

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 283 831
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **88103578.6**

(51)

Int. Cl. 4: **D01F 6/62**, **D01D 5/098**

(22)

Anmeldetag: **08.03.88**

(30)

Priorität: **16.03.87 NL 8700617**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.88 Patentblatt 88/39

(84)

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

(71)

Anmelder: **Akzo N.V.**
Postbus 186 Velperweg 76
NL-6800 LS Arnhem(NL)

(72)

Erfinder: **Roos, Antonius, Dr.**
Kogge 26
NL-3904 SW Veenendaal(NL)

(74)

Vertreter: **Fett, Günter et al**
Akzo Patente GmbH Kasinostrasse 19 - 23
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(54)

Verfahren zur Herstellung von Garnen durch das Schmelzspinnen von Polyethylterephthalat.

(57)

Verfahren zur Herstellung von Garnen durch Schmelzspinnen von Polyethylterephthalat (PETP), wobei festes PETP in einem Arbeitsgang erschmolzen und das erschmolzene PETP durch Spinnndüsen extrudiert und zu einem Gespinst erstarrt wird, welches zu einem Garn verstreckt wird, gekennzeichnet durch folgende Bedingungen:

- a) das feste PETP hat eine relative Viskosität zwischen 1,8 und 2,1,
- b) vor dem Spinnen wird das PETP mit 0,1-0,8 Gew.-% eines Bis-ketenimins vermischt,
- c) das erschmolzene PETP wird von den Spinnndüsen mit einer Geschwindigkeit von 1500 bis 4000 m/min abgezogen, und
- d) das erhaltene Gespinst wird ohne Zwischenaufwicklung mit einer Verstreckungsrate von 1,5 bis 4,0 verstreckt, wobei die Verstreckungsrate derart gewählt wird, daß die Endgeschwindigkeit des Garns höchstens 6000 m/min beträgt.

EP 0 283 831 A1

Verfahren zur Herstellung von Garnen durch das Schmelzspinnen von Polyethylenterephthalat

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Garnen durch Schmelzspinnen von Polyethylenterephthalat, nachfolgend kurz PETP genannt, wobei in einem Arbeitsgang festes PETP erschmolzen, durch Düsenöffnungen gepreßt, zum Erstarren gebracht und zu einem Garn verstreckt wird.

Ein solches Verfahren ist bekannt und wird zum Beispiel für die Herstellung von Garnen für technische Anwendungsgebiete angewendet, wie zum Beispiel für die Verstärkung von Kautschuk-Artikeln wie Autoreifen.

Garne, die in Autoreifen verwendet werden, sollten vorzugsweise einen hohen Modul (HM) und einen niedrigen Schrumpf (LS) haben. Nachfolgend werden die gemäß der Erfindung hergestellten Garne HMLS-Garne genannt.

Die erfindungsgemäß hergestellten HMLS-Garne können auf bekanntem Weg zu Verstärkungscord für Reifen verarbeitet werden und dieser Kord kann, gemäß einem ebenfalls bekannten Verfahren, mit einem Haftmittel, einem sogenannten "Dip", versehen werden, wodurch ein "gedippter Kord" erhalten wird. Der gedippte Kord, der aus den erfindungsgemäß hergestellten HMLS-Garnen erhalten wird, hat einen niedrigen Heißluftschumpf (HAS/Hot air Shrinkage) im Bereich von 3,5 bis 1,5 %. HMLS-Garne mit den genannten Eigenschaften können auf bekannte Weise hergestellt werden, indem PETP mit einer Geschwindigkeit von ca. 4000 m/min zu einem Vorgarn mit einem hohen Orientierungsgrad gesponnen wird, das danach noch ca. 2-fach verstreckt werden muß. Dieses bekannte Verfahren hat den Nachteil, daß es nicht in einem Arbeitsgang durchgeführt werden kann, da in diesem Fall die Wickelgeschwindigkeit am Ende des Prozesses mindestens 6000 m/min betragen müßte. Solche Wickelgeschwindigkeiten stellen bei großen Produktionseinheiten zu hohe Anforderungen an die Wickelaggregate. Deshalb wird in der Praxis ein zweistufiges Verfahren verwendet. Zuerst wird das gesponnene Garn mit einer Geschwindigkeit von ca. 4000 m/min aufgewickelt, wonach das gewickelte Garn in einem getrennten Arbeitsgang verstreckt wird.

Zur Durchführung in einem einstufigen Prozeß müßte eine geringere Spinnengeschwindigkeit im Bereich zwischen 1500 und 4000 m/min gewählt werden, um das so erhaltene Vorgarn derart verstrecken und aufwickeln zu können, daß eine Geschwindigkeit von 6000 m/min nicht überschritten wird. Bei der üblichen relativen Viskosität des Polymers von ca. 2 weist das Vorgarn eine zu niedrige Vororientierung auf, so daß in einem einstufigen Prozeß die gewünschten HMLS-Eigenschaften nicht erzielt werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren der eingangs genannten Art zur Verfügung zu stellen, mit welchem HMLS-Garne in einem einstufigen Prozeß hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren zur Herstellung von Garnen, durch Schmelzspinnen von Polyethylenterephthalat (PETP), wobei festes PETP in einem Arbeitsgang erschmolzen, das erschmolzene PETP durch Spinnndüsen extrudiert und zu einem Gespinst erstarrt wird, welches zu einem Garn verstreckt wird, dadurch gelöst, daß folgende Bedingungen eingehalten werden:

a) das feste PETP hat eine relative Viskosität (nach der nachfolgend beschriebenen Art bestimmt) zwischen 1,8 und 2,1,

b) vor dem Spinnen wird das PETP mit 0,1-0,8 Gew.-% eines Bis-ketenimin, nachfolgend kurz BKI genannt, gemischt,

c) das erschmolzene PETP wird von den Düsenöffnungen mit einer Geschwindigkeit zwischen 1500 und 4000 m/min abgezogen, und

d) das erzielte gesponnene Produkt wird ohne Zwischenaufwicklung mit einer Verstreckungsrate von 1,5 bis 4,0 verstreckt, wobei die Verstreckungsrate derart gewählt wird, daß die Endgeschwindigkeit des Garns höchstens 6000 m/min beträgt.

Wenn höhere Viskositäten im Bereich zwischen 1,8 und 2,1 verwendet werden, ist ein Beheizen der Spinnndüsen oder der Spinnvorrichtung vorteilhaft.

Durch den Zusatz eines BKI in der oben genannten Menge, wird für das gesponnene Produkt eine höhere Spinn-Orientierung bewirkt, wodurch das verstreckte Garn die gewünschten HMLS-Eigenschaften besitzt.

Der Zusatz von BKI im PETP vor dem Spinnen ist an sich aus der US-PS 3,692,745 bekannt. Gemäß dem dort beschriebenen Verfahren wird BKI dem PETP zugesetzt, um die Konzentration der Carboxylgruppen des PETP zu verringern, mit dem Ziel einer höheren chemischen Stabilität. Von den unter c und d genannten Spinnbedingungen ist in dieser Patentschrift nichts erwähnt, noch ist ein Hinweis enthalten, daß bei Verwendung einer Kombination der Arbeitsgänge a bis d, ein HMLS-Garn hergestellt werden kann. Der Zusatz von BKI in das Polymer kann gemäß dem genannten US-Patent zum Beispiel dadurch erfolgen, daß man PETP-Körnern pulverförmiges BKI zufügt (sogenanntes Panieren). BKI kann auch dem zuvor erschmolzenen Polymer zugesetzt werden. Das bevorzugte BKI ist N,N'-bis(diphenylvinyliden)p-phenylendia-

min, welches einfach herstellbar ist und gute Ergebnisse liefert. Auch andere BKI-Typen können angewendet werden wie beispielsweise N,N'-bis (Diphenylvinyliden)-4,4'-diphenylmethan diamin und N,N'-bis-(diphenylvinyliden)-hexamethyldiamin.

Die Geschwindigkeit, mit der das Polymer von den Spinn­düsen abgezogen wird, liegt zwischen 1500 und 4000 m/min abhängig von der relativen Viskosität und den gewünschten Eigenschaften des Endproduktes. Bei niedrigen Abzugsgeschwindigkeiten ist in der Regel im letzten Arbeitsgang ein etwas höheres Verstreckverhältnis (z.B. um 4,0) erforderlich als mit einer höheren Abzugsgeschwindigkeit.

Die gemäß der Erfindung hergestellten Garne weisen die obengenannten HMLS-Eigenschaften auf. Sie haben darüber hinaus eine bessere thermische und chemische Stabilität als Garne mit HMLS-Eigenschaften, die ohne BKI gesponnen wurden. Die hohe Spinn­geschwindigkeit, die im allgemeinen bei HMLS-Garnen erforderlich ist, führt zu einer offenen Struktur, die gegenüber chemischen Angriffen und hohen Temperaturen empfindlich ist. Diese Empfindlichkeit nimmt durch den Zusatz von BKI ab.

Die verwendeten Parameter wie Titer (lineare Dichte), Modul, Festigkeit, 5% LASE (Load At Specified Elongation), Bruchdehnung und Heißluftschumpf bei 180°C werden gemäß ASTM D885-M-1979 bestimmt. Abweichend von diesen Vorschriften wird der Heißluftschumpf, HAS bezeichnet, bei 180°C und bei einer Vorspannung von 1 cN/tex gemessen.

Relative Viskosität

Sie wird ermittelt, indem 1 g PETP durch Erhitzen in 100 g Metakresol aufgelöst wird. Die Fließzeit t , der anschließenden Lösung wird mit Hilfe einer Kapillarröhre mit einem Innendurchmesser von 1,25 mm bei 25°C gemessen. Unter den gleichen Bedingungen wird die Fließzeit t_0 des Metakresols ohne PETP gemessen. Die relative Viskosität ist das Verhältnis t , zu t_0 .

Beispiele

Man geht von PETP-Körnern aus, die die in der nachfolgenden Tabelle angegebene relative Viskosität besitzen. Diese Körner werden mit der angegebenen Menge N,N'-bis (Diphenylvinyliden)p-phenylendiamin eingestäubt. Danach werden sie bei 290°C geschmolzen und durch eine erhitzte Spinn­düsenplatte mit 140 Bohrungen mit einem Durchmesser von 400 µm extrudiert. Nach dem Verlassen der Spinn­platte werden die Fäden mit einer Geschwindigkeit v_1 , wie in der Tabelle angegeben, abgezogen. Sie werden mit Luft bei Raumtemperatur gekühlt. Die Fäden werden über Galetten geführt und dann durch Wickeln mit einer Geschwindigkeit v_2 , wie in der Tabelle angegeben, verstreckt. Die Fäden haben die in der Tabelle unter "Garn" genannten Eigenschaften. Mit dem erhaltenen Garn wird auf bekannte Weise ein Reifenkord mit $dtex\ 1100\ (Z\ 472) \times 2\ (S\ 472)$ hergestellt. Danach wird der unbehandelte Kord in zwei Dip-Bädern gedippt, um die Haftung mit dem elastomeren Material zu verbessern. Die Eigenschaften des gedippten Kords werden ebenfalls in der Tabelle angegeben. Das Dippen des erfindungsgemäßen Kordes in zwei Bädern erfolgt auf einem an sich bekannten Weg. Hierbei wird in kontinuierlichen Verfahren der Kord durch ein erstes Bad zum Auftragen eines Vordips und dann durch ein zweites Bad zum Auftragen des Hauptdips geführt. Zwischen dem ersten und dem zweiten Bad wird der Kord 60 Sekunden lang bei 240°C und einer Spannung von 10 N getrocknet. Nach dem Auftragen des Hauptdips, d.h. nach dem Verlassen des zweiten Bads, wird der Kord noch einmal 120 Sekunden lang bei 220°C und einer Spannung von 4,5 N getrocknet.

Die Zusammensetzungen der Tauchbäder sind die gleichen wie im Beispiel der EP-A-201 114.

T a b e l l e

	Vergleichs- beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Beispiel 4
BKI (Gewichts-%)	-	0,3	-	0,3
Temp. der Spinn- düsenplatte (°C)	303	303	299	299
v_1 (m/min)	1500	1500	3000	3000
Rel. Visko. des gesp. Prod.	1,86	2,00	1,90	1,99
v_2 (m/min)	5700	4800	6900	5970
<u>Garneigenschaften</u>				
Titer (dtex)	1040	1064	1094	1040
Festigkeit (cN/tex)	79,7	76,9	74,2	72,7
Bruchdehnung (%)	9,5	10,0	10,2	10,1
<u>Eigensch. des gedippten Kords</u>				
Titer (dtex)	2402	2430	2484	2434
Festigkeit (cN/tex)	58,8	55,7	56,7	52,3
Bruchdehnung (%)	12,2	11,6	13,0	11,4
LASE 5% (cN/tex)	21,2	20,9	20,0	20,5
HAS bei 180°C (%)	3,7	3,1	2,9	2,5

Bei den Vergleichsbeispielen 1 und 3 wurde kein BKI verwendet. Es handelt sich also um Beispiele, die außerhalb der Erfindung liegen und werden deshalb Vergleichsbeispiele genannt.

Im Vergleichsbeispiel 1 wurde in einem einstufigen Verfahren mit den Geschwindigkeiten v_1 und v_2 gearbeitet, wie es in der industriellen Produktion immer noch der Fall ist. Bei sonst zufriedenstellenden Eigenschaften liegt der Heißluftschumpf (HAS) des getauchten Kords zu hoch, nämlich bei 3,7 %.

Im Vergleichsbeispiel 3 (ohne BKI Zusatz) ist das erreichte Produkt sehr gut, es war jedoch eine Aufwickelgeschwindigkeit von 6900 m/min erforderlich. Diese Geschwindigkeit kann für eine kurze Zeit im Labormaßstab angewendet werden, ist aber nicht im industriellen Maßstab und in wirtschaftlich vertretbarer Weise realisierbar.

Gemäß Beispiel 2 und 4 werden Garne mit Eigenschaften erhalten, die mit denen der Garne aus dem Vergleichsbeispiel 1 vergleichbar sind. Der günstige Einfluß des Verfahrens gemäß der Erfindung wird beim gedippten Kord erkennbar. Der Heißluftschumpf (HAS) des Kords in den Beispielen 2 und 4 ist deutlich

niedriger als beim Vergleichsbeispiel 1. Solch ein positiver Effekt wird ebenfalls beim Vergleichsbeispiel 3 erreicht, wobei dort jedoch - wie oben erwähnt - mit einer unerwünscht hohen Geschwindigkeit v_2 gearbeitet werden mußte, die in der Praxis nicht realisierbar ist. Außerdem übertrifft der schon günstige HAS-Wert des Beispiels 4 den Wert von Vergleichsbeispiel 3.

5

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Garnen durch Schmelzspinnen von Polyethylterephthalat (PETP),
 10 wobei festes PETP in einem Arbeitsgang erschmolzen und das erschmolzene PETP durch Spinn­düsen extrudiert und zu einem Gespinst erstarrt wird, welches zu einem Garn ver­streckt wird, gekennzeichnet durch folgende Bedingungen:
 - a) das feste PETP hat eine relative Viskosität zwischen 1,8 und 2,1,
 - b) vor dem Spinnen wird das PETP mit 0,1-0,8 Gew.-% eines Bis-ketenimins vermischt,
 - 15 c) das erschmolzene PETP wird von den Spinn­düsen mit einer Geschwindigkeit von 1500 bis 4000 m/min abgezogen, und
 - d) das erhaltene Gespinst wird ohne Zwischenaufwicklung mit einer Verstreckungsrate von 1,5 bis 4,0 ver­streckt, wobei die Verstreckungsrate derart gewählt wird, daß die Endgeschwindigkeit des Garns höchstens 6000 m/min beträgt.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bis-ketenimin ein N,N'-bis (diphenylvinyliden)p-phenylendiamin ist.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 3578

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,Y	DE-A-2 102 798 (AKZO NV) * Ansprüche * ----	1,2	D 01 F 6/62 D 01 D 5/098
Y	WO-A-8 301 253 (G. BHATT) * Ansprüche * ----	1,2	
D,Y	EP-A-0 201 114 (AKZO NV) * Ansprüche * -----	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			D 01 F C 08 K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-06-1988	Prüfer VAN GOETHEM G.A.J.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	