

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

PATENTSCHRIFT

(11) **DD 291 587 A5**

5(51) D 02 J 13/00
D 02 G 1/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD D 02 J / 336 993 1	(22)	08.01.90	(44)	04.07.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	siehe (73)
(72)	McCullough Jr., Francis P.; Snelgrove, Vernon R.; Goswami, Bhuvnesh C.; Hall, David M., US
(73)	The Dow Chemical Company, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, Michigan, US
(74)	Patentanwälte Dipl.-Chem. B. Huber u.a., Möhlstraße 22, Postfach 860 820, W - 8000 München 86, DE

(54) Faserartige Struktur und Verfahren zur Herstellung

(55) faserartige Struktur; Polyamid; reversible Durchbiegung; Umgebungstemperatur; Faserdurchmesser;
Biegeverformungswert

(57) Die Erfindung betrifft eine faserartige Struktur aus aromatischem Polyamid mit einer reversiblen Durchbiegung von mehr als 1,2:1, wenn gemessen bei Umgebungstemperaturen, einer Abweichung des Faserdurchmessers von nicht mehr als 15 Prozent an den Knicken oder Kräuseln der Faser und einem Biegeverformungswert von weniger als 50 Prozent, und in einem Verfahren zur Herstellung der Faser.

ISSN 0433-6461

9 Seiten

Patentansprüche:

1. Faserartige Struktur, **gekennzeichnet durch** ein oder mehrere nichtlineare Fasern aus aromatischem Polyamid mit Knicken oder Kräuseln, einem Aspektverhältnis von mehr als 10:1 und einem Biegeverformungswert von weniger als 50 Prozent, wenn durch die Gleichung

$$S = \frac{r}{R} \times 100$$

bestimmt, worin S die prozentuale Biegeverformung, r der Faserradius und R der Radius der Kurvenlinie des Knickes (Kräusels) ist.

2. Faserartige Struktur nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** ein reversibles Durchbiegungsverhältnis von mehr als 1,2:1, wenn bei Umgebungstemperatur gemessen.
3. Faserartige Struktur nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die nichtlineare Faser im wesentlichen bleibend verformt ist und ein reversibles Durchbiegungsverhältnis von mehr als 1,2:1 hat, wenn bei einer Temperatur von 130°C gemessen.
4. Faserartige Struktur nach Anspruch 1, 2 oder 3, **gekennzeichnet durch** einen Biegeverformungswert von weniger als 30%.
5. Faserartige Struktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine Festigkeit von mindestens ungefähr 18g/dn (Gramm pro Denier).
6. Faserartige Struktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** nicht mehr als 15% Abweichung im Durchmesser der Faser an den Knicken oder Kräuseln.
7. Faserartige Struktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Faser im wesentlichen frei ist von scharfen V-artigen Knicken und Fibrillen.
8. Faserartige Struktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Faser teilweise karbonisiert ist.
9. Faserartige Struktur nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **gekennzeichnet durch** eine Mischung der genannten nichtlinearen Polyamid-Fasern mit anderen Fasern, ausgewählt aus natürlichen Fasern, synthetischen Fasern und nichtlinearen kohlenstoffartigen Fasern.
10. Faserartige Struktur nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die genannte Vielzahl der Polyamid-Fasern in der Form eines Spinnkabels oder eines Garns, einer wollartigen flaumigen Masse von miteinander verfilzten Fasern, eines nichtgewebten Vlieses, Filzes oder Gewebes, oder eines gestrickten oder gewebten Stoffes oder Gewebes vorliegt.
11. Verfahren zur Herstellung einer faserartigen Struktur, **gekennzeichnet durch** die Schritte, daß man den Fasern eine nichtlineare Konfiguration verleiht, und die Fasern auf eine Temperatur von oberhalb 200°C erhitzt, um die Fasern mit einem reversiblen Durchbiegungsverhältnis von mehr als 1,2:1, wenn gemessen bei Umgebungstemperatur, und einem Biegeverformungswert von weniger als 50% zu versehen, wenn durch die Gleichung

$$S = \frac{r}{R} \times 100$$

bestimmt, worin S die prozentuale Biegeverformung, r der Faserradius und R der Radius der Kurvenlinie des Knickes (Kräusels) ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fasern auf eine Temperatur von zwischen 200 und 550°C erhitzt werden.
13. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fasern im wesentlichen bleibend durch Hitze in einer nicht-wäßrigen Atmosphäre verformt werden und frei sind von jeglichen scharfen V-artigen Knicken oder Fibrillen.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 11, 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fasern in einem entspannten Zustand und ohne Dehnung erhitzt werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14 mit nicht mehr als 15% Abweichung im Durchmesser der Faser an den Knicken oder Kräuseln.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung liegt in einer nicht-linearen Faser aus aromatischem Polyamid oder Faseranordnung und Verfahren zur Herstellung. Die Fasern sind abgeleitet von Vorläufer-Fasern aus aromatischem Polyamid, denen eine im wesentlichen bleibend verformte nicht-lineare oder gekräuselte Konfiguration verliehen ist, die zu einer reversiblen Durchbiegung (deflection) von mehr als 1,2mal der Länge der nicht-linearen Fasern, wenn bei Umgebungstemperatur gemessen, fähig ist, und die einen prozentualen Biegeverformungswert von weniger als 50 besitzt. Die Fasern besitzen darüber hinaus erhöhte Festigkeit gegenüber mechanisch gekräuselten Fasern des Standes der Technik.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Der Stand der Technik offenbart allgemein die Herstellung von Fasern aus polymeren Zusammensetzungen wie z.B. Polyacrylnitril (PAN) durch die konventionelle Technik des Spinnens der Fasern, die dann zu Multifaser-Anordnungen, wie Spinnkabeln, zusammengestellt werden können und danach oxydativ stabilisiert werden können. Solche Fasern können dann einem Karbonisierungsverfahren unterworfen werden, um die Fasern mit einer nicht-linearen Konfiguration zu versehen. Der Stand der Technik offenbart auch lineare Fasern aus aromatischem Polyamid mit hoher Zugfestigkeit. Um solche Fasern mit einem gewissen Grad an elektrischer Leitfähigkeit und einem „graphit-artigen“ Wesen auszustatten, erforderte die Anwendung von erhöhten Temperaturen, um einen hohen Grad an Karbonisierung zu erreichen. Jedoch sind die Fasern, die mit solch einer Hochtemperatur-Behandlung hergestellt wurden, sehr brüchig und unfähig Beanspruchung standzuhalten, wie ein wiederholtes Biegen der Fasern, besonders, wenn sie einer Temperatur oberhalb 700°C unterworfen worden waren.

Das U.S. Patent Nr. 4,120,914 offenbart die Herstellung von stark gekräuselten Fasern von Poly-(p-phenylen-terephthalamid), die, als Folge des Kräuselns mechanische Beschädigung erleiden, was zu einer beträchtlichen Abnahme der Faserfestigkeit führt. Das Kräuseln erfolgt in einem Dampf-Stauchkammertexturierer (steam stuffer box crimper). Stauchkammertexturierung führt zur Bildung von scharfen V-artigen Knicken in den Fasern, so daß der äußere Bereich des Faserknickes aufgrund einer starken Beanspruchung und die Unterseite des Faserknickes aufgrund starker Kompression beschädigt wird. Diese scharfen Knicke sind daher der Grund für stark geschwächte Bereiche in der Faser, einschließlich Fibrillierung. Diese Fasern erleiden eine Erhöhung der Biegeverformung, was zu unakzeptablem Faserbruch führt, besonders mit Fasern, die relativ starr, steif und brüchig sind, und die in der Folge hitzebehandelt werden.

In einem Artikel von Hall et al. mit dem Titel „Effects of Excessive Crimp on the Textile Strength and Compressive Properties of Polyester Fibers“ in *Journal of Applied Polymer Science*, Band 15, S. 1539–2544 (1971) ist der Effekt der Bildung von scharfen Kräuseln in Polyesterfasern ebenso wie in anderen synthetischen Fasern beschrieben. Übermäßiges Kräuseln, wie es in V-artigen Kräuseln gefunden wird, führt zu Oberflächenbeschädigung der Fasern und einer Verringerung an Festigkeit und Dehnungseigenschaften, d.h. Faserbruch, wenn die Faser unter Zug gesetzt wird.

Das U.S. Patent Nr. 4,752,514 von Windlay veranschaulicht photographisch die Beschädigung von Fasern von aromatischem Polyamid aufgrund Stauchkammertexturierung.

Das U.S. Patent Nr. 4,401,588 von Turner offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Aktivkohlenstoff-Gewebe aus einem Aramidgewebe durch Erhitzen des Gewebes auf eine Temperatur von 850°C bis 950°C in einer inerten Atmosphäre.

Das U.S. Patent Nr. 3,560,135 von Han offenbart, daß Erhitzen von mechanisch gekräuselten Fasern aus aromatischem Polyamid auf eine Temperatur von zwischen 257°C und 400°C über einen Zeitraum von 1 bis 10 Minuten deren hydrolytische Beständigkeit und Lösungsmittelresistenz erhöht. Jedoch besteht ein Verlust an Festigkeit als Folge des Kräuselns und der Anwesenheit von Fibrillen.

Das U.S. Patent Nr. 4,193,252 von Sheppherd et al. offenbart die Herstellung von teilweise karbonisierten und Kohlenstoff (graphitisch)-Fasern aus stabilisierter Kunstseide (Rayon). Es wurde festgestellt, daß die partiell karbonisierten Kunstseide-Fasern ihre reversible Durchbiegung nicht beibehalten, leicht unter Spannung brechen und ihre Kräuseln und Wellen bei relativ niedrigen Temperaturen oder unter Spannung verlieren. Noch wichtiger, die Fasern sind entflammbar.

Das U.S. Patent Nr. 4,642,664 von Goldberg et al. offenbart die Verwendung von partiell karbonisierten aromatischen Polyamiden als Leiter in elektrischen Geräten. Jedoch sind in dem Patent nur lineare Fasern, die mit einer Temperatur von über 400°C hitzebehandelt wurden, offenbart.

Die europäische Offenlegungsschrift mit der Nummer 0199567, veröffentlicht am 29. Oktober 1986 mit dem Titel „Carbonaceous Fibers with Spring-Like Reversible Deflection and Method of Manufacture“, von McCullough et al. offenbart nicht-lineare kohlenstoffartige Fasern, die von polymeren Vorläuferfasern wie Polyacrylnitril abgeleitet sind. Diese Fasern können verwendet werden, um Fasermischungen mit den nicht-linearen Fasern aus aromatischem Polyamid dieser Erfindung zu bilden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine faserartige Struktur und ein Verfahren zur Herstellung zur Verfügung zu stellen. Die erfindungsgemäßen Fasern sind von den kohlenstoffartigen Fasern, die abgeleitet sind von Fasern auf Polyacrylnitril-Basis, dadurch unterscheidbar, daß sie größere relative Festigkeit und Abrieb-Festigkeit besitzen. Auch sind Fasern, die aus einem aromatischen Polyamid, wie z.B. p-Aramid, hergestellt sind, flüssige Kristalle. Die Bezeichnung „flüssige Kristalle“ bezieht sich hierin auf organische Verbindungen, die sich in einem Zwischen- oder mesomorphen Zustand zwischen einem Feststoff und einer Flüssigkeit befinden.

Die Bezeichnung „gleichförmiger Durchmesser“, wenn im folgenden verwendet, bezieht sich auf den Durchmesser der Faser, wie er vor dem Kräuseln gezeichnet ist. Obwohl die Faser kleinste Abweichungen enthalten kann, die häufig sind während normalen Faser-Verarbeitungshandlungen, können solche leichten Abweichungen unbeachtet bleiben bei der Bestimmung der Gleichförmigkeit im Faserdurchmesser.

Der Ausdruck „Kräusel“ oder „gekräuselte Bereiche“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf nicht-lineare Bereiche, Wellen, Knicke oder Welligkeit, die den Fasern verliehen werden. Die erfindungsgemäßen gekräuselten Fasern schließen verschiedene Konfigurationen, wie sinusförmig, spiralartig oder eine Kombination davon ein.

Der Ausdruck „nicht-linear“, wie hierin verwendet, trifft auf Fasern oder Faserstrukturen zu, die gekräuselt, wie oben definiert, sind, jedoch frei von scharfen V-förmigen Knicken oder Fibrillen sind.

Es sollte klar sein, daß die reversible Durchbiegung einer nicht-linearen Faser zwei Komponenten umfaßt, Pseudo-Dehnung und Faser-Dehnung. Pseudo-Dehnung entsteht aus einem Längenwachstum der nicht-linearen Konfiguration der Faser, während Faser-Dehnung das Längenwachstum zum Faserbruch ist, nachdem die Faser linear gemacht worden ist.

Genauer betrifft der Ausdruck „Pseudoextensibilität“, wie hierin verwendet, das Längenwachstum von nichtlinearen Fasern als Folge von Kräuseln und/oder falschen Windungen darin, wenn die Faser zu ihrer linearen Konfiguration gestrafft wird.

Die Schärfe des Kräusels kann in Ausdrücken seiner Biegeverformung quantifiziert werden. Der Ausdruck „Biegeverformung“ (bending strain), wie hierin verwendet, ist wie in *Physical Properties of Textile Fibres*, W. E. Morton and J. W. S. Hearle, The Textile Institute, Manchester, 1975, Seiten 407-409 definiert. Die prozentuelle Biegeverformung auf der Faser kann festgestellt werden durch die Gleichung

$$S = \frac{r}{R} \times 100$$

wobei S die prozentuelle Biegeverformung, r der Faserradius und R der Radius der Krümmung des Knicks (Kräusels) ist. Das bedeutet, daß, wenn die neutrale Ebene im Zentrum der Faser bleibt, die maximale prozentuelle Zugfestigkeit, die positiv auf der Außenseite und negativ auf der Innenseite des Knicks sein wird, gleich $r/R \times 100$ in einem kreisförmigen Querschnitt der Faser ist. Der Ausdruck „kohlenstoffartige Faser“ soll bedeuten, daß der Kohlenstoffgehalt der ursprünglichen Faser aus aromatischem Polyamid erhöht wurde als Folge einer irreversiblen chemischen Reaktion, die durch Hitzebehandlung der Faser bewirkt wurde. Es ist klar, daß Fasern aus aromatischem Polyamid durch Hitzebehandlung der Fasern bei erhöhten Temperaturen und für einen Zeitraum, um den Kohlenstoffgehalt der Fasern zu erhöhen, karbonisiert oder teilweise karbonisiert werden können. Das heißt, die Fasern, wie im U.S. Patent Nr. 4,642,644 offenbart, können hitzebehandelt werden, bis sie partiell oder vollständig karbonisiert sind.

Der Ausdruck „stabilisiert“ bezieht sich hierin auf Fasern aus aromatischem Polyamid oder Faserstrukturen, die in einer oxydierenden Atmosphäre bei einer Temperatur von typischerweise weniger als ungefähr 400°C, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 175°C und 400°C, oxidiert werden über einen Zeitraum, der ausreicht, um die Fasern zu oxidieren. Es wird klar werden, daß die Fasern durch chemische Oxydantien, eher als in einer oxydierenden Atmosphäre, bei niedrigeren Temperaturen oxidiert werden können.

Die erfindungsgemäßen Fasern können aus stabilisierten oder nicht-stabilisierten Vorläuferfasern aus aromatischem Polyamid hergestellt werden.

Der Ausdruck „reversible Durchbiegung“ oder „Arbeitsdurchbiegung“, wie hierin verwendet, betrifft eine helikale oder sinusförmige Vorspannung (compression spring). Besonders wird verwiesen auf die Veröffentlichung „Mechanical Design – Theory and Practice“, MacMillan Pub. Co., 1975, Seiten 719-748, besonders Sektion 14-2, Seiten 721-724.

Die Ausdrücke „im wesentlichen bleibend verformt“, die hierin verwendet werden, beziehen sich auf nicht-lineare Fasern aus aromatischem Polyamid, die hitzebehandelt wurden unter Bedingungen wie hierin im folgenden ausgeführt, bis sie gekräuselt sind und einen Grad an Nicht-Linearität und, entsprechend, einen Grad von Elastizität und Flexibilität besitzen, so daß die Fasern, wenn sie zu einer im wesentlichen linearen Form ausgezogen werden jedoch ohne Übersteigen der Zugfestigkeit der Fasern, zu ihrer ursprünglichen höheren linearen Form zurückkehren werden, sobald die Spannung auf der Faser aufgehoben wird. Der obige Ausdruck impliziert auch, daß die Fasern über viele Zyklen gedehnt und entspannt werden können ohne Brechen der Fasern.

Der Ausdruck „Faserstruktur“ bezieht sich hierin auf ein Faserspinnkabel, das eine Vielzahl von Filamenten umfaßt, ein Garn, eine Vielzahl von verfilzten nichtlinearen Fasern aus aromatischem Polyamid, die einen Form-wiederbildenden wollartigen Flaum, ein Vlies, ein Gewebe von Filz von nicht-gewebten Fasern, ein gestricktes oder gewebtes Tuch oder Stoff, oder ähnliches bilden. Genauer ist die Faserstruktur der vorliegenden Erfindung, besonders wenn in der Form eines wollartigen Flaums, leichtgewichtig, elastisch und komprimierbar. Der Flaum hat bei Umgebungstemperatur gute Form- und Volumenerhaltung und ist stabil gegenüber vielen Kompressions- und Entlastungszyklen ohne Bruch der Fasern.

KEVLAR-29 (ein Warenzeichen von E. I. du Pont de Nemours & Co.) ist ein p-Aramid mit einer hohen Zugfestigkeit von 2.758 GPa (400.000 psi) aber einem moderaten Modulus von 62 GPa (9×10^6 psi) und einer Dehnung zum Bruch von 4,0%.

KEVLAR-49 (ein Warenzeichen von E. I. du Pont de Nemours & Co.) ist ein p-Aramid mit der selben Zugfestigkeit wie KEVLAR-29, jedoch mit einem höheren Modulus von 124 GPa (18×10^6 psi) mit einer Dehnung bis zum Bruch von 2,5%.

Es wurde nun festgestellt, daß Fasern aus aromatischem Polyamid mit einer gekräuselten oder nicht-linearen Konfiguration und ohne jeglichen scharfen V-artigen Knicke, Fibrillen oder andere Beschädigungen ausgestattet werden können. Die erfindungsgemäßen Fasern zeigen keinen Verlust in mechanischen Eigenschaften und stellen daher eine neuartige Faser oder Faserstruktur bereit, die neue und unerwartete Eigenschaften und Fähigkeiten aufweist. Zusätzlich schaffen erfindungsgemäße gekräuselte oder nicht-lineare Fasern aus aromatischem Polyamid überlegene Völle (loft) und Kompression, wenn sie in Form eines Flaums vorliegen, verglichen zu Fasern des Standes der Technik, die einer Zahnradkräuslung (gear crimping)- oder Stauchkammertexturier-Behandlung unterworfen worden sind, in der die Fasern mit scharfen V-förmigen Knicken versehen oder anders beschädigt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren schafft Fasern aus aromatischem Polyamid, wie z. B. p-Aramid, mit mindestens einer Pseudoextensibilität, was notwendig ist für das Verarbeiten der Fasern zu einem Stoff. Die entstehenden nicht-linearen Fasern haben, wenn sie in Form eines Garns oder eines wollartigen Flaums vorliegen, verbesserte Völle, Bauschigkeit und Friktion ohne

die Erzeugung von schwachen Punkten, wie sie auftreten würden bei mechanisch gekräuselten Fasern, die scharfe Knicke, Fibrillen oder ähnliches aufweisen aufgrund hohen Zahnradrucks, der an die Faser in dem Zahnrad-Kräuselungs-Mechanismus angelegt wird. Solche Faserbeschädigung wird im allgemeinen von Fasern gezeigt, die ausgebohrte Teile, stark komprimierte oder gedehnte Bereiche, Fibrillen, geknitterte und gerissene Teile und ähnliches aufweisen. Erfindungsgemäß wird eine Faser aus aromatischem Polyamid bereitgestellt, die eine gekräuselte oder nicht-lineare Konfiguration, ein Aspektverhältnis von mehr als 10:1 und einen Biegeverformungswert von weniger als 50% aufweist, bestimmt durch die Gleichung

$$S = \frac{r}{R} \times 100$$

In einem anderen Gegenstand der Erfindung wird eine faserig-Struktur bereitgestellt, umfassend eine Vielzahl von Fasern aus aromatischem Polyamid, die eine nicht-lineare Konfiguration und einen Biegeverformungswert von weniger als 50% haben, wie durch die Gleichung

$$S = \frac{r}{R} \times 100$$

bestimmt.

In einem weiteren Gegenstand der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von nicht-linearen Fasern aus aromatischem Polyamid bereitgestellt, umfassend die Schritte, daß man den Fasern eine nicht-lineare Konfiguration verleiht, die Fasern auf eine Temperatur oberhalb 200°C erhitzt, um die Fasern mit einem reversiblen Durchbiegungsverhältnis von mehr als 1,2:1, wenn gemessen bei Umgebungstemperatur und einem Biegeverformungswert von mindestens 50% zu versehen. Die erfindungsgemäßen Fasern sorgen außerdem für eine verbesserte Zugfestigkeit gegenüber mechanisch gekräuselten Fasern. Die Zugfestigkeit der Fasern ist mindestens ungefähr 18 g/dn, vorzugsweise zwischen 18 und 25 g/dn oder mehr. Erfindungsgemäße Fasern behalten ihre reversible Durchbiegung bei, wenn gemessen bei Umgebungstemperatur. Fasern, die gemessen wurden bei einer Temperatur oberhalb 100°C und bis zu 130°C, behielten noch ihre reversiblen Durchbiegungseigenschaften bei. Jedoch wird die reversible Durchbiegung der Fasern, wenn gemessen bei den höheren Temperaturen von 100°C bis 130°C abhängen von dem speziellen aromatischen Polyamid, das ausgewählt wurde und anderen physikalischen Eigenschaften, wie dem Faserdurchmesser. Die höheren Temperaturen sind jene, die die erfindungsgemäßen nicht-linearen Fasern gewöhnlich bei jedem Waschen oder Faserbehandlung antreffen werden.

Vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Fasern im wesentlichen frei von Abweichungen im Faserdurchmesser an jedem ihrer Knickbereiche. Besonders haben die Fasern nicht mehr als eine 15% Abweichung, d. h. Verminderung, des Faserdurchmessers über die Länge der Faser.

Die erfindungsgemäßen Fasern schaffen eine Verbesserung gegenüber Fasern aus aromatischem Polyamid gemäß dem derzeitigen Stand der Technik, die Standard-Geräte-Kräuselungs- oder Stauchkamertexturierungs-Techniken unterworfen wurden. Die früheren Kräuselungstechniken führen im allgemeinen zu Fibrillierung und/oder anderer Beschädigung der Faser, wie bereits oben erwähnt, an den Stellen der Kräusel oder Knicke ebenso wie zu einer wesentlichen Abweichung im Faserdurchmesser von mehr als 15%. Diese Faktoren führen zu einer Schwächung der Faser und wirken sich daher auf die Leistung der Faser während der Verarbeitung und wenn sie in eine Umgebung gebracht wird, wo die Faser wiederholtem Biegen oder Beugen unterworfen wird, aus. Der Verlust an Fasereigenschaften wird sogar noch deutlicher, wenn die geschwächten oder beschädigten Fasern in der Folge Hitze-behandelt werden.

Fasern, die an den gebogenen Teilen wesentlich geschwächt sind aufgrund von konventionellen Kräuseltechniken zeigen einen Biegeverformungswert von mehr als 50%. Wenn Versuche gemacht werden, den Biegeverformungswert durch mechanisches Kräuseln mit gerundeten Kräuseln zu erniedrigen, wie sie hergestellt werden können durch einen Rund-Zahnradzahn-Kräuselungs-Mechanismus, gibt es einen entsprechenden Verlust im reversiblen Durchbiegungswert. Zahnradkräuseln mit flachflächigen Zähnen führt normalerweise zur Herstellung von Fasern, die größere Schäden aufweisen, besonders Fibrillierung, und daher haben diese Fasern einen Biegeverformungswert, der wesentlich größer ist als 50% und im allgemeinen sogar ungefähr 80%.

Übereinstimmend mit einem weiteren Gegenstand der Erfindung können die erfindungsgemäßen gekräuselten oder nicht-linearen Fasern mit den kohlenstoffartigen Fasern der obengenannten europäischen Offenlegungsschrift mit der Seriennummer 0199567 oder mit den kohlenstoffartigen Fasern des U.S. Patents Nr. 4,868,037 gemischt werden. Die Kombination von kohlenstoffartigen nicht-linearen Polyamidfasern in Garn erlaubt die Herstellung von Stoffen, die widerstandsfähig gegenüber chemischem Angriff sind, die gute Abriebfestigkeit besitzen und eine Völle, die das Durchdringen von Luft erlaubt.

Es wurde festgestellt, daß die physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen gekräuselten oder nicht-linearen Fasern besser kontrolliert werden kann als die Fasern nach dem Stand der Technik, die hergestellt wurden unter Verwendung von Standardzahnrad-Kräuselungs- oder Stauchboxtexturierungs-Techniken, besonders wo diese Standardtechniken angewandt werden bei Fasern mit größeren Durchmessern oder Faserspinnkabel, die eine größere Anzahl von Fasern und/oder Fasern mit größerem Durchmesser haben.

Die hierin eingeschlossene Zeichnung verdeutlicht die Verbesserung der Zugfestigkeit und Dehnung von KEVLAR-29, wenn es erfindungsgemäß behandelt wird.

Erfindungsgemäß wird eine Vorläuferfaser aus aromatischem Polyamid zu einer gekräuselten oder nicht-linearen Konfiguration geformt, wobei die Faser einen im wesentlichen gleichförmigen Durchmesser entlang ihrer Länge zeigt. Die nicht-lineare Vorläuferfaser wird dann erhitzt, vorzugsweise ohne Anlegen jeglicher Spannung oder Dehnung an die Faser, bei erhöhter Temperatur. Die so gebildete gekräuselte oder nicht-lineare Faser wird dadurch mit einer im wesentlichen bleibenden Verformung und einem reversiblen Durchbiegungsverhältnis von mehr als 1,2:1, vorzugsweise 2:1, wenn gemessen bei Umgebungstemperatur, einem Biegeverformungswert von weniger als 50%, vorzugsweise weniger als 30%, versehen, und ist frei von jeglichen scharfen V-förmigen Knicken und/oder Fibrillen.

Alternativ können die Fasern gleichzeitig mit einer gekräuselten oder nicht-linearen Konfiguration versehen werden und hitzebehandelt werden bei einer Temperatur von mehr als 200°C, um die Fasern mit einer im wesentlichen bleibenden Verformung zu versehen. Bevorzugt wird das Hitzeverformen in einer wasserfreien Atmosphäre durchgeführt.

Spezifische Beispiele von aromatischen Polyamiden schließen Polyparabenzamid und Polyparaphenylterephthalamid ein. Polyparabenzamid und Verfahren zu seiner Herstellung sind in den U.S. Patenten mit den Nummern 3,109,836; 3,225,011; 3,541,056; 3,542,719; 3,547,895; 3,558,571; 3,575,933; 3,600,350; 3,671,542; 3,699,085; 3,753,957; und 4,025,494 offenbart. Polyparaphenylterephthalamid (p-Aramid) ist kommerziell erhältlich als KEVLAR, ein Warenzeichen von E. I. du Pont de Nemours, und Verfahren zu seiner Herstellung sind in den U.S. Patenten mit den Nummern 3,006,899; 3,063,966; 3,094,511; 3,232,910; 3,414,645; 3,673,143; 3,748,299; 3,836,498; 3,827,988; unter anderem offenbart. Andere gänzlich aromatische Polyamide sind Poly(2,7-phenanthridon)terephthalamid, Poly(paraphenyl-2,6-naphthalamid), Poly(methyl-1,4-phenyl)terephthalamid. Zusätzliche spezifische Beispiele von gänzlich aromatischen Polyamiden sind von P. W. Morgan in „Macromolecules“, Band 10, Nr. 6, Seiten 1381-1390 (1977) offenbart.

Die erfindungsgemäßen Fasern aus aromatischem Polyamid werden mit einer im wesentlichen bleibend verformten nicht-linearen Konfiguration versehen, wenn sie erhitzt werden in einer nicht-linearen Konfiguration, z. B. einer spiralförmigen oder sinusförmigen Konfiguration, bei einer Temperatur von oberhalb 200°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 200°C bis 550°C und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 200°C bis 420°C in einer wasserfreien Atmosphäre. Der Zeitraum des Erhitzens der Faser ist abhängig von der Temperatur, Faserdurchmesser, Art des verwendeten aromatischen Polyamid-Polymers, etc. Eine bleibendere Hitzeverformung wird verliehen, wenn die Fasern bei höheren Temperaturen erhitzt werden um dadurch den Kohlenstoff-Gehalt zu erhöhen, obwohl klar sein wird, daß die Fasern brüchiger werden, wenn die Temperatur über 500°C erhöht wird.

Stabilisierte oder nicht-stabilisierte Fasern aus aromatischem Polyamid, die hitzebehandelt werden, in einer nicht-linearen Konfiguration und in einer inerten Atmosphäre, führen zu einer Faser mit einer im wesentlichen dauerhaften Verformung und einer höheren Zugfestigkeit verglichen zu Fasern, die in Sauerstoff oder Luft hitzebehandelt wurden. Es ist bevorzugt, diese Hitzebehandlung in einem im wesentlichen unbelasteten Zustand durchzuführen.

Die erfindungsgemäßen Fasern haben einen im wesentlichen gleichförmigen Durchmesser, besonders in den geknickten Bereichen, und haben vorzugsweise eine sinusförmige oder spiral-artige Konfiguration oder eine komplizierte strukturelle Konfiguration einer Kombination von beiden. Die Vorläuferfasern werden typischerweise durch konventionelle Verfahren zu Fasern, die einen nominalen Durchmesser von zwischen 4 und 25 µm (microns) und ein Aspektverhältnis von mehr als 10:1 haben, geformt.

Die Fasern werden gesammelt als eine Anordnung einer Vielzahl von ununterbrochenen Fasern in Spinnkabeln. Die Spinnkabel können dann gegebenenfalls in bekannter Weise stabilisiert werden, wie z. B. in dem U.S. Patent Nr. 4,642,664 beschrieben ist. Die Spinnkabel (oder Stapelgarn, hergestellt aus geschnittener oder unter Zug gebrochener Stapelfaser) werden danach zu im wesentlichen gleichförmigen spiralförmigen und/oder sinusförmigen Formen durch Stricken oder Verweben des Spinnkabels oder Garns zu Stoff oder Gewebe geformt. Das so gestrickte Gewebe oder der Stoff wird danach hitzebehandelt bei den oben aufgeführten Temperaturen, in einer inerten Atmosphäre oder in Luft über einen ausreichenden Zeitraum, um eine interne Modifikation der Polymerstruktur zu bewirken in der Weise, daß die Faser im wesentlichen irreversibel hitzeverformt ist zu einer nicht-linearen Konfiguration, die eine reversible Durchbiegung von mehr als 1,2:1 zeigt, wenn gemessen bei Umgebungstemperatur. Die Hitzebehandlung wird durchgeführt während sich die nicht-linearen Fasern in einem entspannten oder ungedehnten Zustand befinden. Stärkere Verbesserungen der physikalischen Eigenschaften werden festgestellt mit Fasern, die gleichzeitig zu einer nicht-linearen Konfiguration geformt und hitzebehandelt werden, besonders, wenn in einer wasserfreien Atmosphäre hitzebehandelt wird.

Als Ergebnis der Hitzebehandlung des gestrickten Gewebes wird den Fasern, dem Faserspinnkabel oder Garn eine im wesentlichen permanent verformte, spiralförmige oder sinusförmige Konfiguration oder Struktur verliehen, die frei ist von scharfen V-artigen Knicken und/oder Fibrillen, und die eine reversible Durchbiegung von mehr als 1,2:1 zeigt, wenn bei Umgebungstemperatur gemessen. Die entstehenden aufgetrennten Spinnkabel oder Garne, oder sogar das Gewebe selbst, können dann anderen dem Fachmann bekannten Behandlungsmethoden unterworfen werden, wie Garnettieren (eine Öffnung erzeugen), ein Verfahren, bei dem die Faserstruktur zu einer verhakten Masse einer Vielzahl von nicht-linearen, lockigen Fasern in der Form eines wollartigen flaumigen Materials getrennt wird, wobei die einzelnen Fasern ihre spiralförmige oder sinusförmige Konfiguration beibehalten was eine Formwiderbildende Masse von verhakten Fasern von beachtlicher Völle ergibt. Die Fasern behalten, wenn sie erfindungsgemäß im wesentlichen permanent zu der gewünschten nicht-linearen strukturellen Konfiguration verformt wurden, ihre Zugfestigkeits- und reversiblen Durchbiegungseigenschaften bei, wenn gemessen bei Umgebungstemperatur und werden vorzugsweise ihre reversible Durchbiegung, wenn gemessen bei einer Temperatur von ungefähr 130°C beibehalten.

Es wurde festgestellt, daß Fasern, wenn sie bei einer Temperatur von zwischen 525°C und 625°C über einen Zeitraum von 2 bis 3 Minuten hitzebehandelt werden, eine Zunahme an Kohlenstoffgehalt von ungefähr 70,6% bis ungefähr 75% hatten. Obwohl diese Fasern einen höheren Kohlenstoffgehalt hatten, waren sie noch nicht-graphitisch.

Die erfindungsgemäßen Fasern können mit anderen synthetischen oder natürlichen Fasern einschließlich z. B. nicht-graphitischen kohlenstoffartigen Fasern gemischt werden. Andere Fasern können in einer Menge von bis zu 90 Gew.-% auf Basis des Gesamtgewichts der Fasern verwendet werden, um die Vorteile der Abriebwiderstandskraft von den Fasern aus aromatischem Polyamid ebenso wie die Griffigkeit der anderen Fasern zu erhalten. Die gemischten Fasern werden vorteilhaft verwendet in Schutzkleidung, wie z. B. Feuerbekämpfungsbekleidung. Die Nichtlinearität und erhöhte Zugfestigkeit der erfindungsgemäßen Fasern verbessert die Bedingungen zur Verarbeitung der Fasern zu den gewünschten Endprodukten stark, da es weniger Faserbrüche gibt und da die Nichtlinearität der Fasern für eine wesentliche Erhöhung bei der Völle sorgt. Die im wesentlichen permanent verformten gekräuselten oder nicht-linearen Fasern verbessern den Biegeverformungswert der Fasern und damit die Komprimierbarkeit der Fasern, wenn sie in Form eines wollartigen Flaumes oder Vlies vorliegen.

Es soll weiter verstanden werden, daß, wenn gewünscht, den Fasern eine elektrisch leitende Eigenschaft durch Erhitzen der Fasern oder Faserstrukturen auf eine Temperatur oberhalb 700°C in einer nichtoxydierenden Atmosphäre verliehen werden kann, wie in dem bereits genannten U.S. Patent Nr. 4,642,664 beschrieben ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu nicht-linearen Fasern aus aromatischem Polyamid, die frei sind von vielen Defekten, die die Fasern schwächen. Es wurde festgestellt, daß mechanisches Zahnradkräuseln oder Stauchkammertexturieren von Fasern aus aromatischem Polyamid durch Standardmethoden zur Beschädigung der Fasern an den geknickten Teilen der Fasern führt, d. h. an den Teilen, wo die Faser rückverdoppelt ist auf sich selbst, wie es bei Verwendung einer Stauchbox der Fall ist, oder wo die Faser komprimiert wird zwischen den Zahnradern eines Zahnrad-Kräuselungsmechanismus. Solcher Schaden wird deutlicher, wenn die Fasern in der Folge hitzebehandelt werden.

Es wurde festgestellt, daß erfindungsgemäß gekräuselte oder nicht-lineare Fasern, wenn sie bei einer Temperatur von 300 bis 500°C 10 Minuten lang hitzebehandelt wurden, im wesentlichen gleichförmig im Durchmesser und frei von Beschädigung und/oder Fibrillen an ihren gekräuselten oder geknickten Bereichen sind.

Fasern; die einer mechanischen Zahnradkräuslung bei einem höheren Druck unterworfen wurden, nachdem sie bei Temperaturen von 300 bis 500°C 10 Minuten lang hitzebehandelt wurden, zeigen wesentlich größere Beschädigung an den geknickten Bereichen der Fasern als Folge der höheren Druck- und Hitzebehandlung. Diese Fasern zeigten starke abgeflachte und verdrehte Bereiche, und viele waren gerissen, gebrochen oder fibrilliert.

Beispiel 1

Ein ununterbrochenes Spinnkabel mit 1 500 Denier aus KEVLAR-29, einem aromatischen Polyamid, wurde dem selben Verfahren folgend, wie es im U.S. Patent Nr. 4,642,664 beschrieben ist, stabilisiert. Das Spinnkabel, enthaltend 1 000 Fasern, wurde auf einer Rund-Strickmaschine zu einem Gewebe mit 3 bis 4 Schleifen pro cm verstrickt. Das Gewebe wurde hitzeverformt bei einer Temperatur von 227°C über einen Zeitraum von 20 Minuten. Wenn das Gewebe aufgetrennt wurde, ergab es ein Spinnkabel, das eine Elongation oder reversibles Deflektionsverhältnis von mehr als 2:1 hatte. Das aufgetrennte Kabel wurde in verschiedene Längen von 5 bis 25 cm zerschnitten und in einen Platts Shirley Analyzer eingeführt. Die Fasern des Spinnkabels wurden durch eine Krämpelbehandlung zu einem wollartigen Flaum getrennt, in dem die Fasern große Zwischenräume und einen hohen Grad an Verfilzung als Folge der geknäuelten Konfiguration der Faser aufwiesen. Ein ähnliches Resultat wurde erhalten mit KEVLAR-49-Fasern.

Beispiel 2

Ein Spinnkabel aus stabilisierten p-Aramid-Fasern mit ungefähr 1 500 Denier, enthaltend 1 000 Fasern, wurde auf einer Rundstrick-Maschine bei einer Rate von 4 Stichen/cm gestrickt und dann bei einer Temperatur von 425°C in einer Stickstoff-Atmosphäre 10 Minuten lang hitzebehandelt. Das Gewebe wurde aufgetrennt und das Spinnkabel (das ein Dehnungs- oder reversibles Durchbiegungsverhältnis von mehr als 2:1 hatte) geschnitten. Das geschnittene Spinnkabel wurde dann auf einer Platts Miniatur Kardiermaschine kardiert und mit den kohlenstoffartigen Fasern des Patents Nr. 4,869,951 gemischt, um einen wollartigen Flaum herzustellen.

Der Flaum wurde dann durch Vernadelung (needled punching) verdichtet, mit einem thermoplastischen Bindemittel, wie Polyester-Bindemittel oder ähnlichem behandelt, um eine Matte oder eine filzähnliche Struktur mit Feuerbeständigkeit und gutem Abriebwiderstand zu bilden.

Beispiel 3

Der wollartige Flaum von Beispiel 2 wurde zu einer Thermojacke unter Verwendung von 200 g des Flaummaterials als einzigem Füllmittel der Jacke verarbeitet. Die Jacke hatte einen ähnlichen isolierenden Effekt wie der einer Daunen- (Feder-) gefüllten Jacke mit 425 g bis 710 g Daunen als isolierender Füllung. Wenn gewünscht, können die Fasern mit anderen natürlichen oder polymeren linearen oder nicht-linearen Faser, einschließlich z. B. Nylon, Rayonpolyester, Baumwolle, Wolle und ähnlichen, oder kohlenstoffartigen nicht-graphitischen Fasern gemischt werden.

Beispiel 4

Ein Rundstrick-Stoff, zusammengesetzt aus nicht-stabilisierten p-Aramidfasern, wurde in einen Labor-Röhrenofen unter einer Stickstoffspülung eingebracht. Die Probe wurde auf eine Temperatur von 250°C erhitzt und 10 Minuten gehalten. Die Probe wurde dann unter Stickstoff abgekühlt und entfernt. Das Gewebe enthielt, als es geöffnet wurde, Fasern mit einer sinusförmigen Form, die nicht bei Umgebungstemperatur ausgezogen werden konnte, d. h. die Fasern hatten eine im wesentlichen permanente Verformung und konnten nicht in eine lineare Konfiguration durch Dehnen der Fasern gezwungen werden.

Beispiel 5

Ein 1 500 Denier Spinnkabel aus stabilisierten p-Aramidfasern, enthaltend 100 Fasern, wurde nicht-mechanisch in einem entspannten Zustand gekräuselt, während es gleichzeitig auf eine Temperatur von 275°C unter Stickstoffspülung erhitzt wurde. Die Hitzebehandlung wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten durchgeführt. Nach dem Abkühlen wurde das Kabel geöffnet. Die Fasern enthielten eine hitzeverformte sinusförmige Kräuslung, die nicht durch Dehnen der Faser oder durch Erhitzen mit einem üblichen Haarfön entfernt werden konnte.

Beispiel 6

Die Textileigenschaften von verschiedenen Faserproben von erfindungsgemäßen nicht-linearen Fasern, wie in Beispiel 1 beschrieben und abgeleitet von KEVLAR-29 wurden auf einem Instron Tensile- (zugfestigkeits-) Tester der Serie 4201 in Chargen von 10 bestimmt und das Durchschnittsergebnis bestimmt. Die folgenden Einstellungen wurden verwendet:

Lade-Zelle – „C“

Maximal Last – 22,7 kg

Meßlänge – 22,5 cm

Papiervorschub – 5 mm/min

Kreuzkopfgeschwindigkeit – 5 cm/min

Anfangs-Montierungsspannung – ausreichend um das Garn auszustrecken

Temperatur und Relative Feuchtigkeit – 70°C und 65%

Die Zug- (Zugfestigkeits-) Werte beim Bruch wurde errechnet durch Normalisieren der Last durch Denier (lineare Dichte) des ursprünglichen Garns. Die Garn-Lineardichte wurde als 1000 festgestellt.

Dehnungs- (Längenveränderungs-) Ablesen wurde automatisch auf der Digitalanzeige eines Instron Zugfestigkeits-Testers angezeigt. Extension (%) beim Bruch wurde dann errechnet durch die Längenänderung geteilt durch die Meßlänge multipliziert mit 100.

Die Werte für jede Probe sind in der folgenden Tabelle I gegeben und durch die Zeichnung dargestellt.

Die hergestellte Proben waren:

K-29 (Luft): erfindungsgemäße Fasern, abgeleitet von KEVLAR-29, wurden hitzebehandelt in Luft;
 K-29 (N₂): erfindungsgemäße Fasern, abgeleitet von KEVLAR-29, wurden hitzebehandelt nur unter Stickstoff;
 und
 K-29 (stab. → N₂): erfindungsgemäße Fasern, abgeleitet von KEVLAR-29, wurden in Luft bei einer Temperatur von 217°C stabilisiert und dann hitzebehandelt in einer Stickstoff-Atmosphäre.

Die Fasern hatten eine Amplitude von 2,5mm und 120 Windungen pro Meter (drei Kräusel pro inch).

Tabelle I

Behandlung (°C)	Festigkeit (g/dn)		
	K-29 (Luft)	K-29 (N ₂)	K-29 (stab. → N ₂)
20	16,76		
(zahnrad-gekräuselt roh)			
20	27,84	27,84	27,84
(roh)*			
207		21,68	
217	23,21		
270			23,16
305	22,87	19,92	
315			23,39
402	14,21	16,46	16,75
503		6,64	
509	0,73		6,75
522	1,55		
605			0,25

g/dn = Gramm/Denier

* nicht Hitze-behandelt

Beispiel 7

Entsprechend dem Vorgehen von Beispiel 1 wurden die nicht-linearen erfindungsgemäßen Fasern, die abgeleitet sind von KEVLAR-49, getestet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle II gezeigt.

Die erfindungsgemäßen nicht-linearen Fasern hatten überlegene mechanische Eigenschaften gegenüber nicht-linearen Fasern, die mechanisch gekräuselt waren. Eine starke Verschlechterung der Eigenschaften der Fasern trat auf, wenn die Hitzebehandlungs-Temperatur auf über 500°C erhöht wurde.

Tabelle II

Behandlung (°C)	Festigkeit (g/dn)		
	K-49 (Luft)	K-49 (N ₂)	K-49 (stab. → N ₂)
20	25,11	25,11	25,11
(roh)*			
213	24,92		
217	23,21		
260		17,29	
305	18,33	18,84	
315		21,57	
402	11,53	13,26	14,51
503		9,65	
509	1,69		5,15
522			1,09
610			0,25

g/dn = Gramm/Denier

* nicht Hitze-behandelt

Fasern, die auf über 525°C erhitzt wurden, waren kohlenstoffartig.

Die Erfindung, die hierin geschützt werden soll, soll nicht durch die offenbarten besonderen Ausführungsformen, begrenzt werden, da diese nur als erläuternd anzusehen sind. Abweichungen und Veränderungen können vom Fachmann gemacht werden, ohne sich aus dem Schutzzumfang zu entfernen.

