubringen, bevor sie endgültig getrocknet werden.

Es ist jedoch auch möglich, die Kabel direkt vor dem ersten Trocknen mit einer Kupfer(I)-Ionenlösung zu behandeln und die Fixierung mit dem Trocknen vorzunehmen. In diesem Fall weisen die Fäden oberflächlich nicht komplex gebundene Kupferverbindungen auf, die bei einem ersten Kontakt mit Wasser abgelöst werden können. Statt des Einsatzes von beheizten Galetten oder Walzen ist es auch möglich, die Temperaturbehandlung zur Fixierung des Kupfergehaltes in einer Dampf-atmosphäre zum Beispiel bei Temperaturen über 95° C oder unter Einsatz von Infrarotstrahlern oder durch das Führen über eine Kontaktwärmestrecke vorzunehmen.

Das Behandlungsmedium ist in allen Fällen eine wässrige Lösung von Kupfer(I)-Salzen. Zur Herstellung einer solchen Lösung kann man in unterschiedlicher Weise vorgehen. Als Beispiele seien die nachfolgenden Möglichkeiten genannt:

Die gewünschte Lösung kann durch Auflösung von Kupfer(I)-Salzen, zum Beispiel CuCl , in Wasser erfolgen, wobei es wegen der schlechten Löslichkeit dieser Salze von Vorteil ist, diese Lösungen in 20 bis 50%igen Natriumchloridlösungen zu bereiten.

Weiterhin kann eine Kupfer(I)-Ionenlösung durch elektrolytische Reduktion von Kupfer(II)-Lösungen oder durch Erhitzen von Kupfer(II)-Salzlösungen in Gegenwart von metallischem Kupfer direkt erzeugt werden, wobei das Kupfer in Form eines Pulvers zugesetzt wird oder durch Elektrolyse erzeugt werden kann.

Darüber hinaus kann die Lösung durch Mischen einer Kupfer(II)-Salzlösung mit einem Reduktionsmittel hergestellt werden. Hierbei hat sich als

übliches Kupfer(II)-Salz das Kupfersalz $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ als besonders günstig erwiesen.

Von den vielen möglichen Reduktionsmitteln erwiesen sich Aldehydsulfoxylate und hierbei insbesondere das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure als besonders günstig, da mit diesem System hohe Kupfer(I)-Ionenkonzentrationen mit guter Stabilität erhalten werden können. Die Stabilität kann zusätzlich durch geeignete Komplexbildner noch erhöht werden. Einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität der Kupfer(I)-Lösungen leisten die benötigten niedrigen Temperaturen der wässrigen Lösungen. Im Gegensatz zu dem alten Cuproionenverfahren, bei dem bei Kochtemperatur gearbeitet wurde, genügt praktisch in fast allen Fällen eine Temperatur in der Nähe der Raumtemperatur. Ggf. können Temperaturen leicht über der Raumtemperatur, das heisst also zum Beispiel von 25 bis 30° C, Anwendung finden, da hier die Temperaturkonstanz des Bades durch einfachste technische Mittel sichergestellt werden kann. Falls gewünscht, kann jedoch auch bei höheren Temperaturen, zum Beispiel 60 bis 95° C gearbeitet werden.

Da die Stabilität von Kupfer(I)-Lösungen auch bei Raumtemperatur nur für kürzere Zeiten gewährleistet ist, hat sich die folgende Verfahrensweise als besonders günstig herausgestellt.

Eine Kupfer(II)-Salzlösung in Wasser und eine wässrige Lösung, die das Reduktionsmittel enthält, werden getrennt in das Bad in der Nähe der Einlaufstelle des Kabels zudosiert und im Bad vermischt. Es kann so sichergestellt werden, dass das Kabel jeweils mit frischer Kupfer(I)-Lösung beaufschlagt wird. Kabel und Badflüssigkeit bewegen sich dabei im Gleichstrom, überschüssige Badflüssigkeit, die zweckmässigerweise weitgehend verbraucht ist, wird in der Nähe des Kabelauslaufes aus der Wanne abgezogen und beispielsweise nach dem Auffrischen zurückgeführt.

Die Konzentration an Kupfer(I)-Ionen kann je nach den gewünschten Fasereigenschaften in weiten Grenzen schwanken. Wird die Kupfer(I)-Lösung durch Reduktion von Kupfer(II)-Verbindungen hergestellt, so ist das Reduktionsmittel wenigstens in der stöchiometrischen Menge einzusetzen. Vorzugsweise arbeitet man mit einem geringen Überschuss, um die Anwesenheit von Kupfer(II)-Salzen zu vermeiden. Im Gegensatz zu den Kupfer(I)-Verbindungen können die Kupfer(II)-Ionen nicht von den Polymermolekülen komplex gebunden werden, sie werden also bei nachfolgenden Wäschen ausgewaschen und belasten das Abwasser. Ein starker Überschuss an Reduktionsmitteln bringt im allgemeinen keine weiteren Vorteile. Es besteht vielmehr die Gefahr, dass die Kupfer(I)-Verbindung weiter reduziert wird zu metallischem Kupfer, dass dann nicht mehr in die Fäden oder Fasern eingelagert werden kann. Eine Ausnahme scheinen hier die Aldehydsulfoxylate zu machen, bei denen auch ein grösserer Überschuss bei Raumtemperatur die Kupferabscheidung nicht verstärkt.

Für das erfindungsgemässe Verfahren können die in der Technik üblichen Verfahren zur Herstel-

lung von Polyacrylnitrilfasern und -fäden angewandt werden. Wie bereits oben erwähnt, ergeben sich besondere Vorteile beim Nassspinnverfahren, da allgemein die Diffusion der Kupfer(I)-Ionen in die nassgesponnenen Fäden leichter erfolgt als bei trocken gesponnenen Fäden.

Das Aufbringen der Kupfer(I)-Ionenlösung auf die Kabel oder Fadenstränge kann nach verschiedenen bekannten Verfahren erfolgen, so zum Beispiel durch Leiten der Kabel oder Stränge durch ein Bad. Es ist jedoch auch möglich, die Lösung über Sprühstrecken oder ähnliches aufzubringen. Vorteilhaft ist die möglichst weitgehende Abquetschung der Faserkabel oder Stränge vor und nach der Behandlung mit der wässrigen Kupfer(I)-Ionenlösung. Es kann so sichergestellt werden, dass die Verschleppung der Kupferionen in andere Bäder und eine unnötige Verdünnung des Kupfer(I)-Ionenbehandlungsbades in tolerierbaren Grenzen bleibt. Selbstverständlich ist es von Vorteil, wenn Massnahmen ergriffen werden, die eine gute und gleichmässige Durchdringung eines Fadenkabels oder Stranges in der Behandlungsflotte gewährleisten. Beispielsweise sollten Kabel so breit in dem Behandlungsbad geführt werden, dass eine Verarmung der Kupferionenkonzentration bzw. eine verzögerte Durchdringung mit dem Behandlungsbad im Inneren des Kabels nach Möglichkeit zu vernachlässigen ist.

Wie bereits oben ausgeführt, ist es erforderlich, die Kupfer(I)-Ionen in dem Faden- oder Fasermaterial durch eine thermische Behandlung zu fixieren. Erst nach einer Erhitzung auf Temperaturen von über 60, vorzugsweise über etwa 100° C tritt die gewünschte Komplexbildung innerhalb kurzer Zeit ein, die Kupferverbindungen sind dann durch eine Wäsche nicht mehr aus dem behandelten Fadengut zu entfernen. Bei einer nachfolgenden Wäsche nach der Temperaturbehandlung wird natürlich die Menge an Kupferverbindungen, die an der Oberfläche des Fadengutes sich befunden hat und nicht fixiert werden konnte, abgewaschen.

Unter den eingesetzten acrylnitrilenthaltenden Polymerisaten sind solche Polymere zu verstehen, die zu mehr als 50%, vorzugsweise zu mehr als 85%, aus Acrylnitrileinheiten aufgebaut sind. Besonders gute Ergebnisse wurden mit Polyacrylnitrilen erhalten, die zu wenigstens 98% aus Acrylnitrileinheiten aufgebaut sind. Als weitere Copolymerkomponenten kommen in Betracht zum Beispiel Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Ester und Amide, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylidencyanid oder andere mit Acrylnitril copolymerisierbare ungesättigte Verbindungen.

Um die gewünschte gute Thermostabilität der erzeugten Fäden oder Fasern sicherzustellen, ist nach dem Trocknen, ggf. auch gemeinsam mit dem Trocknen eine weitere Temperaturbehandlung durchzuführen, die bei 200 bis 350° C, vorzugsweise zwischen 250 und 330° C erfolgen soll. Dabei ist es erforderlich, die Fäden unter Spannung zu halten, vorzugsweise sogar einer geringfügigen zusätzlichen Verstreckung zu unterwerfen. Das Aufheizen der Fäden auf diese Tempera-

turen kann nach bekannten üblichen Verfahren erfolgen, wie zum Beispiel das mehrfache Leiten über beheizte Galetten, Einsatz von Infrarotstrahlern oder das Führen über eine Kontaktwärme-strecke.

Durch diese Hochtemperaturbehandlung unter Spannung haben sich die behandelten Fadenstränge oder Kabel im allgemeinen verfärbt, sie weisen dunkelbraune bis schwarze Farbtöne auf. Die thermische Stabilität der erhaltenen Fäden wurde mit Hilfe der Thermo-Gravimetrischen-Analyse untersucht. Als Messgerät wurde der Thermoanalyzer 2 der Firma Mettler Instrument AG, Greifensee, Zürich, eingesetzt. Die Proben wurden bei einem Heizprogramm von 10° C/min und eine Luftdurchführung von 5 l/h auf 400° C erhitzt und anschliessend der Gewichtsverlust bestimmt. Die so kontinuierlich hergestellten Fäden zeigen einen Gewichtsverlust von nur noch maximal 20%, vorzugsweise weniger als 15% bei einem derartigen Aufheizen auf 400° C. Sie können innerhalb weniger Minuten in voroxidierte Fasern bzw. Fadenstränge überführt werden, die dann anschliessend einem Carbonisierungsprozess über 700° C unterworfen werden können.

Aufgrund der guten thermischen Beständigkeit eignen sich derartige Fäden und Fasern insbesondere auch für technische Zwecke wie zum Beispiel als Filtermaterial für Heissgasfiltrationen, zur Herstellung von Schutzbekleidung und dergleichen und als Verstärkungsfasern oder -fäden für anorganische und organische Werkstoffe wie z. B. als Asbestersatz z. B. in Reibbelägen oder dergleichen. Darüber hinaus ist es möglich durch eine weitere Temperaturbehandlung im spannungslosen Zustand die erhaltenen Produkte praktisch unbrennbar zu machen. Bei dieser Temperaturbehandlung tritt im allgemeinen eine Kräuselung der so behandelten Fäden auf.

Bei der Temperaturbehandlung nach dem Trocknen bei Temperaturen von 200 bis 350° C spielt selbstverständlich auch die Verweilzeit des Fadengutes bei diesen Temperaturen eine Rolle. Im allgemeinen sind Verweilzeiten von wenigen Sekunden bis zu einigen Minuten erforderlich, um den gewünschten Effekt zu erzielen. In jedem Fall ist die Temperaturbehandlung so kurz, dass sie in einen kontinuierlichen Fäden- oder Faserherstellungsprozess integriert werden kann. Falls eine Entfernung der an der Oberfläche der Fäden bzw. Kabel haftenden Kupferverbindungen nicht erforderlich ist, ist es möglich, den Kupferfixierprozess mit dem Trocknen und der anschliessenden Temperaturbehandlung zu kombinieren.

Zur weiteren Verdeutlichung der Erfindung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen. Falls nicht anders angegeben, beziehen sich die Prozent- und Teilangaben auf Gewichtseinheiten.

Beispiel 1:

Eine 17%ige Lösung von Polyacrylnitril in Dimethylformamid wurde in bekannter Weise nach dem Nassspinnverfahren versponnen. Das eingesetzte Polyacrylnitril bestand zu 99,5% aus Acrylnitrilbausteinen und zu 0,5% aus Acryl-

säuremethylesterbausteinen und wies eine relative Viskosität von 2,9 auf. Die relative Viskosität wurde an Lösungen bestimmt, die 0,5 g Polymer in 100 ml N,N-Dimethylformamid aufwiesen, Mess-temperatur 25° C. Die Temperatur der Spinnlösung betrug 90° C. Benutzt wurde eine 300 Lochdüse mit einem Durchmesser der Bohrungen von 80 µm.

Diese Spinnlösung wurde in ein Spinnbad aus 50% N,N-Dimethylformamid (DMF) und 50% Wasser bei 50% versponnen und mit einer Geschwindigkeit von 7 m/min aus dem Fällbad abgezogen, anschließend einer Nassver Streckung bei 60° C im Verhältnis 1:2,31 in einem Bad, das zu 60% aus DMF und 40% Wasser bestand, unterworfen und dann mit Wasser bei 30° C lösungsmittelfrei gewaschen. Nach dem Waschvorgang wurde das Faserband zur Entfernung eines Grossteils des Wassers abgequetscht und durch eine Wanne geführt, die eine wässrige Lösung von 100 g $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ pro liter und 20 g/l des Natriumsalzes der Hydroxymethansulfinsäure enthielt. Darüber hinaus enthielt dieses Behandlungsbad noch die erforderliche Faserpräparation. Verweilzeit in diesem Bad ca. 1,5 s. Die Behandlungslösung wurde durch kontinuierliche Dosierung einer wässrigen Lösung von 200 g/l $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ und einer wässrigen Lösung von 40 g/l des Natriumsalzes der Hydroxymethansulfinsäure* ergänzt. Die Mischungen der beiden Lösungen erfolgte kurz vor dem Eintritt in die Behandlungswanne.

Nach Durchlaufen der Wanne wurde das Faserband abermals abgequetscht und anschließend auf zwei Heizgaletten bei 130° C getrocknet (Kontaktzeit 7 s) und anschließend auf zwei Heizgaletten von 170° C (Kontaktzeit 14 s) einer Verstreckung von 1:1,85 unterworfen und auf einer weiteren Galette von 250° C (Kontaktzeit 9 s) einer Verstreckung von 1:1,61 unterzogen und hieran anschließend über ein kaltes Abzugsorgan zur Aufspulung gebracht. Die erhaltenen braun-schwarz verfärbten Fäden besaßen eine Festigkeit von 25 cN/dtex eine Dehnung von 7,8% und einen Anfangsmodul von 1000 cN/tex der Einzelfadentiter betrug 3,0 dtex. Die thermische Stabilität dieser Fasern wurde mit Hilfe des Thermoanalyzers 2 der Firma Mettler gemessen. Dabei wurde bei den nach diesem Beispiel hergestellten Fäden ein Gewichtsverlust von 12% bis zu einer Erhitzungstemperatur von 400° C festgestellt. Eine entsprechend hergestellte Faser, die jedoch keiner Behandlung mit einer Kupfer(I)-Salzlösung unterzogen wurde, zeigte nach dieser Messtechnik einen Gewichtsverlust von 33%.

Die Erhitzung der erhaltenen Fäden bzw. Fasern auf 300° C ohne Spannung für die Dauer von 2 h führte zu einer unbrennbaren Faser, die eine gute Kräuselung aufwies.

Beispiel 2:

Eine Polymerlösung, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde durch eine Düse mit 600 Loch, Loch-

durchmesser 60 µm in ein Fällbad versponnen, das aus 61% DMF und 39% Wasser bestand. Die Temperatur des Fällbades betrug 50° C. Die frischgesponnenen Fäden wurden mit einer Geschwindigkeit von 6 m/min aus dem Fällbad abgezogen, einer Nassver Streckung bei 98° C von 1:4,86 in einem Bad, das zu 62% aus DMF und 38% Wasser bestand, unterworfen und anschließend mit Wasser bei 80° C lösungsmittelfrei gewaschen. Nach dem Waschvorgang wurde das Faserband zur Entfernung eines Grossteils des Wassers abgequetscht und durch eine Wanne geführt, die eine wässrige Lösung von 75 g/l $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ und 50 g/l des Natriumsalzes der Hydroxymethansulfinsäure sowie eine übliche Faserpräparation enthielt. Die Lösung wurde durch kontinuierliche Dosierung einer wässrigen Lösung von 150 g/l $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ mit einer wässrigen Lösung von 100 g/l des Natriumsalzes der Hydroxymethansulfinsäure* ergänzt. Die Mischung der beiden Lösungen erfolgte kurz vor dem Eintritt in die Behandlungswanne. Die Kupfersulfatlösung, die zur Aufstärkung benutzt wurde, enthielt zusätzlich die Faserpräparation.

Nach Durchlaufen der Wanne wurde das Faserband abermals abgequetscht und nachfolgend auf 2 Heizgaletten bei 190° C (Kontaktzeit 7 s) getrocknet und anschließend auf 2 Heizgaletten von 310° C einer Verstreckung von 1:1,54 unterworfen. Das Kabel wurde anschließend auf 2 weiteren Galetten mit 310 und 330° C Oberflächentemperatur aufgeheizt und anschließend über ein kaltes Abzugsorgan zur Aufspulung gebracht, wobei nochmals eine Verstreckung um 1:1,06 erfolgte. Die reinen Kontaktzeiten des behandelten Kabels bei 310° C betrugen 50 s und bei 330° C 15,7 s. Die dunkelverfärbten Einzelfilamente des behandelten Kabels zeigten einen Gewichtsverlust bis 400° C von 7%. Die weiteren textiltechnischen Daten betrugen

Titer 1,5 dtex
Festigkeit: 23 cN/tex
Anfangsmodul 1160 cN/tex
Dehnung 7%

Alle Angaben des Anfangsmodells beziehen sich auf einen Dehnungswert von 100%.

Beispiel 3:

Es wurde eine Verspinnung entsprechend Beispiel 2 durchgeführt, wobei jedoch das mit der Kupferlösung behandelte Faserkabel nach der Trocknung bei 190° C (Kontaktzeit 11 s) einer weiteren Wäsche bei 80° C und einer Präparierung unterzogen wurde, um dann einer zweiten Trocknung bei 190° C (Kontaktzeit 11 s) unterworfen zu werden. Hieran anschließend wurde das Kabel über 4 Galetten geführt, die auf 310, 310, 310 und 330° C Oberflächentemperatur aufgeheizt waren. Die Kontaktzeit des Kabels bei 310° C betrug 61 s bei 330° C 18 s. Während der Hochtemperaturbehandlung wurden die Fasern einer Verstreckung von 1:1,25 unterzogen. Das erhaltenen Fadengut

* Formel: $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Na} \times 2 \text{H}_2\text{O}$

* (Formel $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Na} \times 2 \text{H}_2\text{O}$)

wurde einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen und zeigte einen Gewichtsverlust beim Aufheizen bis auf 400° C von weniger als 10%. Die gefundenen textilen Daten betrug

Titer 3,3 dtex

Festigkeit: 30 cN/tex

Dehnung 11%

Anfangsmodul 811 cN/tex

Die erhaltenen Fasern bzw. Fadenstränge konnten nach einer stark verkürzten Voroxidation, wie sie zur Kohlenstoffaserherstellung angewendet wird, einer Carbonisierung bei Temperaturen über 700° C unterzogen werden. Die Voroxidationszeit betrug bei diesen Kabelsträngen weniger als 7 min und damit nur noch einen geringen Bruchteil der sonst benötigten Zeit.

Beispiel 4:

Es wurden Fadenkabel entsprechend 3 hergestellt und anschliessend diese Proben spannungslos einer Erhitzung im Trockenschrank bei 250° C während einer Zeit von 120 min unterzogen. Es wurden Fasern mit guter Kräuselung erhalten, die unbrennbar waren. Die Fasern wiesen nach dieser Behandlung folgende textile Werte auf

Titer 3,5 dtex

Festigkeit: 30 cN/tex

Dehnung 13%

Anfangsmodul 800 cN/tex

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von in N,N-Dimethylformamid unlöslichen synthetischen Fasern und Fäden aus Acrylnitrilpolymerisaten mit erhöhter Thermostabilität, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung eines Polymerisates, das zu mehr als 50 Gew.-% aus Acrylnitrileinheiten besteht, nach einem bekannten Trocken- oder Nassspinnprozess zu Fadensträngen oder -kabeln versponnen wird, die während des Herstellungsprozesses jedoch vor dem ersten Trocknen oder einer Temperaturbehandlung über 100° C kontinuierlich mit einer Kupfer(I)-Ionen enthaltenden wässrigen Lösung behandelt werden, der Kupfergehalt in den Strängen oder Kabeln gleichzeitig oder durch eine anschliessende Erwärmung auf Temperaturen über 60, vorzugsweise über 100° C, fixiert wird und die Stränge oder Kabel während oder nach dem Trocknen auf Temperaturen von 200 bis 350° C erhitzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupfer(I)-Ionen enthaltende Lösung etwa Raumtemperatur aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturbehandlung während oder nach dem Trocknen bei 250 bis 330° C erfolgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Fixierung des Kupfergehaltes und die Trocknung bzw. die Trocknung und die anschliessende Temperaturbehandlung oder alle drei Wärmebehandlungen als gemeinsame Verfahrensstufe durchgeführt werden.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupfer(I)-Ionenkonzentration der Behandlungslösung 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 30 g/l beträgt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Fadenstränge oder -kabel nach der kontinuierlichen Behandlung mit einer Kupfer(I)-Ionen enthaltenden Lösung und einem weitgehenden Abstreifen und/oder Abquetschen der überschüssigen Lösung zunächst einer Temperaturbehandlung über 60, vorzugsweise über 100° C unterworfen werden, um dann weiteren Waschprozessen, dem Präparieren und der Trocknung mit anschliessender thermischer Behandlung unterzogen zu werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupfer(I)-Ionen enthaltende Lösung kontinuierlich durch Vermischen einer Kupfer(II)-Ionen enthaltenden Lösung mit einer ein Reduktionsmittel enthaltenden wässrigen Lösung erzeugt bzw. aufgefrischt wird, wobei das Reduktionsmittel zumindest im stöchiometrischen Verhältnis zugegeben werden muss.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Kupfer(II)-Ionen enthaltende Lösung eine Lösung von Kupfer(II)-Sulfat in Wasser und als Reduktionsmittel enthaltende Lösung eine Lösung eines Aldehydsulfoxylats, vorzugsweise des Natriumsalzes der Hydroxymethansulfinsäure, in Wasser eingesetzt wird.

Claims

1. A process for preparing N,N-dimethylformamide-insoluble acrylonitrile fibers and filaments having increased thermostability, characterized in that a solution of a polymer which consists to more than 50% by weight of acrylonitrile units is conventionally dry- or wet-spun into filament bundles or tows which are treated in a continuous manner during the fiber production process but before the first drying stage or a heat treatment above 100° C with an aqueous solution containing copper(I) ions, the copper content in the bundles or tows is fixed by means of a concurrent or subsequent heat treatment at temperatures above 60, preferably above 100° C, and the bundles or tows are heated to temperatures of 200 to 350° C during or after the drying stage.

2. The process as claimed in Claim 1, characterized in that the solution containing copper(I) ions is at about room temperature.

3. The process as claimed in Claim 1 or 2, characterized in that the heat treatment during or after the drying stage takes place at 250 to 330° C.

4. The process as claimed in any of the preceding claims, characterized in that fixing the copper content and drying, drying and the subsequent heat treatment or all three heat treatments are carried out as a common process stage.

5. The process as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the copper(I) ion concentration of the treatment solution is 0.1 to 50 g/l, preferably 0.5 to 30 g/l.

6. The process as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the filament bundles or tows are subjected to a continuous treatment with a solution containing copper(I) ions, substantial wiping and/or squeezing to remove excess solution, and then to heat treatment above 60, preferably above 100° C, which is followed by further wash processes, finishing and drying with subsequent thermal treatment.

7. The process as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the solution containing copper(I) ions is continually generated and replenished by mixing a solution containing copper(II) ions with an aqueous solution containing a reducing agent which must be added in an at least stoichiometric ratio.

8. The process as claimed in Claim 7, characterized in that a solution of copper(II) sulfate in water is used as the solution containing copper(II) ions and a solution of an aldehyde sulfoxylate, preferably of the sodium salt of hydroxymethanesulfinic acid, in water is used as the solution containing reducing agent.

Revendications

1. Procédé pour la préparation de fils et fibres synthétiques, insolubles dans le N,N-diméthylformamide, en polymères d'acrylonitrile et présentant une thermostabilité élevée, caractérisé en ce qu'on file une solution d'un polymère constitué pour plus de 50% en poids de motifs acrylonitriles, selon un procédé connu de filage à sec ou humide, pour donner des écheveaux ou câbles de fils qui, pendant le processus de fabrication, sont traités en continu, toutefois avant le premier séchage ou un traitement thermique à une température supérieure à 100° C, par une solution aqueuse contenant des ions cuivre (I), qu'on fixe la teneur des écheveaux ou des câbles en cuivre, simultanément ou par un chauffage subséquent à des températures supérieures à 60, de préférence supérieures à 100° C, et

qu'on chauffe les écheveaux ou les câbles à des températures de 200 à 350° C pendant ou après le séchage.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution contenant des ions cuivre(I) est approximativement à la température ambiante.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le traitement thermique a lieu pendant ou après le séchage à 250 à 330° C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le fixage du cuivre et le séchage, ou le séchage et le traitement thermique subséquent, ou les trois traitements thermiques, sont exécutés sous la forme d'une étape de procédé commune.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la concentration des ions cuivre(I) dans la solution de traitement est de 0,1 à 50 g/l de préférence de 0,5 à 30 g/l.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les écheveaux ou câbles de fils sont, après le traitement continu par une solution contenant des ions cuivre(I), et après une élimination et/ou un exprimage poussés de la solution en excès, soumis d'abord à un traitement thermique à une température supérieure à 60° C, de préférence supérieure à 100° C, pour être ensuite soumis à d'autres opérations de lavage, à la préparation et au séchage, et un traitement thermique subséquent.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la solution contenant des ions cuivre(I) est produite ou rafraîchie en continu par mélange d'une solution contenant des ions cuivre(II) à une solution aqueuse contenant un réducteur, ce dernier devant être ajouté au moins selon une proportion stœchiométrique.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on utilise en tant que solution contenant des ions cuivre(II) une solution de sulfate de cuivre(II) dans de l'eau, et, en tant que solution contenant un réducteur, une solution d'un aldéhyde-sulfoxylate, de préférence du sel de sodium de l'acide hydroxyméthanesulfinique.