



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 10 343 T2** 2005.05.04

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 259 665 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 10 343.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR00/03389**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 985 407.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/042544**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.12.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **14.06.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.11.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.05.2005**

(51) Int Cl.⁷: **D01F 9/16**
D01F 11/14

(30) Unionspriorität:

9915329 06.12.1999 FR

(73) Patentinhaber:

**Snecma Propulsion Solide S.A., Le Haillan Cedex,
FR**

(74) Vertreter:

Klunker, Schmitt-Nilson, Hirsch, 80797 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**OLRY, Pierre, F-33000 Bordeaux, FR; PLAISANTIN,
Herve, F-33170 Gradignan, FR; LOISON, Sylvie,
F-33160 Saint Medard en Jalles, FR; PAILLER,
Rene, F-33610 Cestas, FR**

(54) Bezeichnung: **KARBONISIERUNG VON CELLULOSEFASERMATERIALIEN IN GEGENWART EINER ORGANOSILICUMVERBINDUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung hat ein Verfahren zur Karbonisierung von Zellulosefasermaterialien in Gegenwart von zumindest einer organischen Siliziumverbindung zum Herstellen von Karbonfasermaterialien zum Gegenstand. Die Karbonisierung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Die erhaltenen Karbonfasermaterialien können ihrerseits thermisch behandelt werden (insbesondere graphitiert), um Fasern zu erzeugen, welche die erstrebten Eigenschaften aufweisen.

[0002] Die weltweit erstmals hergestellten Karbonfasern waren die Karbonfasern mit Zellulosevorläufer. Ausgehend von solchen Zellulosevorläufern hat EDISON am Ende des 19. Jahrhunderts Fäden für seine Glühlampen erhalten (US-A-223 898).

[0003] Indessen hat sich Polyacrylnitril lange Zeit für die Gewinnung von Karbonfasern mit hoher Festigkeit und großem Modul, die insbesondere für Verstärkungen von Kompositmaterialien bestimmt sind, als ein besser geeigneter Vorläufer erwiesen.

[0004] Seit 1955 werden jedoch Ex-Viskose-Karbonfasern bei der Herstellung von Karbon-/Phenolharz-Kompositen verwendet, die als Thermoschutz für Antriebe zum Einsatz kommen. Diese Fasern mit kleinem Modul weisen eine eingeschränkte Wärmeleitfähigkeit auf. Die Herstellung dieser Fasern setzt einen Vorläufer aus einem besonderen Rayon-Typ voraus: ein Rayon mit verworrener Kristalltextur (R. BACON, Carbon Fibres from Rayon Precursors, in Chemistry and Physics of Carbon, 1973, Vol. 2, Marcel Dekker, New York und P. OLRÝ, 14th Biennial Conference on Carbon, 1979).

[0005] Es hat sich dank des Einsatzes eines organischen Siliziumderivats während des Karbonisierens jüngst als möglich erwiesen, Rayone anderen Typs, insbesondere sehr gerichtete Rayone, mit interessanten Ergebnissen zu karbonisieren.

[0006] So hat sich die kontinuierliche Karbonisierung von Zellulosefasergeweben oder -unidirektionalgelegen, unter der Voraussetzung, dass das Gewebe oder das Gelege zuvor mit einigen Prozent eines organischen Siliziumproduktes imprägniert wird, als möglich erwiesen und hat zu Karbongeweben oder zu Karbonfäden mit merklich verbesserter Festigkeit im Vergleich zu derjenigen von mittels des herkömmlichen Verfahrens (umfassend die diskontinuierliche Vorkarbonisierung und die kontinuierliche Karbonisierung) hergestellten Geweben oder Fäden geführt. Dies wurde insbesondere in den russischen Patenten RU 2045472 und 2047674 beschrieben.

[0007] Das organische Siliziumprodukt wurde darin als ein aus den Polydimethylphenylallylsilanen, den Polysiloxanen, den Polymethylsiloxanen, den Polysilazanen, und den Polyaluminosiloxanen ausgewähltes Oligomer beschrieben. Tatsächlich ist dessen genaue Zusammensetzung nicht wirklich präzisiert.

[0008] In dem Patent RU 2047674 ist auch das Interesse beschrieben, auf die zu karbonisierenden Zellulosesubstrate außer dem organischen Siliziumprodukt ein als "ignifugante Verbindung" bezeichnetes Mineraladditiv wie NH_4Cl einwirken zu lassen.

[0009] In diesem Zusammenhang liegt die Originalität der vorliegenden Erfindung in der Auswahl bestimmter, außerordentlich leistungsfähiger organischer Siliziumverbindungen-Additive zur Karbonisierung von Zellulosefasermaterialien. Die Verbindungen haben sich als sehr wirksam zur Verbesserung der Eigenschaften der aus der Karbonisierung gewonnenen Zellulosefasermaterialien erwiesen, und das bei jedem Typ von karbonisierten Zellulosefasermaterialien (Rayone, Fibrane, insbesondere gewerbliche); und dies bei kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführter Karbonisierung. Wenn der Einsatz der genannten Verbindungen für die Ausführung von diskontinuierlichen und kontinuierlichen Karbonisierungen auf jeden Fall einen Vorteil darstellt, der nicht geleugnet werden kann, so erweist er sich als unverzichtbar für die kontinuierliche Karbonisierung bestimmter Substrate (er ermöglicht die kontinuierliche Karbonisierung der Substrate). Die vorliegende Erfindung betrifft folglich die Verwendung einer besonderen Familie organischer Siliziumverbindungen in dem genannten Zusammenhang.

[0010] Tatsächlich hat die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von Karbonfasermaterialien mittels kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Karbonisierens von Zellulosefasermaterialien in Gegenwart von zumindest einer organischen Siliziumverbindung zum Gegenstand. Charakteristischerweise ist die organische Siliziumverbindung aus der Familie der der vernetzten, zyklischen oder verzweigten Oligomere und Harze ausgebildet, die einen Zahlenmittelwert der Molekularmasse zwischen 500 und 10 000 aufweisen und die aus Einheiten der Formel SiO_4 (Q_4 -Einheiten genannt) und Einheiten der Formel $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ ausgebildet sind, worin:

- x, y und z ganze Zahlen sind, so dass
- $x + y + z = 4$ und $1 \leq x \leq 3$ $0 \leq y \leq <3$; $0 \leq z \leq <3$;
- R Wasserstoff oder ein lineares oder verzweigtes Alkylradikal wiedergibt, das 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, wobei innerhalb einer selben Einheit unterschiedliche R vorkommen können, wenn $y \geq 2$;
- R' unabhängig von R Wasserstoff oder ein lineares oder verzweigtes Alkylradikal wiedergibt, das 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, wobei inner-

halb einer selben Einheit unterschiedliche R' vorkommen können, wenn $z \geq 2$;

wobei

- für die Oligomere, die einen Zahlenmittelwert der Molekularmasse von weniger als 1000 aufweisen, in der Formel $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ $z \neq 0$ ist; und
- für die Harze, die einen Zahlenmittelwert der Molekularmasse von mehr als 2000 aufweisen, in der Formel $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ $y \neq 0$ ist.

[0011] Man nimmt an, dass die Erhöhung der Festigkeit der Filamente während der Karbonisierung in Gegenwart derartiger Additive im Vergleich zu derjenigen der ohne Additive karbonisierten Filamente auf die Verbrückung der Kohlenstoffketten durch die Additive und/oder deren Umwandlungsprodukte während der Aromatisierung zurückzuführen ist. Diese Verstärkung des Kohlenstoffgerüsts findet nur an der Oberfläche der Fasern statt, aber die daraus resultierende Verminderung der Oberflächendefekte zieht eine erhebliche Erhöhung der Festigkeit der Filamente nach sich.

[0012] Diese Verstärkung mit den Additiven nach der Erfindung ist von einem bemerkenswerten Ausmaß. Sie gestattet es, der Schrumpfung während der Karbonisierung entgegenzuwirken, und sogar, die Fasern (bis zu 50 %) zu dehnen, ohne sie zu zerreißen, was eine Ausrichtung der Textur der Fasern und eine Verminderung oder eine Neuorientierung der internen Poren gewährleistet. Sie hat es ermöglicht, mit jedem Zellulosetyp (Solvanzellulosen, insbesondere Rayone für Reifen) Filamente zu erhalten, die Festigkeiten in der Größenordnung von 1500 bis 2000 MPa und Module in der Größenordnung von 70 bis 110 GPa aufweisen.

[0013] Die Familie der im Rahmen der vorliegenden Erfindung ausgewählten organischen Siliziumverbindungen ist die der Silikonoligomere und -harze, wie sie oben definiert sind.

[0014] Tatsächlich umfasst die Familie zwei Untergruppen, einerseits die der Oligomere aus partiell hydrolysierten Organosilikaten, die bei den Verwendungstemperaturen flüchtig sind, und andererseits die der Harze, die bei Raumtemperatur stabile Produkte sind, die mittels Imprägnierung aufgebracht werden, vorteilhaft in Lösung in einem Lösungsmittel.

[0015] Die Oligomere und Harze weisen einen Zahlenmittelwert der Molekularmasse zwischen 500 und 10 000 auf, vorteilhaft zwischen 2500 und 5000. Im Allgemeinen weisen die Oligomere einen Zahlenmittelwert der Molekularmasse zwischen 500 und 2000, allgemeiner zwischen 500 und 1000, und für die Harze einen Zahlenmittelwert der Molekularmasse, der zwischen 1000 und 10 000, allgemeiner zwischen

2000 und 10 000 beträgt, auf.

[0016] Die Oligomere und Harze weisen in ihrer chemischen Struktur Einheiten der Formel SiO_4 und $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ auf, wie oben definiert.

[0017] Zweckmäßigerweise kann hier daran erinnert werden, dass Einheiten der Formel $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ mit $x = 1$, $y = 3$ und $z = 0$ M-Einheiten genannt werden, mit $x = 3$, $y = 0$ und $z = 1$ Q₃-Einheiten genannt werden, mit $x = 2$, $y = 2$ und $z = 0$ D-Einheiten genannt werden, mit $x = 3$, $y = 1$ und $z = 0$ T-Einheiten genannt werden.

[0018] Im Übrigen werden Einheiten der Formel SiO_4 Q₄-Einheiten genannt.

[0019] An dieser Stelle wird beiläufig angemerkt, dass die Alkylradikale R und/oder R' (in der Formel $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$) vorteilhaft niedrigere Alkylradikale von C₁ bis C₄, sehr vorteilhaft Methyl- oder Ethylradikale, besonders bevorzugt Methylradikale sind.

[0020] Unter den organischen Siliziumverbindungen dieser Familie (die selbst aus der Untergruppe der Oligomere und der der Harze, wie oben definiert, besteht) werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere die Oligomere und Harze, wie sie im Folgenden präzisiert werden, bevorzugt.

[0021] Gemäß einer ersten bevorzugten Variante ist die eingesetzte organische Siliziumverbindung (es wird beiläufig daran erinnert, dass es im Rahmen der Erfindung nicht ausgeschlossen ist, mehrere organische Siliziumverbindungen gemeinsam einzusetzen) ein MQ-Harz genanntes Harz, das aus Einheiten der Formel SiO_4 (Q₄-Einheiten), Einheiten der Formel $\text{SiO}_3\text{-OH}$ (Q₃-Einheiten) und Einheiten der Formel O-Si-R_3 (M-Einheiten) besteht. Das gleichzeitige Vorliegen der Q₃- und M-Einheiten ist günstig. Im Rahmen dieser ersten bevorzugten Variante weist das MQ-Harz $n_1\text{Q}_4$ -Einheiten, $n_2\text{Q}_3$ -Einheiten und n_3 M-Einheiten auf, mit vorteilhaft:

$$2 \leq n_1 \leq 70$$

$$3 \leq n_2 \leq 50$$

$3 \leq n_3 \leq 50$ und einen Zahlenmittelwert der Molekularmasse, der zwischen 2500 und 5000 beträgt.

[0022] Man hat zuvor gesehen, dass ein solches Harz im Allgemeinen bei Raumtemperatur stabil ist. Tatsächlich ist es sicher stabil, wenn $n_1 + n_2 + n_3 \geq 10$ ist.

[0023] Harze dieses Typs sind kommerziell erhältlich.

[0024] Gemäß einer zweiten bevorzugten Variante ist die eingesetzte organische Siliziumverbindung (in

diesem Zusammenhang kann man auch mehrere organische Siliziumverbindungen gemeinsam einsetzen) ausgewählt aus den Oligomeren eines partiell hydrolisierten organischen Silikats, vorteilhaft ausgewählt aus den Oligomeren eines partiell hydrolisierten Alkylsilikats, und bevorzugt ausgewählt aus den Oligomeren eines partiell hydrolisierten Ethylsilikats.

[0025] Mit diesem Typ organischer Siliziumverbindungen haben die Erfinder interessante Ergebnisse erzielt (in Bezug auf die mechanische Festigkeit der hergestellten Karbonfasern), die mit den mit den Harzen des obigen Typs MQ erhaltenen vergleichbar sind. Es scheint vernünftig, anzunehmen, dass, unter dem Einfluss der Temperatur und des aus der Zellulose entweichenden Wassers, die Dämpfe der Verbindungen ("flüchtige" Oligomere) während der Karbonisierung fortfahren, auf den Karbonfasern zu polymerisieren, wobei sie Produkte vom Typ der MQ-Harze bilden, Produkte, die folglich dieselben Wirkungen wie diese Harze auf die Verbesserung des sich daraus ergebenden Karbons haben. Man könnte die besagten Oligomere als Vorläufer solcher Harze bezeichnen ...

[0026] Im Rahmen dieser zweiten bevorzugten Variante wird insbesondere der Einsatz eines Oligomeres des partiell hydrolisierten Ethylsilikates empfohlen, insbesondere derjenige eines Oligomers dieses Typs, das von der Silikonindustrie in großem Maßstab erzeugt wird, welches unter der Bezeichnung TEOS 40 (und insbesondere vertrieben von der Firma BAYER unter der Bezeichnung TES 40) bekannt ist. Es handelt sich um ein Oligomer des Tetraethylorthosilikats (TEOS 28), das durch Hydrolyse des letzteren erhalten wird.

[0027] Tatsächlich ist das kommerzielle Produkt eine Mischung aus Ethylsilikat (ein SiO_4 -Tetraeder, ein Siliziumatom pro Molekül) und Oligomeren dieses Silikates, die bis zu neun SiO_4 -Tetraeder einschließen, darunter diejenigen der Moleküle, die SiO_3 -OH-Einheiten (Q_3 -Einheiten) umfassen. Das Produkt destilliert schrittweise von Raumtemperatur bis zu 500°C .

[0028] Indem sie Viskosefäden unter mit TEOS 40-Dämpfen angereichertem Stickstoff pyrolysiert haben, haben die Erfinder Karbonfasern erhalten, die bemerkenswerte mechanische Eigenschaften besitzen.

[0029] Tatsächlich ist die Verwendung von TEOS 40 und/oder analogen Verbindungen integrativer Bestandteil der vorliegenden Erfindung, wie auch immer der tatsächlich ablaufende Mechanismus geartet sein mag.

[0030] Nachdem oben die Art der gemäß der Erfindung ausgewählten organischen Siliziumverbindun-

gen präzisiert wurde, er bietet man sich nun an, keineswegs beschränkend, die Art ihres Einsatzes zu beschreiben. Tatsächlich werden abhängig von der Art der Verbindung zwei Einsatzarten empfohlen.

[0031] Wenn es sich um eine nicht-flüchtige Verbindung handelt (d.h., die bei Temperaturen um 400°C großteils fest und/oder flüssig bleibt), wird sie vorteilhaft vor der Karbonisierung eingesetzt; wobei die Zellulosefasermaterialien zuvor damit imprägniert werden; wobei die Imprägnierung Dank des Einsatzes zumindest eines, im Allgemeinen eines Lösungsmittels, und/oder zumindest eines, im Allgemeinen eines filmbildenden Mittels, ermöglicht, im Allgemeinen sogar verbessert wird,...

[0032] Um die Zellulosefasermaterialien vor ihrer Karbonisierung zu imprägnieren, werden solche nicht-flüchtigen organischen Siliziumverbindungen (eine solche organische Siliziumverbindung oder zumindest zwei solche organischen Siliziumverbindungen) daher im Allgemeinen in Lösung in einem Lösungsmittel eingesetzt; Lösungsmittel, wie Perchloräthylen, das man vor der Karbonisierung leicht entfernt. Um eine gute Auflösung der Verbindungen in dem Lösungsmittel und insbesondere einen homogenen Film auf der Oberfläche der imprägnierten Zellulosefasermaterialien zu erzielen, wird besonders empfohlen, in der Lösung (zumindest) ein filmbildendes Mittel vorzusehen. Ein solches filmbildendes Mittel wird vorteilhaft unter den Silikonölen mit zweckmäßiger Viskosität ausgewählt (wobei die Viskosität im Allgemeinen zwischen 500 und 10 000 mPa.s beträgt, vorteilhaft zwischen 500 und 5000 mPa.s beträgt). Solche Öle können insbesondere der einen oder der anderen der folgenden Formeln entsprechen: $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O})_n$ oder $(\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-Si}(\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{-O})_n$.

[0033] Solche Öle depolymerisieren um 400°C und spielen a priori keine Rolle bei der chemischen Verstärkung der Oberfläche der Fasern. Sie verhindern jedoch die Verbrückung von Filamenten durch die Pyrolyseprodukte der Zellulose (Teere). Eine Verbrückung, die eine Schwächung der Fäden mit sich bringen könnte.

[0034] Indessen haben die Erfinder bemerkt, dass der Einsatz eines Silikonöls, das reaktive-OH-Funktionen aufweist, es gestattet, mittels Reaktion mit den OH-Funktionen der vorhandenen organischen Siliziumverbindung(en) den Film der Verbindungen an der Oberfläche des Zellulosesubstrats bei einer erhöhten Temperatur zu stabilisieren.

[0035] So wird für eine gute Imprägnierung der zu karbonisierenden Materialien empfohlen, die nicht-flüchtigen organischen Siliziumverbindungen vermischt mit einem filmbildenden Mittel (vorteilhaft ausgewählt aus den nicht-reaktiven und reaktiven Silikonölen) in Lösung in einem Lösungsmittel einzu-

setzen.

[0036] Ein solches filmbildendes Mittel wird im Allgemeinen mit 10 bis 50 Gew.-% in Bezug auf das Gewicht der nicht-flüchtigen organischen Siliziumverbindung (N) eingesetzt.

[0037] Wenn die eingesetzte(n) organische(n) Siliziumverbindung(en) flüchtig ist (sind) (d.h., wenn sie quantitativ weit unterhalb von 400°C destilliert (destillieren)), kann nicht in Betracht gezogen werden, das zu karbonisierende Substrat damit zu imprägnieren. In diesem Fall werden die Zellulosefasermaterialien in Anwesenheit deren Dampfes karbonisiert. Tatsächlich wird die Karbonisierung zumindest teilweise, vorteilhaft zumindest in den ersten Schritten, in Anwesenheit einer solchen (von solchen) organischen Siliziumverbindung(en) durchgeführt.

[0038] Die Verbindung(en) wird (werden) im Allgemeinen in einem inerten Gas eingesetzt.

[0039] Es kann an dieser Stelle außerdem ganz allgemein darauf hingewiesen werden, dass die erfindungsgemäß ausgewählten organischen Siliziumverbindungen selbstverständlich in einer wirksamen Menge, im Allgemeinen von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-% in Bezug auf das Gewicht der Zellulosematerialien eingesetzt werden. Es ist angemessen, genügend hinzuzufügen, um den erwarteten Effekt zu beobachten, jedoch nicht zu viel, weil man dann einen ungelegenen Klebeffekt beobachten kann. Der Fachmann ist in der Lage, die zu verwendende Menge der organischen Siliziumverbindungen zu optimieren, deren Verwendung im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens empfohlen wird.

[0040] Die Erfinder haben auch bemerkt, dass die günstige Auswirkung der organischen Siliziumverbindungen durch gemeinsame Verwendung mit einem Mineralzusatz noch verstärkt werden kann.

[0041] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Zellulosefasermaterialien daher vor ihrer Karbonisierung auch mit zumindest einem Mineralzusatz imprägniert, der eine Lewis-Base oder -Säure ist.

[0042] Der Mineralzusatz kann insbesondere aus den Ammonium-, Natrium-, Harnstoffhalogeniden, -sulfaten und -phosphaten und deren Gemischen ausgewählt werden.

[0043] Er besteht vorteilhaft aus Ammoniumchlorid (NH_4Cl) oder Diammoniumphosphat $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$.

[0044] So können zwei aufeinanderfolgende Imprägnierungen des zu karbonisierenden Zellulosefasermaterials durchgeführt werden (die eine mit einer nicht-flüchtigen organischen Siliziumverbindung, die

andere mit einem Mineralzusatz, in beliebiger Reihenfolge), oder eine Imprägnierung (Imprägnierung mit dem Mineralzusatz), vor der Karbonisierung in Anwesenheit einer flüchtigen organischen Siliziumverbindung... Diese Varianten sind nicht beschränkend ...

[0045] Gemäß einer weiteren bevorzugten Variante der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird an Stelle einer vorherigen Imprägnierung mit einem Mineralzusatz die Karbonisierung in einer Atmosphäre initiiert, die Hydrogenchlorid (gasförmiges HCl) beinhaltet. Die Atmosphäre beinhaltet im Allgemeinen Hydrogenchlorid, das in Luft oder Stickstoff verdünnt ist. Man spricht von einer Initiierung der Karbonisierung, wo es allgemein um die erste Stufe der thermischen Behandlung geht (kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeführt, siehe weiter unten), nach deren Abschluss das Zellulosefasermaterial karbonisiert erhalten wird. Die erste Stufe wird im Allgemeinen zwischen 100 und 250°C durchgeführt. Sie kann genauer als Relaxationsstufe bezeichnet werden – der Dehydrierung vor der eigentlichen Karbonisierung.

[0046] Mit dem Einsatz eines solchen Mineralzusatzes ist es möglich, sehr interessante Ergebnisse zu erzielen, insbesondere erhöhte Festigkeiten der Karbonfasern, und dies bei einem Karbonisierungsgrad (von 25 bis 30 %), der in Bezug auf den ohne das Additiv erzielten (von 15 bis 20 %) verbessert ist.

[0047] Wie bereits angezeigt, werden die erfindungsgemäßen Additive vorteilhaft sowohl in diskontinuierlich durchgeführten Karbonisierungsverfahren, als auch in kontinuierlich durchgeführten Karbonisierungsverfahren verwendet. Man hat gesehen, dass sie die Durchführung bestimmter kontinuierlicher Karbonisierungen ermöglichen (Karbonisierungen, die nach dem Stand der Technik nur diskontinuierlich durchgeführt werden konnten).

[0048] Nach einer bevorzugten Ausführungsart wird das erfindungsgemäße Verfahren daher kontinuierlich durchgeführt.

[0049] Es wird schließlich daran erinnert, dass das erfindungsgemäße Verfahren – Karbonisierung von Zellulosefasermaterialien in Anwesenheit von bestimmten organischen Siliziumverbindungen – besonders interessant ist, weil es ermöglicht, jeden verschiedenförmig konditionierten Zellulosestoff effektiv diskontinuierlich oder kontinuierlich zu karbonisieren.

[0050] Das Zellulosefasermaterial kann sich insbesondere in Form von Fäden oder textilen Flächegebilden (Gewebe, Gestricke bzw. Gewirke, Filze, Ungewebte, Unidirektionalgelege, Unidirektionalbändern ...) darbieten.

[0051] Das Zellulosefasermaterial kann insbesondere aus jeder Art Rayon oder Fibran bestehen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist diesbezüglich besonders interessant: durchgeführt mit auf dem Markt erhältlichen, weit verbreiteten Produkten führt es zu Karbonfasermaterialien von hoher Qualität. Nach dem Stand der Technik konnten solche Materialien von großer Qualität nur ausgehend von sehr bestimmten Zellulosefasermaterialtypen erhalten werden.

[0052] Es wird demzufolge die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens – die Verwendung der oben beschriebenen organischen Siliziumverbindungen – bei der Karbonisierung derartiger, auf dem Markt erhältlicher, weit verbreiteter Zellulosesubstrate, wie der Rayone, die heutzutage zum Verstärken von pneumatischen Reifen bestimmt sind, empfohlen.

[0053] Selbstverständlich ist der Anwendungsbe-
reich des Verfahrens nicht auf die Karbonisierung dieser Substrate beschränkt....

[0054] Man erbi-
tet sich nun an, die Erfindung anhand der nachfolgenden Beispiele zu erläutern.

Beispiel 1

[0055] Ein Zellulosefaden hoher Zähfestigkeit, 3680 dtex (Typ Super 3), mit einer Festigkeit von 50 cN/tex (Durchmesser der Filamente 12,7 µm), wird mittels Perchlorethylen gewaschen und mit 3 Gew.-% einer Mischung eines MQ-Harzes und eines reaktiven Silikonöls, das von der Firma Rhodia Silicones (unter dem Bezugszeichen RHODORSIL RTV 121) vertrieben wird, nicht katalysiert imprägniert.

[0056] Die Imprägnierung wird mittels Eintauchen des Fadens in eine 3,5 Gew.-%ige Lösung der Mischung in Perchlorethylen ausgeführt. Nach Entfernen des Perchlorethylens wird der Faden bei freier Schrumpfung (0,0049 N; 0,5 gf) gemäß dem folgenden thermischen Profil pyrolysiert:

- 90 Minuten bei 170°C unter Luft;
- sukzessive 5 Minuten bei jeder dieser Temperaturen: 230°C, 285°C, 315°C, 330°C, 400°C, 485°, 555°C und 655°C, unter Stickstoff;
- 2,5 Minuten bei 1200°C unter Stickstoff.

[0057] Diese im Rahmen des Ausführungsbeispiels diskontinuierlich durchgeführte Pyrolyse kann selbstverständlich kontinuierlich durchgeführt werden.

[0058] Die aus dem karbonisierten Faden entnommenen Karbonfilamente haben eine Bruchfestigkeit von 1125 MPa und ein Modul von 40 GPa bei einem Durchmesser von 5,8 µm. Die Karbonisierungsschrumpfung beträgt 40 % in Abhängigkeit von der

Achse der Fasern.

[0059] Der Karbonisierungsgrad beträgt 16 %.

Beispiel 2

[0060] Ein Zellulosefaden, der zu demjenigen des Beispiels 1 identisch ist, wird nach Waschen mit Perchlorethylen mit 2 Gew.-% einer Mischung aus 40 (Gew.-%) MQ-Harz (25 % M-Einheiten: -O-Si(CH₃)₃, 25 % Q₃-Einheiten: SiO₃-ON und 50 % Q₄-Einheiten: SiO₄) mit einem Zahlenmittelwert der Molekularmasse Mn = 4700, einem -OH-Gehalt von 1,7 mmol/g gelöst in 60 (Gew.-%) eines nicht-reaktiven Polymethylsiloxanöls mit einem Zahlenmittelwert der Molekularmasse Mn = 25 000.

[0061] Die Imprägnierung wird mittels Hindurchführen des Fadens durch eine 2,5 Gew.-%ige Lösung des Gemisches aus MQ-Harz und nicht-reaktivem Siloxanöl in Perchlorethylen ausgeführt. Nach Entfernen des Perchlorethylens wird der Faden unter einer Spannung von 0,53 N (54 gf) gemäß dem in dem Beispiel 1 beschriebenen thermischen Profil pyrolysiert.

[0062] Die aus dem Faden entnommenen Karbonfilamente haben eine Festigkeit von 1800 MPa und ein Modul von 66 GPa bei einem Durchmesser von 4,4 µm. Die Verlängerung während der Karbonisierung beträgt 7,1 %.

[0063] Der Karbonisierungsgrad beträgt 16,1 %.

Beispiel 3

[0064] Ein Zellulosefaden mit Mesophase (mit einer Bruchfestigkeit von 100 cN/tex), hergestellt gemäß der Lehre der Patentanmeldung EP-A-O 179 822 (Michelin), von 1900 dtx (mittlerer Durchmesser der Filamente 12,5 µm) wird gewaschen, mit dem organischen Siliziumzusatz wie in dem Beispiel 2 imprägniert, und unter einer Spannung von 0,39 N (40 gf) gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen thermischen Profil pyrolysiert.

[0065] Die aus dem Faden entnommenen Karbonfilamente weisen eine Festigkeit von 1800 MPa und ein Modul von 100 GPa auf. Der Durchmesser beträgt 3,8 µm und die Verlängerung während der Karbonisierung beträgt 52 %.

[0066] Der Karbonisierungsgrad beträgt 17,3 %.

Beispiel 4

[0067] Ein Zellulosefaden, der zu demjenigen des Beispiels 1 identisch ist, wird nach Waschen mit Perchlorethylen unmittelbar gemäß dem in dem Beispiel 1 beschriebenen thermischen Profil pyrolysiert, jedoch mit dem Unterschied, dass bis zu 485°C die Py-

rolyse unter mit Tetraethylorthosilikatdampf angereichertem Stickstoff durchgeführt wird, wobei das Tetraethylorthosilikat in einem Schmelztiegel aus Silizium enthalten ist und andauernd bei einer Temperatur gehalten wird, die der Hälfte derjenigen der Fasern entspricht; dies, bis die Temperatur der Fasern 485°C erreicht, die Temperatur, bei der man das Tetraethylorthosilikat entfernt. Das verwendete Tetraethylorthosilikat ist das von der Firma BAYER unter der Bezeichnung TES 40 vertriebene.

[0068] Die aus dem Faden entnommenen Karbonfilamente haben eine Festigkeit von 930 MPa und ein Modul von 38 GPa bei einem Durchmesser von 5,5 µm. Die Karbonisierungsschrumpfung beträgt in Abhängigkeit von der Achse der Fasern 38 %.

[0069] Der Karbonisierungsgrad beträgt 14,5 %.

Beispiel 5

[0070] Ein Zellulosefaden, der zu demjenigen des Beispiels 1 identisch ist, wird gewaschen und anschließend mit dem organischen Siliziumzusatz imprägniert, wie in dem Beispiel 1. Er wird im Anschluss auch mit 8 Gew.-% NH_4Cl mittels Hindurchführen durch eine wässrige 13 Gew.-%-ige NH_4Cl -Lösung imprägniert.

[0071] Der Faden wird 30 Minuten bei 100°C getrocknet und der NH_4Cl -Überschuss wird mittels einige Sekunden Spülen mit destilliertem Wasser entfernt.

[0072] Der Faden wird eine Stunde lang bei 100°C getrocknet und erfährt eine Pyrolyse bis zu 1 200°C, wie in dem Beispiel 1.

[0073] Die Bruchfestigkeit der aus dem karbonisierten Faden entnommenen Karbonfilamente beträgt 1200 MPa und ihr Modul beträgt 45 GPa bei einem Durchmesser von 8,3 µm. Die Karbonisierungsschrumpfung beträgt 32,3 %.

[0074] Der Karbonisierungsgrad beträgt 30 %.

Beispiel 6

[0075] Ein Zellulosefaden, der zu demjenigen des Beispiels 1 identisch ist, wird gewaschen und mit dem organischen Siliziumzusatz imprägniert wie in dem Beispiel 1. Er wird im Anschluss gemäß dem thermischen Profil des Beispiels 1 pyrolysiert, wobei die Stufe 90 Minuten bei 170°C unter Luft durch eine Stufe 90 Minuten bei 170°C unter einem Gemisch HCl/N_2 (1 : 1) ersetzt wird.

[0076] Die Bruchfestigkeit der aus dem karbonisierten Faden entnommenen Karbonfilamente beträgt 1350 MPa, ihr Modul 50 GPa, ihr Durchmesser 8,6

µm. Die Karbonisierungsschrumpfung beträgt 31,5 %.

[0077] Der Karbonisierungsgrad beträgt 27 %.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

[0078] Ein Zellulosefaden, der zu demjenigen des Beispiels 1 identisch ist, wird mit Perchlorethylen gewaschen und anschließend ohne Imprägnierung mit Polysiloxanzusatz gemäß dem in dem Beispiel 1 beschriebenen thermischen Profil pyrolysiert.

[0079] Die Bruchfestigkeit der aus den erhaltenen Fäden entnommenen Karbonfilamente beträgt lediglich 660 MPa, ihr Modul beträgt 38 GPa. Der Durchmesser der Filamente beträgt 5,8 µm.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Karbonfasermaterialien mittels kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Karbonisierens von Zellulosefasermaterialien in Gegenwart von zumindest einer organischen Siliziumverbindung, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Siliziumverbindung ausgewählt ist aus der Familie der vernetzten, zyklischen oder verzweigten Oligomere und Harze, die einen Zahlenmittelwert der Molekularmasse zwischen 500 und 10 000 aufweisen und die aus Einheiten der Formel SiO_4 (Q_4 -Einheiten genannt) und Einheiten der Formel $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ ausgebildet sind, worin: x , y und z ganze Zahlen sind, so dass

$$x + y + z = 4 \text{ und } 1 \leq x \leq 3 \quad 0 \leq y \leq 3 \quad 0 \leq z \leq 3;$$

– R Wasserstoff oder ein lineares oder verzweigtes Alkylradikal wiedergibt, das 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, wobei innerhalb einer selben Einheit unterschiedliche R vorkommen können, wenn $y \geq 2$;

– R' unabhängig von R Wasserstoff oder ein lineares oder verzweigtes Alkylradikal wiedergibt, das 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, wobei innerhalb einer selben Einheit unterschiedliche R' vorkommen können, wenn $z \geq 2$;

wobei:

– für die Oligomere, die einen Zahlenmittelwert der Molekularmasse von weniger als 1 000 aufweisen, in der Formel $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ $z \neq 0$ ist; und

– für die Harze, die einen Zahlenmittelwert der Molekularmasse von mehr als 2 000 aufweisen, in der Formel $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ $y \neq 0$ ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Siliziumverbindung ein Siloxanharz ist, das aus Einheiten der Formel SiO_4 (Q_4 -Einheiten genannt), Einheiten der Formel $\text{SiO}_3\text{-OH}$ (Q_3 -Einheiten genannt), und Einheiten der Formel O-Si-R_3 (M-Einheiten genannt) ausgebildet ist, das vorteilhaft aus n_1 Q_4 -Einheiten, n_2 Q_3 -Einheiten, und n_3 M-Einheiten ausgebildet ist, wobei $2 \leq n_1 \leq 70$, $3 \leq n_2 \leq 50$ und $3 \leq n_3 \leq 50$, und einen Zahlen-

mittelwert der Molekularmasse aufweist, der zwischen 2500 und 5000 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Siliziumverbindung ausgewählt ist aus den Oligomeren eines partiell hydrolysierten organischen Silikats, vorteilhaft ausgewählt aus den Oligomeren eines partiell hydrolysierten Alkylsilikats, und vorzugsweise ausgewählt aus den partiell hydrolysierten Oligomeren des Ethylsilikats.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Siliziumverbindung nicht flüchtig ist und dass die Zellulosefasermaterialien vor dem Karbonisieren mit der organischen Siliziumverbindung imprägniert wurden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass zum Durchführen der Imprägnierung der Materialien mittels der Verbindung diese als Gemisch mit einem filmbildenden Mittel, das vorteilhaft unter den reaktiven oder nicht reaktiven Silikonölen ausgewählt ist, in Lösung in einem Lösungsmittel einwirkt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Siliziumverbindung als Gemisch mit einem Silikonöl einwirkt, dessen Viskosität zwischen 500 und 5000 mPa.s beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Siliziumverbindung flüchtig ist und dass die Zellulosefasermaterialien in Gegenwart von deren Dampf karbonisiert werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zellulosefasermaterialien vor dem Karbonisieren mit zumindest einem Mineralzusatz imprägniert werden, der eine Lewis-Base oder -Säure ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Mineralzusatz ausgewählt ist aus den Ammonium-, Natrium-, Harnstoffhalogeniden, -sulfaten und -phosphaten und deren Gemischen, und vorteilhaft aus Ammoniumchlorid (NH_4Cl) oder Diammoniumphosphat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) besteht.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Karbonisieren der Zellulosefasermaterialien in einer Atmosphäre initiiert wird, die Chlorwasserstoff enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Karbonisieren kontinuierlich durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Karbonisieren

diskontinuierlich durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zellulosefasermaterialien aus Fäden oder aus Textil-Flächengebilden des Typs Gewebe, Gestricke bzw. Gewirke, Filze, Ungewebte, Unidirektionalgelege oder Unidirektionalbänder bestehen.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Zellulosefasermaterialien zum Verstärken von pneumatischen Reifen geeignete Rayone sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen