

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 801 159 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**03.09.2003 Patentblatt 2003/36**

(51) Int Cl.7: **D02G 3/04**, D02G 3/18,  
D02G 1/16, D02G 1/08,  
D02G 3/40

(21) Anmeldenummer: **97105367.3**

(22) Anmeldetag: **01.04.1997**

### (54) **Schrumpfarme Hybridgarne, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

Low-shrinking hybrid yarns, method for its production and its use

Fils hybrides à faible retrait, méthode pour sa fabrication et son utilisation

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB IT LI NL**

(30) Priorität: **09.04.1996 DE 19613965**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**15.10.1997 Patentblatt 1997/42**

(73) Patentinhaber: **ARTEVA TECHNOLOGIES S.à.r.l.**  
**8001 Zürich (CH)**

(72) Erfinder: **Geirhos, Josef**  
**86399 Bobingen (DE)**

(74) Vertreter: **Zounek, Nikolai, Dipl.-Ing. et al**  
**Patentanwaltskanzlei Zounek,**  
**Industriepark Kalle Albert,**  
**Gebäude H391**  
**Rheingastrasse 190-196**  
**65174 Wiesbaden (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 455 193**                      **EP-A- 0 717 133**  
**EP-A- 0 737 763**                      **GB-A- 153 927**  
**US-A- 5 688 594**

**EP 0 801 159 B1**

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).

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft neue Hybridgarne, die sich durch einen besonders niedrigen Thermoschrumpf auszeichnen. Derartige Garne lassen sich in vorteilhafter Weise zu Verbundwerkstoffen oder zu textilen Flächengebilden, wie Gelegen verarbeiten.

**[0002]** Hybridgame, also Garne aus Verstärkungs- und Matrixfilamenten, sind an sich bekannt. Derartige Garne dienen beispielsweise als Vorprodukte zur Herstellung von Verbundwerkstoffen. Dazu wird üblicherweise zunächst ein textiles Flächengebilde aus dem Hybridgam hergestellt; die Matrixfilamente dieser Hybridgame werden anschließend durch Auf- oder Anschmelzen in eine Matrix übergeführt, welche die Verstärkungsfilamente einbettet oder umfließt und zusammen mit diesen den Verbund aufbaut.

**[0003]** An die Matrixfilamente werden im allgemeinen keine hohen Anforderungen bezüglich der Festigkeit und anderer mechanischer Eigenschaften gestellt, da diese ohnehin in späteren Verarbeitungsschritten aufgeschmolzen werden. Somit entfällt bei der Herstellung derartiger Filamente eine aufwendige Nachbehandlung nach dem Verspinnen, wie das Verstrecken oder das Fixieren. Matrixfilamente weisen daher von Haus aus einen erheblichen Thermoschrumpf auf, der sich bei den späteren Verarbeitungsschritten nachteilig auf das Produkt auswirken kann.

**[0004]** Es besteht ein Bedarf an Hybridgarnen, die einen geringen Schrumpf aufweisen. Derartige Garne schrumpfen naturgemäß nicht oder nur in einem sehr geringen Ausmaße beim Erhitzen zwecks Ausbildung der Matrix. Folglich wird die Lage der Verstärkungsfilamente beim Erzeugen der Matrix nicht oder nur unwesentlich gestört. Auch wird mit diesen neuen Garnen die Herstellung von Gelegen wesentlich vereinfacht. Bislang mußten beim Fixieren der übereinandergelegten Garne bei der Gelegetherstellung aufwendige Maßnahmen getroffen werden, um den durch das Erhitzen ausgelösten Schrumpf der Garne abzufangen und das Primärgelege zu stabilisieren. Mit den neuen Hybridgarnen können diese Maßnahmen weitgehend entfallen.

**[0005]** Es sind zwar sogenannte Zweikomponenten-Schlingengarne mit hoher Festigkeit und geringem Schrumpf bekannt. Derartige Garne wurden insbesondere für den Einsatz als Nähgarne entwickelt und beispielsweise in der EP-B-363,798 beschrieben. Derartige Garne weisen allerdings üblicherweise keine Matrixfilamente aus tieferschmelzenden Filamenten auf, sondern sind aus Filamenten eines Typs aber unterschiedlicher Festigkeiten, die in einer Kern-Mantel-Struktur angeordnet sind, aufgebaut.

**[0006]** Es wurde jetzt ein Verfahren zur Herstellung von schrumpfarmen Hybridgarnen gefunden, daß zu Produkten mit dem oben geschilderten Eigenschaftsprofil führt. Die erfindungsgemäßen Garne zeichnen sich durch einen über ein relativ großes Temperaturintervall sehr niedrigen Thermoschrumpf aus.

**[0007]** Die vorliegende Erfindung betrifft schrumpfarme Hybridgarne enthaltend Verstärkungsfilamente und Matrixfilamente aus thermoplastischen Polymeren, die einen tieferen Schmelzpunkt als der Schmelz- oder Zersetzungspunkt der Verstärkungsfilamente aufweisen, und dadurch gekennzeichnet sind daß der Thermoschrumpf, bei einer Belastung von 0,0004 cN/dtex und einer Lufttemperatur von 160°C von kleiner als 2% und bei einer Lufttemperatur von 200°C von kleiner/gleich 5%, insbesondere kleiner/gleich 3% ist, und daß die statische Schrumpfkraft bei Temperaturen von bis zu 200°C bis zu 0,01cN/dtex beträgt.

**[0008]** Zur Ermittlung des Thermoschrumpfes der erfindungsgemäßen Hybridgarne werden an den beiden Enden von sechs Garnproben von jeweils 60 cm Länge Schlaufen gebildet und diese Garnproben an ihren Schlaufen an einer Schrumpfstange eingehängt. Diese Garnproben werden jeweils mit einem Gewicht einer Vorspannkraft von 0,0004 cN/dtex ausgesetzt. Die Schrumpfstange mit den Garnproben wird in einen Umluftofen eingehängt und sodann 15 Minuten lang mit Heißluft definierter Temperatur behandelt. Die Längenänderung der Garnprobe vor und nach dem Erhitzen in % stellt den Thermoschrumpf dar.

**[0009]** Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Hybridgarne sind in Abhängigkeit der Zusammensetzung, wie Art und Anteil der Verstärkungsfilamente oder der Matrixfilamente in Abhängigkeit des physikalischen Aufbaus der Garne, wie z.B. Grad der Verwirbelung, in weiten Grenzen variierbar. Üblicherweise beträgt der Anteil der Matrixfilamente 5 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Hybridgarne.

**[0010]** Der Begriff "Hybridgarn" ist im Rahmen dieser Beschreibung in seiner breitesten Bedeutung zu verstehen. Darunter ist demnach jede Kombination enthaltend Verstärkungsfilamente und die oben definierten Matrixfilamente zu verstehen.

**[0011]** Beispiele für mögliche Hybridgarntypen sind Filamentgarne aus verschiedenen Typen von Filamenten, welche miteinander verwirbelt oder mittels einer anderen Technologie, wie beispielsweise Zwirnen, miteinander kombiniert sind. Alle diese Hybridgame sind durch die Anwesenheit von zwei oder mehreren Typen von Filamenten gekennzeichnet, wobei mindestens eine Filamenttype ein Verstärkungsfilament und mindestens eine Filamenttype ein Matrixfilament im Sinne der oben gegebenen Definitionen darstellt.

**[0012]** Besonders bevorzugt eingesetzt werden durch Intermingling- oder Commingling-Techniken hergestellte Hybridgarne; dabei kann es sich um Schlingengame handeln, vorzugsweise jedoch um Glattgarne.

**[0013]** Die erfindungsgemäßen Glattgarne zeichnen sich durch eine besonders gute Verarbeitbarkeit mit flächenbildenden Technologien sowie durch gute Stoffmuster aus. In Ausgestaltung der Erfindung ist der Thermoschrumpf sei

einer Belastung von 0,0004 CN/dtex und einer Temperatur von 160°C kleiner/gleich 2%, insbesondere kleiner /gleich 1%.

**[0014]** Zur Messung der statischen Schrumpfkraft werden je fünf Garnproben von 60 cm Länge unter einer Vorspannung von 0,01 cN/dtex in zwei Klemmen eingespannt. Anschließend wird die eingespannte Garnprobe mit Luft der gewünschten Temperatur eine Minute lang behandelt. Die bei Erwärmung in Fadenlängsrichtung auftretende Kraft ist die statische Schrumpfkraft und erreicht nach einem kurzen Zeitintervall einen Sättigungswert.

**[0015]** Die Anzahl der Verwirbelungspunkte in den erfindungsgemäßen Hybridgarnen läßt sich durch die Wahl der Verwirbelungsbedingungen in weiten Bereichen einstellen. Je höher der Anteil an der mechanisch relativ labilen Matrixkomponente ist, umso weniger intensiv läßt sich die Verwirbelung ausführen und demzufolge ist der Abstand der Verwirbelungspunkte bei derartigen Garnen normalerweise relativ groß.

**[0016]** Bevorzugte Hybridgarne weisen einen Verwirbelungsabstand von weniger als 60 mm, vorzugsweise weniger als 30 mm auf; dieser Wert bezieht sich auf eine Messung mit dem Nadeltestgerät Rothschild Entanglement Tester 2050.

**[0017]** Die Matrixfilamente der erfindungsgemäßen Hybridgarne bestehen aus thermoplastischen Polymeren. Diese weisen vorzugsweise einen Schmelzpunkt auf, der mindestens 30 °C unter dem Schmelz- oder Zersetzungspunkt der jeweils eingesetzten Verstärkungsfilamente liegt.

**[0018]** Bei den in den erfindungsgemäßen Hybridgarnen zum Einsatz kommenden Verstärkungsfilamenten kann es sich um Filamente aus einer Vielzahl von Materialien handeln. Neben organischen Polymeren können auch anorganische Materialien zum Einsatz kommen. Verstärkungsfilamente im Sinne dieser Beschreibung bedeuten Filamente, welche in dem angestrebten textilen Flächengebilde bzw. Verbundwerkstoff eine verstärkende Funktion übernehmen. In einer ersten bevorzugten Ausführungsform sind die Verstärkungsfilamente aus Einzelfilamenten aufgebaut, die einen Anfangsmodul von mehr als 50 GPa aufweisen.

**[0019]** Bevorzugte Verstärkungsfilamente dieses Typs bestehen aus Glas; Kohlenstoff; Metallen bzw. Metallegierungen, wie Stahl, Aluminium oder Wolfram; Nichtmetallen, wie Bor; Metall-, Halbmetall- oder Nichtmetalloxiden, -carbiden oder nitriden, wie Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Bornitrid, Borcarbid, Siliziumcarbid, Siliziumdioxid (Quarz); Keramik, oder Hochleistungspolymeren (d.h. Fasern, die ohne oder nur bei geringer Verstreckung einen sehr hohen Anfangsmodul und eine sehr hohe Reißfestigkeit liefern), wie flüssigkristallinen Polyestern (LCP), Poly-(bisbenzimidazobenzophenanthrolin) (BBB), Poly-(amid-imiden) (PAI), Polybenzimidazolen (PBI), Poly-(p-phenylenbenzo-bisoxazolen) (PBO), Poly-(p-phenylenbenzo-bisthiazolen) (PBT), Polyetherketonen (PEK, PEEK, PEEKK), Polyetherimiden (PEI), Polyethersulfonen (PESU), Polyimiden (PI), Poly-(p-phenylen) (PPP), Polyarylsulfiden (PPS), Polysulfonen (PSU), Polyolefinen, wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), und Aramiden (HMA), wie Poly-(m-phenylen-isophthalamid), Poly-(m-phenylen-terephthalamid), Poly-(p-phenylenisophthalamid), Poly-(p-phenylen-terephthalamid), oder aus organischen Lösungsmitteln, wie N-Methylpyrrolidon, spinnbare Aramide abgeleitet von Terephthalsäuredichlorid und einer Mischung von zwei oder mehr aromatischen Diaminen, beispielsweise der Kombination p-Phenyldiamin, 1,4-Bis-(4-aminophenoxy)-benzol, 3,3'-Dimethylbenzidin, oder p-Phenyldiamin, 1,4-Bis-(4-aminophenoxy)-benzol, 3,4'-Diaminodiphenylether, oder p-Phenyldiamin, m-Phenyldiamin, 1,4-Bis-(4-aminophenoxy)-benzol.

**[0020]** Besonders bevorzugt werden Verstärkungsfilamente aus Glas, Kohlenstoff oder aromatischem Polyamid.

**[0021]** In einer zweiten besonders bevorzugten Ausführungsform kommen Verstärkungs- und Matrixfilamente zum Einsatz, die aus polymeren Materialien aus einer Polymerklasse, beispielsweise aus Polyolefinen, aus Polyamiden oder vorzugsweise aus Polyestern bestehen.

**[0022]** In dieser Ausführungsform weisen die Einzelfilamente der Verstärkungsfilamente einen Anfangsmodul von mehr als 10 GPa auf. Verstärkungsfilamente für diese Ausführungsform sind vorzugsweise hochfeste und schrumpfarne Polyesterfilamentgarne, insbesondere mit einem Gamtiter von kleiner gleich 1100 dtex, einer Feinheitfestigkeit von größer gleich 55 cN/tex, einer Höchstzugkraftdehnung von größer gleich 12 % und einem Heißluftschumpf (gemessen bei 200 °C) von kleiner gleich 9 %.

**[0023]** Die Messung der Höchstzugkraft und der Höchstzugkraftdehnung der zum Einsatz kommenden Polyestergarne erfolgt in Anlehnung an DIN 53 830, Teil 1.

**[0024]** Matrixfilamente in den erfindungsgemäßen Hybridgarnen bestehen aus oder enthalten thermoplastische Polymere. Dabei kann es sich um beliebige schmelzspinnbare Thermoplaste handeln, solange die daraus hergestellten Filamente bei einer Temperatur schmelzen, die niedriger ist als die Schmelz- oder Zersetzungstemperatur der im jeweiligen Fall eingesetzten Verstärkungsfilamente.

**[0025]** Bevorzugt werden Matrixfilamente aus Polybutylenterephthalat und/oder aus Polyethylenterephthalat und/oder aus chemisch modifiziertem Polyethylenterephthalat.

**[0026]** Ganz besonders bevorzugt werden Matrixfilamente aus einem thermoplastischen modifizierten Polyester, insbesondere einem modifizierten Polyethylenterephthalat eingesetzt; die Modifizierung bewirkt ein Absenken des Schmelzpunktes im Vergleich mit dem Filament aus unmodifiziertem Polyester.

**[0027]** Besonders bevorzugte modifizierte Polyester dieses Typs enthalten die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln I und II



worin Ar<sup>1</sup> einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellt, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren parallelen oder koaxialen Stellung zueinander befinden, vorzugsweise 1,4-Phenylen und/oder 2,6-Naphthylen darstellt, R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander zweiwertige aliphatische oder cycloaliphatische Reste darstellen, insbesondere Reste der Formel -C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-, worin n eine ganze Zahl zwischen 2 und 10 ist, insbesondere Ethylen, oder einen von Cyclohexandimethanol abgeleiteten Rest darstellen, und R<sup>2</sup> einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellt, dessen freie Valenzen sich in meta-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren gewinkelten Stellung zueinander befinden, vorzugsweise 1,3-Phenylen darstellt.

**[0028]** Ganz besonders bevorzugte modifizierte Polyester dieses Typs enthalten 40 bis 95 Mol % der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel I und 60 bis 5 Mol % der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel II, worin Ar<sup>1</sup> 1,4-Phenylen und/oder 2,6-Naphthylen ist, R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> Ethylen bedeuten und R<sup>2</sup> 1,3-Phenylen ist.

**[0029]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommen Matrixfilamente zum Einsatz, die aus einem thermoplastischen und elastomeren Polymeren bestehen oder dieses enthalten. Dabei kann es sich ebenfalls um beliebige schmelzspinnbare und elastomere Thermoplaste handeln, solange die daraus hergestellten Filamente bei einer Temperatur schmelzen, die niedriger ist als die Schmelz- oder Zersetzungstemperatur der im jeweiligen Fall eingesetzten Verstärkungsfilamente.

**[0030]** Unter "elastomerem Polymer" ist im Rahmen dieser Beschreibung ein Polymer zu verstehen, dessen Glasübergangstemperatur weniger als 0 °C, vorzugsweise weniger als 23 °C beträgt.

**[0031]** Bevorzugte Beispiele für thermoplastische und elastomere Polymere sind elastomere Polyamide, Polyolefine, Polyester und Polyurethane. Derartige Polymere sind an sich bekannt.

**[0032]** Bedeuten in den oben definierten Strukturformeln irgendwelche Reste zweiwertige aliphatische Reste, so ist darunter verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkylen zu verstehen, beispielsweise Alkylen mit zwei bis zwanzig, vorzugsweise mit zwei bis zehn Kohlenstoffatomen. Beispiele für derartige Reste sind Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, Pentan-1,5-diyl, Hexan-1,6-diyl oder Octan-1,8-diyl.

**[0033]** Bedeuten in den oben definierten Strukturformeln irgendwelche Reste zweiwertige cycloaliphatische Reste, so sind darunter Gruppen zu verstehen, die carbocyclische Reste mit fünf bis acht, vorzugsweise sechs Ringkohlenstoffatomen enthalten. Beispiele für derartige Reste sind Cyclohexan-1,4-diyl oder die Gruppe -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-CH<sub>2</sub>-.

**[0034]** Bedeuten in den oben definierten Strukturformeln irgendwelche Reste zweiwertige aromatische Reste, so handelt es sich dabei um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können. Im Falle von heterocyclisch-aromatischen Resten weisen diese insbesondere ein oder zwei Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome im aromatischen Kern auf.

**[0035]** Mehrkernige aromatische Reste können miteinander kondensiert sein oder über C-C-Bindungen oder über Brückengruppen, wie -O-, -S-, -CO- oder -CO-NH- Gruppen miteinander verbunden sein.

**[0036]** Die Valenzbindungen der zweiwertigen aromatischen Reste können sich in paraoder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position zueinander befinden, oder auch in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander.

**[0037]** Die Valenzbindungen, die in koaxialer oder parallel zueinander befindlicher Stellung stehen, sind entgegengesetzt gerichtet. Ein Beispiel für koaxiale, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind die Biphen-4,4'-diyl Bindungen. Ein Beispiel für parallel, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind die Naphthalin-1,5- oder -2,6-Bindungen, während die Naphthalin-1,8-Bindungen parallel gleichgerichtet sind.

**[0038]** Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander para-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,4-Phenylen oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit parallelen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,4-, 1,5- und 2,6-Naphthylen, oder zweikernige über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit koaxialen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 4,4'-Biphenylen.

**[0039]** Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander meta-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,3-Phenylen oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,6- und 2,7-Naphthylen, oder zweikernige über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 3,4'-Biphenylen.

**[0040]** Alle diese aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Reste können mit inerten Gruppen substituiert sein. Darunter sind Substituenten zu verstehen, die die ins Auge gefaßte Anwendung nicht negativ beeinflussen.

**[0041]** Beispiele für solche Substituenten sind Alkyl, Alkoxy oder Halogen.

**[0042]** Unter Alkylresten ist verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkyl zu verstehen, beispielsweise Alkyl mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl.

**[0043]** Unter Alkoxyresten ist verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkoxy zu verstehen, beispielsweise Alkoxy mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy.

**[0044]** Bedeuten irgendwelche Reste Halogen, so handelt es sich dabei beispielsweise um Fluor, Brom oder insbesondere um Chlor.

**[0045]** Die im erfindungsgemäßen Hybridgarn verwendeten Matrixfilamente können aus thermoplastischen Polymeren aufgebaut sein, die üblicherweise eine intrinsische Viskosität von mindestens 0,5 dl/g, vorzugsweise 0,6 bis 1,5 dl/g aufweisen. Die Messung der intrinsischen Viskosität erfolgt in einer Lösung des thermoplastischen Polymeren in Dichloressigsäure bei 25 °C.

**[0046]** Werden im erfindungsgemäß einzusetzenden Hybridgarn Verstärkungsfilamente aus Polyestern verwendet, weisen diese Polyester üblicherweise eine intrinsische Viskosität von mindestens 0,5 dl/g, vorzugsweise 0,6 bis 1,5 dl/g auf. Die Messung der intrinsischen Viskosität erfolgt wie voranstehend beschrieben.

**[0047]** Die erfindungsgemäßen Hybridgarne weisen üblicherweise Garnitäten von 6000 bis 150 dtex auf, vorzugsweise von 4500 bis 150 dtex.

**[0048]** Der Einzelfasertiter der Verstärkungsfilamente und der Matrixfilamente bewegt sich üblicherweise im Bereich von 2 bis 10 dtex, vorzugsweise 4 bis 8 dtex.

**[0049]** Die Querschnitte der Verstärkungsfilamente und der Matrixfilamente können beliebig sein; beispielsweise ellipsenförmig, bi- oder multilobal, bändchenförmig oder vorzugsweise rund.

**[0050]** Die Herstellung der thermoplastischen Polymeren erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Polykondensation der entsprechenden bifunktionellen Monomerkomponenten. Im Falle der Polyester kommen üblicherweise Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäureester und die entsprechenden Diolkomponenten zum Einsatz. Derartige thermoplastische und gegebenenfalls elastomere Polyester, Polyurethane, Polyamide und Polyolefine sind bereits bekannt.

**[0051]** Es wurde weiterhin gefunden, daß die Herstellung der erfindungsgemäßen Hybridgarne mittels spezieller Blasverwirbelungsverfahren möglich ist.

**[0052]** Die Blasverwirbelung erfolgt mittels eines Fluids in einer Verwirbelungsdüse, z.B. Wasser oder insbesondere durch ein gegenüber den Vorgarnsträngen inertes Gas, insbesondere durch Luft, das gegebenenfalls befeuchtet ist.

**[0053]** Bei der Blasverwirbelung wird bekanntlich das Filamentmaterial der Blasdüse mit größerer Geschwindigkeit zugeführt als aus ihr abgezogen. Der Geschwindigkeitsüberschuß der Zuführung gegenüber dem Abzug, ausgedrückt in Prozenten bezogen auf die Abzugsgeschwindigkeit, bezeichnet man als die Voreilung.

**[0054]** Durch unterschiedliche Voreilungen von Vorgarnsträngen lassen sich blasverwirbelte Schlingen- oder Glattgarne herstellen.

**[0055]** In diesen Verfahren wird das an sich bekannte Blasverwirbelungsverfahren dahingehend modifiziert, daß vor dem Einlaufen der hochschrumpffähigen Matrixfilamente in die Verwirbelungsdüse deren Schrumpf teilweise oder vollständig durch Erhitzen ausgelöst wird. Die Voreilung dieser Vorgarnkomponente vor dem Erhitzungsschritt ist bei dem Verfahren also größer zu wählen als ohne einen solchen Erhitzungsschritt. Je nach gewählter Voreilung beim Einlauf in die Verwirbelungsdüse und den gewählten Verwirbelungsbedingungen lassen sich Schlingenhybridgarne oder insbesondere Hybridglattgarne erhalten.

**[0056]** Zur Verwirbelung können herkömmliche Verwirbelungsdüsen verwendet werden. Der Verwirbelungsabstand bzw. die Verwirbelungsdichte wird in erster Linie durch den Druck des Verwirbelungsmediums und den jeweils gewählten Düsentyp bestimmt. Um einen erwünschten Verwirbelungsabstand zu erzielen, muß für einen bestimmten Düsentyp ein entsprechender Verwirbelungsdruck gewählt werden. Zweckmäßigerweise liegt der Arbeitsdruck im Bereich von 1 bis 8 bar, vorzugsweise von 1,5 bis 6 bar, insbesondere von 1,5 bis 3 bar.

**[0057]** Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der oben definierten schrumpffarmen Hybridgarne umfassend die Maßnahmen

a) Zuführen von zwei oder mehreren sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegendem Vorgarnsträngen zu einer Verwirbelungsdüse, wobei zumindest ein Teil der Vorgarnstränge (Verstärkungsvorgarn) aus Verstärkungsfilamenten besteht und ein weiterer Teil der Vorgarnstränge (Matrixvorgarn) aus tieferschmelzenden Matrixfilamenten aus thermoplastischen Polymeren besteht, die einen Thermoschrumpf bei 200 °C von mehr als 20 % aufweisen,

b) Erwärmen des Matrixvorgarnes während des Zuführens in die Verwirbelungsdüse auf eine derartige Temperatur, daß zumindest ein Teil des Schrumpfes ausgelöst wird,

c) Verwirbeln der Vorgamstränge in der Verwirbelungsdüse unter derartigen Bedingungen, daß sich ein primäres Hybridgarn ausbildet,

d) Abziehen des erhaltenen primären Hybridgarnes gegebenenfalls unter Zulassung von Schrumpfung und/oder zusätzliches, vorzugsweise berührungsloses Erhitzen.

**[0058]** Das Auslösen des Schrumpfens des Matrixvorgarnes vor dem Einlaufen in die Verwirbelungsdüse kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise durch Erhitzen mittels Galetten, durch Kontakt mit einer Heizschiene bzw. einem Heizstift, berührungslos durch Durchleiten durch eine Heizvorrichtung, beispielsweise durch eine Vorrichtung, wie in der EP-A-579,092 beschrieben oder durch ein Dampfstauchkammverfahren.

**[0059]** Als Verstärkungsvorgame können entweder bereits hochfeste Multifilamentgarne der Verwirbelungsvorrichtung vorgelegt werden oder die Multifilamentgarne können unmittelbar vor dem Einlauf in die Verwirbelungsdüse verstreckt und gegebenenfalls fixiert werden.

**[0060]** Vorzugsweise werden Verstärkungsvorgame eingesetzt, die eine Höchstzugkraft, bezogen auf den Endtiter, von mindestens 60 cN/tex aufweisen.

**[0061]** Weitere bevorzugte Verstärkungsvorgame weisen einen Thermoschrumpf bei 200°C von 2 bis 8 % auf.

**[0062]** Weitere bevorzugte Verstärkungsvorgame weisen eine Höchstzugkraftdehnung von 0,5 bis 25 % auf.

**[0063]** An die mechanischen Eigenschaften der Matrixvorgame werden keine hohen Anforderungen gestellt. Diese müssen zumindest den Verwirbelungsschritt überstehen.

**[0064]** Nach dem Verlassen der Verwirbelungsdüse wird das primäre Hybridgarn abgezogen, wobei üblicherweise höchstens eine geringe Spannung auftreten darf. Je nach den Differenzen in der Voreilung der Vorgarne und den Verwirbelungsbedingungen in der Düse kann sich ein Primärhybridgarn mit keinem, geringem oder hohem Anteil von Schlingen ausbilden. Wird ein Glattgarn gewünscht, so kann das Primärgarn mit geringem oder hohem Anteil von Schlingen unter Schrumpfung zulassung erhitzt werden. Dabei ziehen sich die Schlingen zusammen und die Garnstruktur wird weitgehend geglättet. Bereits in der Verwirbelungsdüse entstandene Glattgame werden üblicherweise direkt abgezogen und aufgespult.

**[0065]** Die Verwirbelung der Hybridgame aus Verstärkungs- und Matrixfilamenten der oben beschriebenen ersten Ausführungsform erfolgt vorzugsweise mittels eines speziellen Warm-Verwirbelungsverfahrens, das in EP-B-0,455,193 beschrieben ist. Hierbei werden zur Vermeidung von Filamentbrüchen beim Verwirbeln die Verstärkungsfilamente vor deren Verwirbeln bis nahe dem Erweichungspunkt erwärmt (bei Glas ca. 600 °C). Die Erwärmung kann durch Galetten und/oder Heizrohr erfolgen, während die niedrugschmelzenden thermoplastischen Einzelfilamente aus Polyester ebenfalls vorewärmt werden, um den Schrumpf auszulösen, und der übergeordneten Verwirbelungsdüse zugeführt werden. Die resultierenden glatten, mit hohem Fadenschluß ausgestatteten Hybridgame sind problemlos webtauglich.

**[0066]** Es wurde gefunden, daß die Herstellung der Hybridgarne aus Verstärkungs- und Matrixfilamenten der oben beschriebenen zweiten Ausführungsform überraschenderweise nach an sich üblichen Verwirbelungstechniken, beispielsweise durch Intermingling- oder Commingling-Techniken erfolgen kann, wie beispielsweise in Chemiefasern/ Textilindustrie, (7/8) 1989, T 185-7 beschrieben; allerdings durch den oben beschriebenen Erhitzungsschritt des Matrixvorgarnes modifiziert.

**[0067]** Die erfindungsgemäßen Hybridgame können nach an sich bekannten Verfahren zu textilen Flächengebilden verarbeitet werden. Beispiele dafür sind Gewebe, Gestricke, Gewirke und insbesondere Gelege. Derartige textile Flächengebilde können durch Aufschmelzen der Matrixkomponente in Verbundwerkstoffe übergeführt oder stabilisiert werden.

**[0068]** Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Hybridgarne zu diesen Zwecken.

**[0069]** Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiele

1) Herstellung von schrumpfbaren Hybridgarnen

**[0070]** Auf einem Spulengatter wurde eine Spule mit Verstärkungsvorgarn und eine Spule mit Matrixvorgarn vorgelegt. Die Natur der Vorgame sowie die verwendeten Garnarten sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.

**[0071]** Das Verstärkungsvorgarn wurde über ein Lieferwerk bestehend aus drei Galetten direkt einer Verwirbelungsdüse zugeführt. In einigen Versuchen wurde zwischen die Liefergaletten eine Heizvorrichtung dazwischengeschaltet. Dabei handelte es sich um eine Vorrichtung zum berührungslosen Beheizen von laufenden Fäden, wie sie in der EP-A-569,082 beschrieben worden ist.

**[0072]** Das Matrixvorgarn wurde über ein Lieferwerk bestehend aus zwei Galetten und einer dazwischen angeordneten Heizvorrichtung ebenfalls der Texturierdüse zugeführt. Anstelle oder zusätzlich zur dazwischengeschalteten

## EP 0 801 159 B1

Heizvorrichtung wurden die Liefergaletten erhitzt. Bei der Heizvorrichtung handelte es sich um eine Vorrichtung zum berührungslosen Beheizen von laufenden Fäden, wie sie in der EP-A-579,092 beschrieben worden ist.

**[0073]** Das Verhältnis der Überlieferung vor der Verwirbelungsdüse und dem nachgeschalteten Abzugswerk bei den Verstärkungsvorgarnen und bei den Matrixvorgarnen werden ebenfalls in der unten aufgeführten Tabelle angegeben.

**[0074]** Die Temperaturen der Galetten der Lieferwerke betragen wahlweise zwischen 80 und 130 °C.

**[0075]** Nach dem Verlassen der Verwirbelungsdüse wurde das primäre Hybridgarn mittels einer weiteren Galette abgezogen, wobei die Oberflächengeschwindigkeit der Galette so eingeregelt wurde, daß die Garnstruktur auf die textilen Gebrauchseigenschaften optimiert wurde. Einzelheiten zur Durchführung des Verfahrens finden sich in der nachfolgenden Tabelle.

**[0076]** In einer weiteren Tabelle 2 werden die Eigenschaften der erhaltenen Hybridgarne dargestellt.

Tabelle 1

Herstellungsbedingungen der Hybridgarne						
Beispiel Nr.	Verstärkungsvorgarn (Typ; Titer dtex)	Matrixvorgarn (Typ; Titer dtex)	Überlieferung		Heizer-/ Galettentemperatur Verst.vorgarn (°C)	Heizer-/ Galetten temperatur Matr. vorgarn (°C)
			Verst. vorgarn	Matrix vorgarn (%)		
1	PET 1100	mod.PET 280	-	60	-	110 (Gal)
2	PET 550	mod.PET 280	-	30	-	110 (Gal)
3	Glas 3000	mod.PET 840	-	30	500	110 (Gal)
4	Glas 3000	mod.PET 840	-	10	-	160
5	Glas 3000	mod.PET 830	-	30	500	110 (Gal)
6	Glas 3000	mod.PET 750	-	60	500	210 60 (Gal)
7	Aramid 1100	mod.PET 280	-	50	100 (Gal)	110 (Gal)
8	C-Faser 3000	mod.PET 840	-	50	110 (Gal)	110 (Gal)

PET = Polyethylenterephthalat  
mod.PET = isophthalsäure-modifiziertes PET

Tabelle 2

Eigenschaften der Hybridgarne					
Beispiel Nr.	eff. Titer (dtex)	Festigkeit (cN/tex)	Dehnung (%)	Schrumpf bei 200°C	Schrumpf bei 160 °C
1	1600	50,2	18,1	3,5	1,1
2	930	37,9	21,8	3,9	1,0
3	4067	45,9	0,7	0	0
4	3880	46,5	0,8	0	0
5	4180	36,7	0,8	0,5	0
6	4590	39,8	0,8	3,1	0,6
7	1583	124,6	3,6	0,3	0
8	3219	56,1	1,3	0,1	0

2) Herstellung von schrumpfarmen Hybridgarne (Variation der Voreilung des Matrixvorgarnes)

**[0077]** Analog zu Beispiel 1 wurden Hybridgarne durch Verwirbeln hergestellt. Als Verstärkungsvorgarne wurden hochfeste PET-Multifilamentgarne des Titors 1100 dtex eingesetzt und als Matrixvorgarne Filamentgarne des Titors 280 dtex auf der Basis von isophthalsäure-modifiziertem PET. Einzelheiten zu den Herstellungsbedingungen sind in

## EP 0 801 159 B1

Tabelle 3 aufgelistet. Die Eigenschaften der erhaltenen Garne sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 3

Herstellungsbedingungen der Hybridgarne				
Beispiel Nr.	Überlieferung		Heizer-/Galettentemperatur Verst.vorgarn (°C)	Heizer-/Galetten temperatur Matr.vorgarn (°C)
	Verst. vorgarn	Matrix vorgarn		
9	-	-	-	-
10	-	10 %	100 (Gal)	110 (Gal)
11	-	20 %	100 (Gal)	110 (Gal)
12	-	30 %	100 (Gal)	110 (Gal)
13	-	40 %	100 (Gal)	110 (Gal)
14	-	50 %	100 (Gal)	110 (Gal)
15	-	60 %	100 (Gal)	110 (Gal)

Tabelle 4

Eigenschaften der Hybridgarne					
Beispiel Nr.	eff. Titer (dtex)	Festigkeit (cN/tex)	Dehnung (%)	Schrumpf bei 200°C	Schrumpf bei 160°C
9	1430	56,4	18,9	8,9	7
10	1455	55,8	18,0	5,4	1,9
11	1483	55,3	18,1	4,4	1,5
12	1517	53,7	18,2	4,2	1,4
13	1537	53,5	18,6	3,9	0,6
14	1577	50,5	17,9	3,7	1,1
15	1600	50,2	18,1	3,5	1,1

Diese Beispiele zeigen, daß der Schrumpf des verwirbelten Garnes sich bei der Vergrößerung der Voreilung des Matrixvorgarnes verringert.

3) Herstellung von schrumpfarmen Hybridgarnen (Variation der Voreilung und der Erhitzung des Matrixvorgarnes)

**[0078]** Analog zu Beispiel 1 wurden Hybridgarne durch Verwirbeln hergestellt. Als Verstärkungsvorgarne wurden Glas-Multifilamentgarne des Titors 3000 dtex eingesetzt und als Matrixvorgarne Filamentgarne des Titors 750 dtex auf der Basis von isophthalsäure-modifiziertem PET. Einzelheiten zu den Herstellungsbedingungen sind in Tabelle 5 aufgelistet. Die Eigenschaften der erhaltenen Garne sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 5

Herstellungsbedingungen der Hybridgarne				
Beispiel Nr.	Überlieferung		Heizer-/Galettentemperatur Verst.vorgarn (°C)	Heizer-/Galetten temperatur Matr.vorgarn (°C)
	Verst. vorgarn	Matrix vorgarn		
16	-	-	-	210
17	-	10 %	-	210
18	-	20 %	-	210
19	-	30 %	-	210
20	-	40 %	-	210
21	-	50 %	-	210 + 60 (Gal)
22	-	60 %	-	210 + 60 (Gal)



Tabelle 6

Eigenschaften der Hybridgarne					
Beispiel Nr.	eff. Titer (dtex)	Festigkeit (cN/tex)	Dehnung (%)	Schrumpf bei 200°C	Schrumpf bei 160 °C
16	4181	36,1	1,1	65,5	n.b.
17	4250	34,4	0,7	33,4	n.b.
18	4310	28,7	0,9	29,5	n.b.
19	4380	27,5	0,7	25,1	n.b.
20	4450	29,3	1,1	18,8	n.b.
21	4515	30,8	1,3	7,5	3,8
22	4590	39,8	0,8	3,1	0,9
n.b. = nicht bestimmt					

Diese Beispiele zeigen, daß der Schrumpf des verwirbelten Garnes sich bei der Vergrößerung der Voreilung sowie einer verstärkten Erhitzung des Matrixvorgarnes verringert.

4) Bestimmung des Schrumpfes eines Hybridgarnes bei unterschiedlicher Vorspannkraft

**[0079]** In Analogie zu den oben beschriebenen Beispielen wurde ein schrumpfarmes Hybridgarn mit Verstärkungsvorgarn aus PET und mit Matrixvorgarn aus isophthalsäure-modifiziertem PET hergestellt. Der Garnititer betrug 1380 dtex. Dieses Garn wurde mit unterschiedlichen Vorspanngewichten belastet und jeweils für 15 Minuten im Umluftofen bei einer Lufttemperatur von 100 °C bzw. von 160 °C behandelt. Es wurden folgende Thermoschrumpfwerte gemessen:

Vorspanngewicht (cN)	0,16	0,5	0,8	1,5	3
Thermoschrumpf bei 100°C	33,5	2,3	1	0,5	0,5
Thermoschrumpf bei 160°C	0,4	0,3	0,3	0,2	0,1

5) Bestimmung des Verwirbelungsabstandes von Hybridgarnes mit unterschiedlichem Anteil an Matrixkomponente

**[0080]** In Analogie zu den oben beschriebenen Beispielen wurden verschiedene schrumpfarme Hybridgarne mit Verstärkungsvorgarn aus hochfestem PET und mit Matrixvorgarn aus isophthalsäure-modifiziertem PET hergestellt. Die Garne unterschieden sich durch den Mengenanteil der Matrixkomponente und durch einen unterschiedlichen Verwirbelungsgrad. Der Verwirbelungsabstand wurde mittels eines Rothschild Entanglement Testers ermittelt. Es wurden folgende Werte gemessen:

Volumen % Matrix im Hybridgarn	90	90	80	80	70	70	60	60	50	50
intensiv verwirbelt	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
flach verwirbelt	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+
Verwirbelungsabstand (mm)	57	101	41	87	32	70	28	59	19	51

6) Charakterisierung von Eigenschaften von Hybridgarnen mit einer Matrixkomponente mit unterschiedlichem Schmelzpunkt

**[0081]** In Analogie zu den oben beschriebenen Beispielen wurden schrumpfarme Hybridgarne aus Verstärkungsvorgarn aus PET und aus Matrixvorgarn aus unterschiedlichen isophthalsäure-modifizierten PET-Typen hergestellt. Die Herstellungsbedingungen waren jeweils gleich. Die Matrixvorgarne unterschieden sich im Schmelzbereich des PET-Typs. Der Anteil der Matrixkomponente in den Hybridgarnen betrug jeweils 15 bis 20 Vol %. Die Überlieferung des Matrixvorgarnes lag zwischen 50 und 100 %. Einige Eigenschaften der hergestellten Hybridgarne sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Hybridgarn Probe	A	B	C
Schmelzbereich mod.PET Komponente (°C)	ca. 130	ca. 170	ca. 225

(fortgesetzt)

Hybridgarn Probe	A	B	C
Garntiter (dtex)	1330	1313	1558
Thermoschrumpf bei 160°C	0,7	0,9	0,9
Thermoschrumpf bei 200°C	1,3	1,8	1,9
Höchstzugkraftdehnung (%)	16	16,5	15,8
Höchstzugkraft (cN/tex)	51	52,5	48,8

**[0082]** Es ist zu erkennen, daß sich Hybridgame mit unterschiedlichen Schmelzbereichen der Matrixkomponente aber vergleichbaren mechanischen Eigenschaften herstellen lassen.

### Patentansprüche

- Hybridgarne enthaltend Verstärkungsfilamente und Matrixfilamente aus thennoplastischen Polymeren, die einen tieferen Schmelzpunkt als die Verstärkungsfilamente aufweisen, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Thermoschrumpf bei einer Belastung von 0,0004 cN/dtex und einer Lufttemperatur von 160°C kleiner/gleich 2% und einer Lufttemperatur von 200 °C kleiner/gleich 5 %, insbesondere kleiner/gleich 3 % ist, und dass die statische Schrumpfkraft bei Temperaturen von bis zu 200 °C bis zu 0,01 cN/dtex beträgt.
- Hybridgame nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Thermoschrumpf bei einer Belastung von 0,0004 cN/dtex und einer Temperatur von 160 °C kleiner/gleich 1 % ist.
- Hybridgarne nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** diese einen Verwirbelungsabstand von weniger als 60 mm, vorzugsweise weniger als 30 mm aufweisen, wobei dieser Wert sich auf eine Messung mit dem Rothschild Entanglement Nadeltestgerät 2050 bezieht.
- Hybridgarne nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich um Gattgarne handelt.
- Hybridgarne nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Matrixfilamente aus thermoplastischen Polymeren einen Schmelzpunkt aufweisen, der mindestens 30 °C unter dem Schmelz- oder Zersetzungspunkt der Verstärkungsfilamente liegt.
- Hybridgarne nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verstärkungsfilamente einen Anfangsmodul von größer als 50 Gpa aufweisen, und vorzugsweise aus Glas, Kohlenstoff oder aromatischem Polyamid bestehen.
- Hybridgame nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verstärkungsfilamente einen Anfangsmodul von größer als 10 GPa aufweisen und aus Polyester, insbesondere aus Polyethylenterephthalat, bestehen.
- Hybridgarne nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Matrixfilamente aus Polybutylenterephthalat und/oder aus Polyethylenterephthalat und/oder aus chemisch modifiziertem Polyethylenterephthalat bestehen.
- Hybridgarne nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** Verstärkungsfilamente und Matrixfilamente aus einer Polymerklasse bestehen, vorzugsweise aus Kombinationen Polyamid/Polyamid, Polyolefin/Polyolefin oder insbesondere aus Polyester/Polyester.
- Hybridgame nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Matrixfilamente aus einem chemisch modifizierten Polyethylenterephthalat enthaltend die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln I und II bestehen



worin Ar<sup>1</sup> einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellt, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren parallelen oder koaxialen Stellung zueinander befinden, vorzugsweise 1,4-Phenylen und/oder 2,6-Naphthylen darstellt, R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander zweiwertige aliphatische oder cycloaliphatische Reste darstellen, insbesondere Reste der Formel -C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-, worin n eine ganze Zahl zwischen 2 und 10 ist, insbesondere Ethylen, oder einen von Cyclohexandimethanol abgeleiteten Rest darstellen, und R<sup>2</sup> einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellt, dessen freie Valenzen sich in meta-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren gewinkelten Stellung zueinander befinden, vorzugsweise 1,3-Phenylen darstellt.

11. Hybridgarne nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Matrixfilamente aus einem chemisch modifizierten Polyethylenterephthalat bestehen, das 40 bis 95 Mol % der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel I und 60 bis 5 Mol % der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel II enthält, worin Ar<sup>1</sup> 1,4-Phenylen und/oder 2,6-Naphthylen ist, R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> Ethylen bedeuten und R<sup>2</sup> 1,3-Phenylen ist.

12. Hybridgarne nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Matrixfilamente aus einem thermoplastischen und elastomeren Polymeren bestehen, insbesondere aus einem Polyurethan, einem Polyamid oder vorzugsweise aus einem Polyester.

13. Verfahren zur Herstellung der schrumpfarmen Hybridgarne nach Anspruch 1 umfassend die Maßnahmen

a) Zuführen von zwei oder mehreren sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegendem Vorgarnsträngen zu einer Verwirbelungsdüse, wobei zumindest ein Teil der Vorgarnstränge (Verstärkungsvorgarn) aus Verstärkungsfilamenten besteht und ein weiterer Teil der Vorgarnstränge (Matrixvorgarn) aus tiefschmelzenden Matrixfilamenten aus thermoplastischen Polymeren besteht, die einen Thermoschrumpf bei 200 °C von mehr als 20 % aufweisen,

b) Erwärmen des Matrixvorgarnes während des Zuführens in die Verwirbelungsdüse auf eine derartige Temperatur, daß zumindest ein Teil des Schrumpfes ausgelöst wird,

c) Verwirbeln der Vorgarnstränge in der Verwirbelungsdüse unter derartigen Bedingungen, daß sich ein primäres Hybridgarn ausbildet, und

d) Abziehen des erhaltenen primären Hybridgarnes gegebenenfalls unter Schrumpf und/oder zusätzlichem Erhitzen.

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Unterschiede in der Voreilung der in die Verwirbelungsdüse einlaufenden Vorgarne so gewählt werden, daß sich beim Verwirbeln ein Hybridglattgarn ausbildet.

15. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Unterschiede in der Voreilung der in die Verwirbelungsdüse einlaufenden Vorgarne so gewählt werden, daß sich beim Verwirbeln ein Hybridschlingengarn ausbildet, dessen Schlingen durch Auslösen des Schrumpfes in einer oder mehreren darauffolgenden Erhitzungsstufen wieder weitgehend geglättet werden.

16. Verwendung der schrumpfarmen Hybridgarne nach Anspruch 1 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen oder von textilen Flächengebilden, insbesondere zur Herstellung von Gelegen.

### Claims

1. Hybrid yarns comprising reinforcing filaments and matrix filaments composed of thermoplastic polymers having a lower melting point than the reinforcing filaments, **characterized in that** a hot air shrinkage under a load of 0.0004 cN/dtex and at an air temperature of 160 °C is not more than 2 %, and at an air temperature of 200 °C is not more than 5 %, especially not more than 3 % and that the static shrinkage force, at temperatures of up to 200 °C amounts up to 0.01 cN/dtex.

2. Hybrid yarns of claim 1, **characterized by** a hot air shrinkage under a load of 0.0004 cN/dtex and at a temperature of 160 °C of not more than 1 %.

3. Hybrid yarns of claim 1, **characterized by** an entanglement spacing of less than 60 mm, preferably less than 30 mm, as measured using a 2050 Rothschild Entanglement Tester.
4. Hybrid yarns of claim 1 as flat yarns.
5. Hybrid yarns of claim 1, wherein the matrix filaments composed of thermoplastic polymers have a melting point which is at least 30 °C below the melting or decomposition point of the reinforcing filaments.
6. Hybrid yarns of claim 1, wherein the reinforcing filaments have an initial modulus of greater than 50 Gpa and preferably consist of glass, carbon or aromatic polyamide.
7. Hybrid yarns of claim 1, wherein the reinforcing filaments have an initial modulus of greater than 10 Gpa and consist of polyester, especially of polyethylene terephthalate.
8. Hybrid yarns of claim 1, wherein the matrix filaments consist of polybutylene terephthalate and/or of polyethylene terephthalate and/or of chemically modified polyethylene terephthalate.
9. Hybrid yarns of claim 1, wherein reinforcing filaments and matrix filaments consist of the same class of polymer, preferably of polyamide/polyamide, polyolefin/polyolefin or especially polyester/polyester combinations.
10. Hybrid yarns of claim 1, wherein the matrix filaments consist of a chemically modified polyethylene terephthalate containing structural repeat units of the formulae I and II



where Ar<sup>1</sup> is a bivalent mono- or polycyclic aromatic radical whose free valences are disposed para or comparably parallel or coaxial to each other, preferably 1,4-phenylene and/or 2,6-naphthalene, R<sup>1</sup> and R<sup>3</sup> are independently of each other bivalent aliphatic or cycloaliphatic radicals, especially radicals of the formula -C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-, where n is an integer between 2 and 10, especially ethylene, or a radical derived from cyclohexanedimethanol, and R<sup>2</sup> is a bivalent aliphatic, cycloaliphatic or mono- or polycyclic aromatic radical whose free valences are disposed meta or comparably angled to each other, preferably 1,3-phenylene.

11. Hybrid yarns of claim 10, wherein the matrix filaments consist of a chemically modified polyethylene terephthalate containing 40 to 95 mol% of structural repeat units of the formula I and 60 to 5 mol% of structural repeat units of the formula II where Ar<sup>1</sup> is 1,4-phenylene and/or 2,6-naphthalene, R<sup>1</sup> and R<sup>3</sup> are each ethylene and R<sup>2</sup> is 1,3-phenylene.
12. Hybrid yarns of claim 1, wherein the matrix filaments consist of a thermoplastic and elastomeric polymer, especially of a polyurethane, a polyamide or preferably of a polyester.
13. A process for producing the low-shrinkage hybrid yarns of claim 1, which comprises the measures of
- feeding two or more feed yarn strands moving at different speeds into an entangling jet, at least a portion of the feed yarn strands (reinforcing feed yarn) consisting of reinforcing filaments and a further portion of the feed yarn strands (matrix feed yarn) consisting of lower melting matrix filaments composed of thermoplastic polymers having at 200 °C a hot air shrinkage of more than 20 %,
  - heating the matrix feed yarn during the feeding into the entangling jet to such a temperature that at least a portion of the shrinkage is released,
  - entangling the feed yarn strands in the entangling jet under such conditions that a primary hybrid yarn is formed, and

d) taking off the resulting primary hybrid yarn with or without shrinkage and/or additional heating.

14. The process of claim 13, wherein the differences in the leading of the feed yarns entering the entangling jet are chosen so that the resulting entangled yarn is a flat hybrid yarn.

15. The process of claim 13, wherein the differences in the leading of the feed yarns entering the entangling jet are chosen so that the resulting entangled yarn is a loop hybrid yarn whose loops are substantially flattened out again through release of the shrinkage in one or more successive heating stages.

16. The use of the low-shrinkage hybrid yarns of claim 1 for producing composites or textile sheet articles, especially for producing laid articles.

**Revendications**

1. Fils hybrides contenant des filaments de renfort et des filaments de matrice constitués de polymères thermoplastiques présentant un point de fusion inférieur à celui des filaments de renfort, **caractérisés en ce que** le retrait thermique sous une contrainte de 0,0004 cN/dtex est inférieur ou égal à 2 % à une température de l'air de 160° C, et inférieur ou égal à 5 %, en particulier inférieure ou égale à 3 %, à une température de l'air de 200° C, et **en ce que** la force de retrait statique à des températures jusqu'à 200° C atteint 0,01 cN/dtex.

2. Fils hybrides selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** le retrait thermique sous une contrainte de 0,0004 cN/dtex et à une température de 160° C est inférieur ou égal à 1 %.

3. Fils hybrides selon la revendication 1, **caractérisés en ce qu'ils** présentent une distance d'enchevêtrement inférieure à 60 mm, de préférence inférieure à 30 mm, cette valeur se rapportant à une mesure effectuée avec un instrument d'essai à aiguille Rothschild Entanglement 2050.

4. Fils hybrides selon la revendication 1, **caractérisés en ce qu'il** s'agit de fils lisses.

5. Fils hybrides selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** les filaments de matrice constitués de polymères thermoplastiques présentent un point de fusion qui se situe au moins 30° C au-dessous du point de fusion ou du point de décomposition des filaments de renfort.

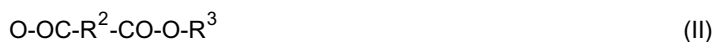
6. Fils hybrides selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** les filaments de renfort présentent un module initial supérieur à 50 GPa, et sont de préférence constitués de verre, de carbone ou de polyamide aromatique.

7. Fils hybrides selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** les filaments de renfort présentent un module initial supérieur à 10 GPa, et sont constitués de polyester, en particulier de polyéthylène téréphtalate.

8. Fils hybrides selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** les filaments de matrice sont constitués de polybutylène téréphtalate et/ou de polyéthylène téréphtalate et/ou de polyéthylène téréphtalate modifié chimiquement.

9. Fils hybrides selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** les filaments de renfort et les filaments de matrice sont constitués d'une classe de polymères, de préférence d'une combinaison polyamide/polyamide, polyoléfine/polyoléfine, ou en particulier polyester/polyester.

10. Fils hybrides selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** les filaments de matrice sont en polyéthylène téréphtalate modifié chimiquement contenant les unités structurales récurrentes des formules I et II



dans lesquelles Ar<sup>1</sup> représente un résidu aromatique bivalent à un ou plusieurs noyaux, dont les valences

libres se trouvent l'une par rapport à l'autre en position para ou dans une position coaxiale ou parallèle comparable à cette position, et représente de préférence du 1,4-phénylène et/ou du 2,6-naphthylène, R<sup>1</sup> et R<sup>3</sup> représentent indépendamment l'un de l'autre des résidus aliphatiques ou cycloaliphatiques bivalents, en particulier résidus de la formule -C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-, dans laquelle n est un nombre entier entre 2 et 10, et représentent en particulier de l'éthylène ou un résidu dérivé du cyclohexanediméthanol, et R<sup>2</sup> représente un résidu aromatique bivalent aliphatique, cycloaliphatique ou à un ou plusieurs noyaux, dont les valences libres se trouvent l'un par rapport à l'autre en position meta ou dans une position coudée comparable à cette position, et représente de préférence du 1,3-phénylène.

11. Fils hybrides selon la revendication 10, caractérisés en ce les filaments de matrice sont constitués d'un polyéthylène téréphtalate modifié chimiquement, qui contient 40 à 95 % en poids moléculaire des unités structurales récurrentes de la formule I et 60 à 5 % en poids moléculaire des unités structurales récurrentes de la formule II, dans lesquelles Ar<sup>1</sup> est 1,4-phénylène et/ou 2,6-naphtalène, R<sup>1</sup> et R<sup>3</sup> correspondent à éthylène, et R<sup>2</sup> est 1,3-phénylène.

12. Fils hybrides selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** les filaments de matrice sont constitués d'un polymère thermoplastique et élastomère, en particulier d'un polyuréthane, d'un polyamide ou de préférence d'un polyester.

13. Procédé de fabrication des fils hybrides à faible retrait selon la revendication 1, comprenant les mesures qui consistent à

a) Amener deux ou plus de deux écheveaux de mèche se déplaçant à des vitesses différentes à une buse d'enchevêtrement, au moins une partie des écheveaux de mèche (mèche de renfort) étant constituée de filaments de renfort, et une autre partie des écheveaux de mèche (mèche de matrice) étant constituée de filaments de matrice à bas point de fusion constitués de polymères thermoplastiques, qui présentent un retrait thermique à 200° C supérieur à 20 %,

b) chauffer la mèche de matrice pendant le passage dans la buse d'enchevêtrement à une température telle qu'au moins une partie du retrait est déclenché,

c) enchevêtrer les écheveaux de mèche dans la buse d'enchevêtrement dans des conditions telles que se forme un fil hybride primaire, et

d) étirer le fils hybride primaire obtenu, le cas échéant avec retrait et/ou chauffage supplémentaire.

14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** les différences d'avance des mèches passant dans la buse d'enchevêtrement sont choisies de façon à ce qu'un fil hybride lisse se forme lors de l'enchevêtrement.

15. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** les différences d'avance des mèches passant dans la buse d'enchevêtrement sont choisies de façon à ce que se forme lors de l'enchevêtrement un fil hybride bouclé dont les boucles sont à nouveau sensiblement lissées par le déclenchement du retrait en une ou plusieurs étapes successives de chauffage.

16. Utilisation des fils hybrides à faible retrait thermique selon la revendication 1 pour la fabrication de matières composites ou de produits textiles plats, en particulier pour la fabrication de non-tissés.