



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① **CH 677 499 A5**

⑤ Int. Cl.⁵: **D 01 F C 08 J** **6/62 5/06**

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 4371/88

⑦ Inhaber:
Rhône-Poulenc Viscosuisse SA, Emmenbrücke

㉑ Anmeldungsdatum: 24.11.1988

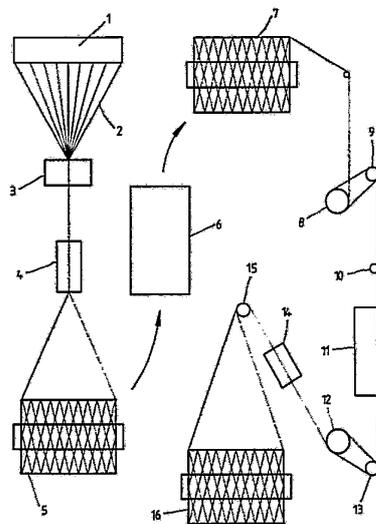
㉒ Patent erteilt: 31.05.1991

㉓ Patentschrift veröffentlicht: 31.05.1991

⑦ Erfinder:
Reinthal, Peter, Dr., Emmenbrücke
Müller, Armin, Dr., Emmenbrücke

⑤ Verfahren zur Herstellung eines präadhärisierten Polyesterfilaments und Reifenkord aus diesem Polyesterfilament.

⑤ In einem Verfahren zur Herstellung eines präadhärisierten Polyesterfilaments wird auf ein schmelzgesponnenes Polyesterfilament (POY) mit einem Kochschumpf < 20 % ein Präadhärisierungsmittel aufgetragen und das POY auf der Spule bei 50 - 90 °C mehrere Tage ausgereift und anschliessend einstufig verstreckt. Ein Reifenkord aus dem Polyesterfilament mit einer Festigkeit von 60 - 70 cN/tex und einem getemperten Thermoschumpf bei 190 °C < 3.5 % (TST 190) weist eine Dimensionsstabilität > 24000 cN²/tex² eine Gummihaftung von 18 - 25 daN und eine Appearance Note von 2.5 - 4.0 auf.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines präadhärisierten Polyesterfilament mit Hafteigenschaften an Gummi sowie den Reifenkord aus präadhärisiertem Polyesterfilament.

5 Die Präadhärisierung zur Herstellung von schrumpfarmlen Polyesterfäden, welche auch für technische Zwecke hochfest und dehnungsarm sind, sind bekannt. So wird in der WO 8 403 707 ein Verfahren beschrieben, bei welchem die Hafteigenschaften an Gummi durch den Auftrag eines Polyepoxids und eines tertiären Amins als Katalysator auf Polyesterfilament nach der Verstreckung aufgetragen wird. Dabei ist die Menge des zugegebenen Katalysators von grosser Bedeutung.

10 Ein kombiniertes Verfahren zur gleichzeitigen Wärmebehandlung und Verstreckung von unverstreckten oder vollständig verstreckten Garnen ist aus der DE-A 2 056 707 bekannt. Diese Art der Behandlung ist bei Spinnengeschwindigkeiten unter 1000 m/min möglich. Bei höheren Spinnengeschwindigkeiten wie sie im POY-Bereich zur Anwendung gelangen, verschmutzen nach der Applikation eines Präadhärisierungsmittels die Steck- und Spulaggregate so rasch, dass eine wirtschaftliche Arbeitsweise verunmöglicht wird.

15 Die bekannten Verfahren lösen die Probleme eines Reifenkords nur teilweise, d.h., die Hafteigenschaften der Polyesterfilamente an Gummi werden zwar verbessert, aber ein daraus hergestellter Kord ist nicht a priori dimensionsstabil.

20 Die Herstellung eines dimensionsstabilen PET-Kords setzt dieerspinnung eines vororientierten, teilverstreckten Fadens (POY) voraus. Dies kann durch Anheben der Spinnengeschwindigkeit erreicht werden. Zwar wurden Wege vorgeschlagen, die Spinnengeschwindigkeit dadurch niedrig zu halten, dass der Filamenttiter verringert wird, doch steigt damit die Zahl der in einem Multifilament vereinten Einzelfilamente stark an, so dass vermehrt Fibrillenbrüche beim Verstrecken auftreten können. Hält man hingegen den Filamenttiter zwischen 4.4 bis 6 dtex/Filament, so kann eine ausreichende Dimensionsstabilität am Kord nur erzielt werden, wenn das POY bei hohen Geschwindigkeiten (> 2500 m/min) gesponnen wird.

25 Obwohl das Reststreckverhältnis mit zunehmender Spinnengeschwindigkeit sinkt, steigen die Umfangsgeschwindigkeiten der Streckrollen und der Aufspulaggregate bei diesem Prozess stetig an. Damit sind dem Spinnstreckprozess sowohl technische beispielsweise geschwindigkeitsbedingte, als auch ökonomische verschleissbedingte Grenzen gesetzt.

30 Die Verstreckung in einem zweiten, von der Spinnung des POY separierten, langsameren Verfahrensschritt ist daher eine sehr gute Alternative zur Herstellung dimensionsstabiler PET-Korde. Der Auftrag der die Adhäsion verbessernden Substanzen erst bei der Aufspulung des verstreckten Garns muss aber dann mit einer Vielzahl von Auftragsorganen erfolgen, was die Anlage aufwendig und unwirtschaftlich macht.

35 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu schaffen, welches es ermöglicht ein Polyesterfilamentgarn mit verbesserter Gummihaftung für einen Reifenkord wirtschaftlich herzustellen, der auch eine ausgezeichnete Dimensionsstabilität aufweist.

40 Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass 0.05 bis 0.20 Gew.-%, des Präadhärisierungsmittels bezogen auf das Polyesterfilament, in einer ersten Verfahrensstufe auf ein mit wenigstens 3200 m/min gesponnenes Polyesterfilament (POY) aufgetragen werden, das POY in einer zweiten Verfahrensstufe heissluftbehandelt und in einer dritten Verfahrensstufe abgespult, einstufig verstreckt und anschliessend aufgewickelt wird.

45 Das Auftragen des Präadhärisierungsmittels auf einen teilverstreckten Faden hat den Vorteil, dass nur wenige Auftragsorgane nötig sind und das Präadhärisierungsmittel tiefer in die Fadenmatrix eindringt, was die Adhäsionswirkung verbessert.

50 Diese Verfahrensweise allein löst jedoch noch nicht die Verschmutzung der vom frisch präadherisierten Faden in den Folgeoperationen bestrichenen Kontaktflächen. Überraschend wurde gefunden, dass eine vor dem Verstrecken durchgeführte Heissluftbehandlung des POY die Verschmutzung der beim Verstrecken bestrichenen Kontaktflächen (Rollen, Heizer) verhindert. Die Heissluftbehandlung wird bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C, mit Rücksicht auf die Behandlungsdauer bevorzugt zwischen 60 und 90°C durchgeführt. Bei diesen Temperaturen ist das Schrumpfen des POY unvermeidlich.

55 Es wurde gefunden, dass dies ohne Nachteile für die Weiterverarbeitung möglich ist, wenn ein POY vorgelegt wird, welches einen Kochschrumpf von weniger als 20%, bevorzugt 8–18%, insbesondere 10–15% aufweist und aus einer Polyesterschmelze (> 85% Polyethylenterephthalat) bei Abzugsgeschwindigkeiten von 3400–4000 m/min, insbesondere 3500 m/min gesponnen wurde.

Aufgrund der am unverstreckten Filament vorliegenden Doppelbrechung und des Kochschrumpfes kann dieses als teilkristallines POY betrachtet werden. Im Gegensatz zu anderen POY lässt sich dieses Dank des tiefen Kochschrumpfes einer Heissluftbehandlung unterziehen ohne die guten Eigenschaften zu verlieren.

60 Die Heissluftbehandlung des teilverstreckten präadhärisierten Polyesterfilaments erfolgt zweckmässig auf der POY-Spule bei 50–90°C, insbesondere bei 60–80°C, bevorzugt bei 70°C während 3 bis 5 Tagen. Eine längere Behandlungsdauer ist zwar möglich, aber unwirtschaftlich.

65 Ist der Kochschrumpf zu hoch, so entstehen bei der Heissluftbehandlung zu hohe Schrumpfkraften, was eine starke Deformierung der Wickel und der Hülsen zur Folge hat. Deformierte Wickel lassen sich nicht mehr gut abarbeiten.

Überraschend ist auch, dass aus einem derart hoch orientierten POY nicht nur ein hervorragend dimensionsstabiler Kord hergestellt werden kann, sondern auch, dass dieses POY auf sehr einfache Weise verstreckt werden kann: es genügt eine einzige Streckzone, bestehend aus einem kalten Lieferwerk, einer Streckpunktfixierung, z.B. einem Streckstift, einer zur Einbringung der Wärme geeigneten Heizung, z.B. eine heisse Platte, einem kalten Streckwerk und einer Aufspulvorrichtung.

Ist der Kochschrumpf zu hoch, ist diese Art Verstreckung mit Schwierigkeiten verbunden. Ist der Kochschrumpf zu niedrig, so steigt zwar die Dimensionsstabilität leicht an, das Verfahren wird aber zunehmend unökonomisch, weil das Streckverhältnis und damit die Maschinenleistung unverhältnismässig rascher sinken als der Kochschrumpf.

Das resultierende präadhärisierte Polyesterfilamentgarn weist gleichzeitig folgende Eigenschaften auf:

Festigkeit	60–70 cN/tex
Thermoschrumpf nach Tempern bei 235°C, gemessen bei 190°C (= TST)	< 3.5%
Dimensionsstabilität DS von	> 24 000 cN ² /tex ²

Beim TST wird eine konditionierte Fadenprobe unter einer Last von 0.4 cN/dtex während 1 Minute einer Temperatur von 235°C ausgesetzt. Anschliessend reduziert man die Belastung auf 0.01 cN/dtex und lässt die Probe auf Zimmertemperatur abkühlen. Schliesslich heizt man die selbe Probe unter Beibehaltung der Belastung mit einem Temperaturgradienten von 20 K/min auf und misst die Restschrumpfung bei 190°C.

Die DS dient als Mass eines Multifilaments für voraussichtliche Dimensionsstabilität des imprägnierten Kords. Je höher die DS desto dimensionsstabiler wird der imprägnierte Kord ausfallen.

$$DS = \frac{\text{Festigkeit} \cdot \text{Spez. Anfangsmodul}}{TST}$$

Das präadhärisierte Polyesterfilamentgarn dient als Zwischenprodukt zur Herstellung von Reifenkord, welcher nach der Präparation aus einem vulkanisierten fertigen Reifen folgende Merkmale aufweist:

eine Gummihaftung (Pull) von 18 daN bis 25 daN eine Appearance Note von 2.5 bis 4.0 zudem ist die Reisskraft des imprägnierten Kords grösser oder mindestens gleich gross wie diejenige des nicht imprägnierten Rohkords.

Das Verfahren soll schematisch anhand einer Zeichnung näher beschrieben werden.

In der Zeichnung ist mit Ziffer 1 ein Spinnblock dargestellt. Filamente 2 einer Fadenschar werden in bekannter Weise zusammengefasst und mit einer Spinnpräparation 3 versehen. Der durch die Aufwicklung des Filaments 2 mittels einer Spule 5 beispielsweise bei 3500 m/min entstehende Faden ist teilverstreckt und wird als partiell orientiertes Polyesterfilamentgarn (POY) bezeichnet. Auf diesen teilverstreckten mit einer Geschwindigkeit von 3500 m/min abgezogenen Faden wird eine Präadhärisierung 4 aufgetragen. Die resultierende POY-Spule 5 wird in einer Reifekammer 6 bei etwa 70°C mehrere Tage lang heissluftbehandelt. Es resultiert eine Spule 7 mit ausgereiftem POY. Von der Spule 7 wird der gereifte POY-Faden mittels einer Einzugsrolle 8 mit Abstandsrolle 9, einem Streckstift 10, einem Bügeleisen 11, einer Abzugsrolle 12 und einer weiteren Abstandsrolle 13 geführt. Die mit einem nicht gezeigten Motor angetriebene Abzugsrolle 12 zieht den Faden mit einer Geschwindigkeit von mindestens 200 m/min über den Streckstift 10 und das auf etwa 240°C beheizte Bügeleisen ab. Diese Geschwindigkeit ist 1.7- bis 2.2mal grösser als die Einlaufgeschwindigkeit (= Geschwindigkeit Rolle 8).

Das verstreckte Polyesterfilamentgarn kann noch über eine Verwirbelungseinrichtung 14 verwirbelt, über eine Umlenkrolle 15 umgelenkt und auf eine Spule 16 aufgewickelt werden.

Beispiele 1–2

PET-Granulat, bestehend aus Ethylenterephthalat-Einheiten als Hauptkomponente, mit einer intrinsischen Viskosität (IV) von 0.65 (bestimmt als Lösung in Phenol/Tetrachlorethan) wurde im festen Zustand auf eine IV von 1.0 nachkondensiert. Das Granulat wurde in einem Extruder bei 290°C aufgeschmolzen und in üblicher Weise mittels Zahnradpumpen dosiert und bei etwa 310°C durch eine Spinn Düse mit einer Vielzahl von Kapillarbohrungen gepresst. Der Durchmesser der Kapillaren betrug 0.4 mm, deren Länge 1.6 mm. Das sich ergebende Filamentbündel wurde zunächst in einem rohrförmigen Nacherhitzer konditioniert und anschliessend in gewohnter Weise mit Luft gekühlt, mit einer Spinnpräparation beaufschlagt, konvergiert und bei einer Geschwindigkeit zwischen 3200 m/min und 3800 m/min aufgewickelt. Die ge-

naue Geschwindigkeit kann entsprechend der verwendeten Apparatur, der Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit, Durchsatz und Spinnliter variieren.

Die Wickel wurden einer Heissluftbehandlung bei 70°C während 3 Tagen unterworfen. Anschliessend wurden die Multifilamente nach dem erfindungsgemässen Verfahren einstufig verstreckt und zu einem Rohkord (1100 Z492) x2 S492 bzw. (1440 Z394) x2 S394 verzwirrt und in der Folge einbadig imprägniert.

Die Imprägnierung erfolgte auf einer Kleinimprägniermaschine (Computreater der Firma LITZLER) nach folgendem Schema:

10	Rohkord	→	DIP	→	Trockenofen	→	Streckofen	→	Relaxierofen	→	Imprägn. Kord
					K ₁ , T ₁ , t ₁		K ₂ , T ₂ , t ₂		K ₃ , T ₃ , t ₃		
15	K steht für Fadenzugkraft T für Temperatur und t für Verweilzeit DIP: 16% Resorcinol-Formaldehyd-Latex										

20 Dabei wurden die nachstehenden Bedingungen eingehalten:

	Beispiel Nr.		1	2
25	Fadenzugkraft	[cN]		
	K ₁		300	300
	K ₂		1200	1600
	K ₃		400	520
30	Temperaturen	[°C]		
	T ₁		160	160
	T ₂		240	240
	T ₃		220	220
35	Verweilzeit	[s]		
	t ₁		45	45
	t ₂		45	45
	t ₃		63	63

40 Bei diesen Imprägnierbedingungen wurde der Kord bei 240°C unter einer Spannung von 0.45–0.5 cN/dtex nachverstreckt und gegen eine Spannung von 0.1 cN/dtex bei 220°C relaxiert.

45

50

55

60

65

CH 677 499 A5

Eigenschaftstabelle zu den Beispielen 1–2

Beispiel Nr.		1	2
	POY		
5	Spinneschw. [m/min]	3500	3500
	Kochschrumpf [%]	8.2	17.3
	Doppelbrechung	0.089	0.068
10	Faden verstreckt		
	Titer [dtex]	1100	1440
	Viskosität [dl/g]	0.90	0.92
	Reisskraft [N]	75.7	99.7
15	Festigkeit [cN/tex]	67.5	69.3
	Bruchdehnung [%]	11.2	10.4
	TST bei 190°C [%]	3.1	3.3
	DS [cN ² /tex ²]	25 890	27 120
20	Doppelbrechung	0.182	0.193
	Rohkord		
	Zwirn [U/min]	Z/S	492/492
	Titer [dtex]	2532	3288
25	Reisskraft [N]	137.0	177.6
	Bruchdehnung [%]	17.2	16.7
	Impr. Kord		
30	Titer [dtex]	2656	3472
	Reisskraft [N]	141.8	183.3
	Behandlungsgew. [%]	2.3	3.1
	Festigkeit [cN/tex]	52.7	53.3
35	Bruchdehnung [%]	15.4	16.2
	Bezugs-Dehnung* [%]	4.8	4.5
	TS bei 160°C [%]	1.3	1.8
	Summe (Bez. Dehn. + TS160) [%]	6.1	6.3
40	In Gummi-Tests		
	Strip Pull [daN]	20.5	25.0
	Appearance	3.25	3.5
45	* je nach Titer 44-N- (1100) bzw. 57N-Dehnung (1440)		

Ein derart hergestelltes Filament weist nicht nur eine hohe Dimensionsstabilität von mehr als 24 000 cN²/tex² auf, sondern hat als Kord zudem vorzügliche Hafteigenschaften im Gummi. Üblicherweise stellt man beim Imprägnierprozess einen Reisskraftverlust des Kords im Vergleich zum Rohkord fest. Der verfahrensgemäss aus dem präadhärisierten Filament hergestellte Kord zeigt nicht nur keinen derartigen Verlust sondern sogar einen Behandlungsgewinn von mehr als 2%.

Er ist besonders zur Herstellung von Automobil- und Flugzeugreifen sowie zu Blachen, Schläuchen, Förderbändern und Keilriemen geeignet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines präadhärisierten Polyesterfilament mit Hafteigenschaften an Gummi, dadurch gekennzeichnet, dass 0.05 bis 0.20 Gew.-% des Präadhärisierungsmittels bezogen auf das Polyesterfilament in einer ersten Verfahrensstufe auf ein mit wenigstens 3200 m/min gesponnenes Polyesterfilament (POY) aufgetragen werden, das POY in einer zweiten Verfahrensstufe heissluftbehandelt und in einer dritten Verfahrensstufe abgespült, einstufig verstreckt und anschliessend aufgewickelt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das gesponnene POY einen Kochschrumpf 20% aufweist.

CH 677 499 A5

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Heissluftbehandlung an der POY-Spule bei 50–90°C erfolgt.

5 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstreckung einstufig mittels eines kalten Lieferwerkes, einem Streckstift, einem Heizer und einem kalten Streckwerk durchgeführt wird.

10 5. Präadhärisiertes Polyesterfilament hergestellt nach dem Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine Festigkeit (Ft) von 60 bis 70 cN/tex und einen Thermoschrumpf (=TST) bei 190°C von 3.5%, bezogen auf die Länge des ungeschrumpften Garns nach dem Tempern unter Last von 0.4 cN/dtex bei 235°C während 60 Sekunden und Messen unter einer Spannung von 0.01 cN/tex mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/min.

15 6. Reifenkord aus präadhärisiertem Polyesterfilament nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch eine Gummihaftung (Pull) von 18 daN bis 25 daN eine Appearance Note von 2.5 bis 4.0 eine Dimensionsstabilität DS von > 24 000 cN²/tex² und eine Reisskraft, die nach dem Imprägnieren grösser oder mindestens gleich gross ist, wie vor dem Imprägnieren.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

