

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89107754.7**

51 Int. Cl.⁴: **D06M 15/41 , D06M 15/233**

22 Anmeldetag: **28.04.89**

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert
(Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

30 Priorität: **06.05.88 DE 3815543**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.12.89 Patentblatt 89/50

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

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

Anmelder: **E.I. DU PONT DE NEMOURS AND
COMPANY (a Delaware corporation)**
1007 Market Street
Wilmington Delaware 19898(US)

72 Erfinder: **Seltmann, Hans-Günther, Dr.**
Oranienburger Strasse 100
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Scheidt, Eugen**
Einsiedelstrasse 52
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Rebouillat, Serge, Dr.**
Airans Farges
F-01550 Collonges Fort l'Ecluse(FR)

74 Vertreter: **von Kreisler, Alek, Dipl.-Chem. et al**
Patentanwälte Von Kreisler-Selting-Werner
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
D-5000 Köln 1(DE)

54 **Zusammensetzung für die Oberflächenbehandlung von Polymerfasern.**

57 Bei wäßrigen Oberflächenbehandlungsmitteln für Polymerfasern auf Basis einer Harzzubereitung sollte die textile Bearbeitbarkeit der damit behandelnden Fasern und die Bindungsfestigkeit der Fasern zu einer Matrix verbessert werden. Dies gelang dadurch, daß man

- 1 - 30 Gew.-% eines polaren Phenoplasts vom Resoltyp

- 2 - 40 Gew.-% eines mit Resolen vernetzbaren Copolymeren einer radikalisch polymerisierbaren aromatischen Hydroxymethyl- und/oder Methylhalogenverbindung sowie

Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%, wobei

gewünschtenfalls bis zu 5 Gew.-% an weiteren Haftverbesserern miteinander kombiniert.

EP 0 345 455 A2

Oberflächenbehandlungsmittel für Polymerfasern

Die Erfindung betrifft ein Oberflächenbehandlungsmittel für Polymerfasern, damit behandelte Polymerfasern und ein Verfahren zur Beschichtung von Polymerfasern mit einem solchen Mittel. Das erfindungsgemäße wäßrige Oberflächenbehandlungsmittel führt zu einer besseren Verträglichkeit der Fasern mit einer Matrix, in die sie eingebettet werden. Dabei werden unter Fasern im Sinne der Erfindung sowohl
 5 Endlosfasern als auch Faserschnitte, gekräuselte Faserschnitte (Pulpe), Faserverbunde, Garne und dergleichen sowie textile Flächegebinde, seien sie gewoben, gestrickt, gewirkt oder in anderer Weise als non-wovens verbunden, verstanden.

Es ist bekannt, Kunststoffe mit organischen oder anorganischen Fasern zu verstärken, um bessere Materialeigenschaften zu erhalten. Die Reißfestigkeit solcher Verbundwerkstoffe oder andere mechanische
 10 Eigenschaften erhöhen sich dabei um den Betrag, der von den eingebauten Fasern herrührt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß das volle Leistungsvermögen der Fasern in vielen Fällen nicht ausgenutzt werden kann, da beim Zerreißvorgang an der Grenzfläche der Faser zur Matrix Bruch auftritt, und die Fasern sozusagen aus der Matrix herausgezogen werden. Derartige Phänomene werden insbesondere bei sehr reißfesten Fasern, beispielsweise Aramid-Fasern beobachtet.

Um dies zu verhindern, werden in der Technik Fasern mit Oberflächenbehandlungsmitteln, beispielsweise Epoxidharz-Zubereitungen oder auch mit anderen Harzen überzogen. Dies wird beispielsweise in US 4,557,967 und US 4,652,488 beschrieben. Für viele technische Anwendungen sind jedoch die damit verbundenen Verbesserungen der Haftfähigkeit der Fasern in der Matrix noch nicht ausreichend. Darüber hinaus führt die Behandlung der Fasern mit Epoxiden teilweise zu einer Versprödung, so daß die so
 20 behandelten Fasern bei nachfolgenden textilen Bearbeitungsschritten, wie dem Stricken oder Weben, brechen oder aufspießen können.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 25 381 ist ein TerpolymerLatex, der durch Emulsionspolymerisation von 2,3-Dichloro-1,3-butadien und einem Gemisch von wenigstens zwei verschiedenen ungesättigten Monomeren, z.B. 4-Vinyl-benzylchlorid, wobei die ungesättigten Monomeren zumindest einzeln mit
 25 2,3-Dichloro-1,3-butadien copolymerisierbar sind, hergestellt wird. Es werden dort ebenfalls Klebstoffsysteme beschrieben, die zum Verbinden von natürlichen und synthetischen Elastomeren mit starren und nichtstarren Substraten geeignet sind. Die Latizes enthalten, wenn sie zum Verkleben verwendet werden sollen, eine aromatische Nitrosoverbindung. Hinweise darauf, daß diese Latizes als Rohstoffe für ein Oberflächenbehandlungsmittel für Polymerfasern eingesetzt werden können, können den Unterlagen der
 30 Offenlegungsschrift nicht entnommen werden.

In der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 00 851 wird ein Bindemittel zum Aufvulkanisieren von Kautschuk auf vulkanisationsstabile Substrate beschrieben, das neben anderen Bestandteilen ein Copolymeres aus einem halogenierten konjugierten Dien, einem alkylierenden monoalkenyl-aromatischen Alkylhalogenid und gewünschtenfalls einer ungesättigten Carbonsäure enthält. Die Anmeldung beschreibt auch,
 35 daß man derartige Bindemittel zum Verkleben von Aramid-Fasern in Gummi verwenden kann. Weiterhin wird offenbart, daß man das Bindemittel auf vorbehandelten Fasern einsetzen kann, so z. B. auf Fasern, die mit einem Phenolharz vorbehandelt worden sind. Die Bindemittel gemäß dieser Anmeldung sind keine Oberflächenbehandlungsmittel für Polymerfasern. Sie liefern spröde Filme, die beim Knicken der Faser abplatzen können. Diese ungenügende Flexibilität wird auch beobachtet, wenn man die Bindemittel auf
 40 behandelten Fasern, etwa solchen Fasern, die mit einem Phenolharz als Primer vorbehandelt sind, einsetzt.

Selbst wenn man Fasern, beispielsweise Aramid-Fasern, mit den im folgenden beschriebenen in den erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmitteln eingesetzten Phenoplasten vom Resoltyp in wäßriger Lösung vorbehandelt und dann mit den Bindemitteln gemäß der DE 34 00 851 bestreicht, werden zum
 45 einen Abplatzungen (durch Sprödigkeit der Filme) und zum andern nicht voll befriedigende Festigkeiten der Verbunde so behandelte Fasern mit einer Matrix beobachtet.

Darüber hinaus enthalten die Bindemittel gemäß der DE 34 00 851 als Vernetzer aromatische Dinitrosoverbindungen. Wie zahlreiche Patente und Patentanmeldungen zeigen, hält die Fachwelt diese Verbindungen für unentbehrlich bei der Bindung von vulkanisierbaren Kautschukmischungen an vulkanisationsstabile Substrate. Bei Aramid-Fasern besteht jedoch die Befürchtung, daß aromatische Dinitrosoverbindungen oder ihre Folgeprodukte im Laufe von Alterungsvorgängen die mechanische Stabilität der Faser
 50 herabsetzen können.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Oberflächenbehandlungsmittel für Polymerfasern bereitzustellen, das bei textiler Bearbeitung der Fasern (Endlos-Fasern, Faserschnitte, Garne etc.) weder von der Faser abplatzt noch die Faser versprödet, und das beim Einbau der Fasern in eine Polymer-Matrix für hohe Bindungsfestigkeit der Faser zu einer Matrix sorgt.

In der industriellen Praxis wird es ferner gewünscht, die Flexibilitätseigenschaften der Fasern und die Schmierwirkung von Faserbeschichtungen zu verbessern und die Faser zu Faserreibung zu vermindern. Bei manchen Anwendungen wird gewünscht, die Wasseraufnahme der Faser zu reduzieren. Es ist daher Aufgabe der Erfindung, Oberflächenbehandlungsmittel für Fasern zu finden, die auch die Verarbeitungseigenschaften von Fasern, insbesondere von Aramid-Fasern, verbessern, in dem sie eine bessere Verarbeitbarkeit beim Stricken oder Weben, eine höhere Ermüdungsfestigkeit und einen geringere Wasseraufnahme bewirken.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein faserförmiges Polyamidmaterial, insbesondere ein faserförmiges aromatisches Polyamidmaterial bereitzustellen, das eine verbesserte Bindefähigkeit zu anderen Substraten, wie beispielsweise Gummi, aufweist, dabei befriedigende Weichheit und Verarbeitbarkeit zeigt, sowie ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegen Materialermüdung. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung derartiger faserförmiger Polyamide herzustellen, bei denen die Beschichtung mit dem Oberflächenbehandlungsmittel vor oder nach dem Verstrecken stattfinden kann.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein wäßriges Oberflächenbehandlungsmittel für Polymerfasern auf Basis einer Harzzubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält:

- 1 - 30 Gew.-% eines polaren Phenoplasts vom Resoltyp
- 2 - 40 Gew.-% eines mit Resolen vernetzbaren Copolymeren einer radikalisch polymerisierbaren aromatischen Hydroxymethyl-und/oder Methylhalogenverbindung sowie Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%,

wobei gewünschtenfalls bis zu 5 Gew.-% an weiteren Haftverbesserern zugegen sein können.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Fasern, die mit derartigen Oberflächenbehandlungsmitteln vergütet worden sind, ein Behandlungsverfahren von Fasern mit diesen Oberflächenbehandlungsmitteln und die Verwendung der Oberflächenbehandlungsmittel zum Überziehen von Polymerfasern.

Die erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmittel enthalten ein polares Phenoplast vom Resoltyp. Es handelt sich hierbei um ein Kondensationsprodukt aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd und Phenolen. Geeignete Phenoplaste können auf Basis von beispielsweise Phenol, Kresolen, Resorcin, Bisphenol-A oder Xylenolen hergestellt worden sein. Es handelt sich um basisch kondensierte Produkte mit einem Ansatzverhältnis von 1 bis 3 mol Aldehyd, insbesondere Formaldehyd, bezogen auf die Phenolkomponente. Derartige Phenoplaste vom Resoltyp sind bekannt. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Produkte, die so niedermolekular sind, daß sie in Wasser noch löslich oder zumindest dispergierbar sind.

Unter den Phenoplasten sind Phenolformaldehydharze bevorzugt. Ganz allgemein gilt hier, daß besonders den kürzerkettigen Produkten Bedeutung zukommt. So zeigt ein besonders bevorzugtes Produkt in 65 Gew.-%iger wäßriger Lösung eine Viskosität von 0,3 bis 1,4 Pas, insbesondere um 0,7 Pas.

Gute Ergebnisse wurden mit Resolen erzielt, die einerseits wasserlöslich sind und andererseits einen Erweichungspunkt zwischen 65 und 70°C aufweisen.

In den wäßrigen Oberflächenbehandlungsmitteln sind die Phenoplaste vom Resoltyp in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-% vorhanden.

Bevorzugt ist eine Phenoplast-Konzentration zwischen 2 und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

Als weitere Komponente enthalten die erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmittel 2 bis 40 Gew.-% eines mit Resolen vernetzbaren Copolymeren einer radikalisch polymerisierbaren aromatischen Hydroxymethyl- und/oder Methylhalogenverbindung, wobei diese Komponente vorzugsweise in dispergierter Form vorliegt.

Bei dieser Komponente handelt es sich generell um ein Copolymeres. Als radikalisch polymerisierbare Halogenmethylverbindungen sind insbesondere die folgenden Monomeren geeignet: 2-, 3- oder 4-Vinylbenzylchlorid (VBC), wobei die einzelnen Isomeren oder vorzugsweise deren Mischungen eingesetzt werden können, 2-, 3- oder 4-(1-Chlorethyl)-Vinylbenzol, 2-, 3- oder 4-(1-Chlorbutyl)-Vinylbenzol oder Chlormethylvinyl-naphthalin-Isomere.

Neben oder anstelle dieser radikalisch polymerisierbaren aromatischen Halogenmethylverbindungen können auch die entsprechenden Hydroxymethylverbindungen eingesetzt werden.

Vielfach entstehen diese Hydroxymethylverbindungen aus den Halogenmethylverbindungen bereits durch Hydrolyse, so z.B. bei Erwärmen der Monomeren oder der Polymeren während der Polymerisation oder bei der Lagerung. Die Copolymeren enthalten dann kleine Mengen an HCl, das wiederum die Reaktion des Resols mit dem Copolymeren oder mit der zu beschichteten Faser katalysieren kann.

Besonders wichtige Monomere im Sinne der Erfindung sind die isomeren Vinylbenzylchloride (VBC) und die isomeren Vinylbenzylalkohole (VBA). So kann beispielsweise eine Mischung aus 60 Gew.-% Metaverbindung (3 VBC) und 40 Gew.-% Paraverbindung (4 VBC) und deren Hydrolyseprodukte (3 VBA und 4 VBA) mit Erfolg eingesetzt werden.

In den erfindungsgemäß eingesetzten Copolymeren beträgt die Menge der radikalisch polymerisierbaren aromatischen Hydroxymethyl- und/oder Methylhalogenverbindung, bezogen auf Copolymer, im allgemeinen zwischen 1 und 40 Gew.-%. Bevorzugt sind hier Mengen zwischen 2 und 10, insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Copolymer.

5 Der Fachmann kann den Umwandlungsgrad der Halogenverbindung in die Alkoholverbindung (etwa VBC in VBA) in weiten Grenzen wählen. So können 10 % der Halogenmethylgruppen, aber auch 30, 50, 70 oder sogar mehr als 90 % verseift, d.h. in Hydroxymethylgruppen umgewandelt sein.

Die in den erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmitteln eingebauten Copolymeren bestehen darüber hinaus noch aus weiteren Monomerbausteinen. Als weitere Monomerbausteine sind hier insbesondere 10 Olefine oder Diolefine geeignet, welche auch Halogen enthalten können. Weiter verwendet werden können auch Ester oder Amide der Acryl- oder Methacrylsäure. Darüber hinaus hat es sich als vorteilhaft erwiesen, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren und/oder deren Salze miteinzupolymerisieren.

Ganz allgemein gilt hier das allgemeine Fachwissen der Polymerchemie, d.h. der Fachmann wird bei 15 der Auswahl geeigneter Monomere die Copolymerisations-Parameter zu beachten haben und danach Reaktionsbedingungen und Auswahl treffen.

Als Beispiele werden hier die folgenden Comonomeren aufgeführt: Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Crotonsäure. Styrol, Methylstyrol, Butadien, Isopren, halogenierte Butadiene, wie z.B. Dichlorbutadien, insbesondere 2,3-Dichloro-1,3-butadien, halogenierte 20 Isoprene, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Ethen, Propen.

Vinylester, Vinylether, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit primären Alkoholen der Kettenlänge C1-C18, funktionelle Acrylate oder Methacrylate, wie beispielsweise Hydroxyethylacrylat oder Hydroxymethacrylat, Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat, Acrylnitril, Acrylamid sowie substituierte Acryl- und/oder Methacrylamide.

25 Unter der breiten Auswahl der hier möglichen und geeigneten Copolymeren sind insbesondere Copolymere der genannten radikalisch polymerisierbaren aromatischen Hydroxymethyl- und/oder Methylhalogenverbindungen mit halogenierten Diolefinen geeignet, wobei auch noch ungesättigte Carbonsäuren miteinpolymerisiert werden können. Besonders geeignet sind daher Copolymere aus VBA und/oder VBC mit halogenierten Diolefinen und gewünschtenfalls ungesättigten Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren.

30 Ein bevorzugtes Copolymer besteht aus VBA und/oder VBC, Dichlorbutadien und Acrylsäure. Dabei hat es sich insbesondere als vorteilhaft erwiesen, Copolymere aus 80 bis 95 Gew.-% Dichlorbutadien, 2 bis 10 Gew.-% Acrylsäure und 2 bis 10 Gew.-% VBA und/oder VBC, bezogen auf Copolymer, aufzubauen. Ein besonders geeignetes Copolymer aus 3 Monomerbestandteilen wird in der DE 34 25 381 beschrieben.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionscopolymeren weisen insbesondere, wenn ungesättigte 35 Carbonsäuren mit zugegen sind, als Latex einen pH-Wert im Bereich zwischen 2 und 3 auf. Da derartige saure Zusammensetzungen bei der Faserbehandlung nicht wünschenswerte Effekte hervorrufen, ist es ratsam, den pH auf einen Wert im Bereich zwischen etwa 5 und 11, vorzugsweise 6 und 10, mit Säurefängern oder Puffern einzustellen. Als Säurefänger oder Puffer können Zinkoxid, dibasisches Bleiphosphat, Natriumacetat und dergleichen eingesetzt werden. Derartige Säurefänger werden in Mengen 40 eingesetzt, die ausreichen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten.

Die erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmittel können darüber hinaus noch weitere Haftverbesserer enthalten. Als Haftverbesserer haben sich hier ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, bei denen die Carbonylgruppe in Konjugation mit der Doppelbindung steht und/oder deren Derivate als günstig 45 erwiesen. Geeignet sind entsprechende Verbindungen mit 3 bis 10 C-Atomen, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und deren Derivate. Unter den Derivaten wiederum sind die Anhydride, die Amide, auch substituiert mit einer C₁-C₅-Alkylgruppe, die Ester und die Nitrile einsetzbar. Bevorzugte Haftvermittler sind beispielsweise Acrylsäure und die Halbestere der Maleinsäure, vorzugsweise mit C₁ - C₅-Alkoholen.

Eine andere Klasse von Haftvermittlern sind Melaminharze. Es sind dies Kondensationsprodukte von 50 Melamin mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd. Hier sind niedermolekulare wasserlösliche Kondensationsprodukte und deren Veretherungsprodukte mit niederen Alkoholen bevorzugt, also beispielsweise Hexamethylolmelamin, Hexamethylolmelamin-hexaalkylether, insbesondere -hexamethylether. Die Haftverbesserer werden in Mengen bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Oberflächenbehandlungsmittel, eingesetzt. Dabei hat es sich gezeigt, daß bei den ungesättigten Carbonsäuren und ihren Derivaten schon vergleichs- 55 weise geringe Mengen, nämlich z.B. 0,001 bis 1 Gew.-%, günstige Wirkungen hervorrufen. Mengen dieser Größenordnung sind oftmals als Restmonomergehalt in den zuvor beschriebenen Polymerisativen vorhanden, wobei der Fachmann den Gehalt an Restmonomeren durch Wahl der Polymerisationsbedingungen (z.B. über die Initiatormenge und Zugabeweise) steuern kann.

Die Melaminharze werden bevorzugt in Mengen bis 3 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, zugesetzt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymeren liegen vorzugsweise als Latex vor. Zur Herstellung der Oberflächenbehandlungsmittel gemäß Erfindung führt man daher am besten zunächst eine Emulsionspolymerisation zur Herstellung des Copolymeren durch. Zu dem so hergestellten Polymerlatex kann dann der Phenoplast vom Resoltyp zugegeben werden, wobei es bevorzugt ist, den Phenoplast vom Resoltyp als wäßrige Lösung oder Dispersion zuzugeben, dies gilt auch für die Haftverbesserer.

Die erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmittel enthalten meist von der Herstellung der Polymerdispersionen noch Hilfsstoffreste. Es sind dies insbesondere Emulgatoren und/oder Dispergatoren sowie Reste von Initiatoren etwa anorganische Salze.

Von wesentlicher Bedeutung für die Herstellung der den Oberflächenbehandlungsmitteln zugrunde liegenden Latizes sind die bei der Emulsionspolymerisation der Copolymeren eingesetzten oberflächenaktiven Mittel. Es werden hier anionische oberflächenaktive Mittel oder deren Mischungen mit nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln bevorzugt. Die oberflächenaktiven Mitteln werden in einem Bereich zwischen 0,01 und 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf einen Copolymer-Latex mit 40 % Aktivsubstanzgehalt, eingesetzt. Die Verwendung eines gemischten anionischen, nicht-ionischen oberflächenaktiven Systems mit einem Verhältnis von 1,3 bis 2,1 : 1, vorzugsweise 1,3 bis 2,0 : 1 anionisches zu nicht-ionischem Mittel wird bevorzugt. Repräsentative anionische Mittel sind Carboxylate, wie Fettsäureseifen aus Laurin-, Stearin- und Oleinsäure- sowie Acyl-Derivaten von Sarcosin, wie Methylglycin; Sulfate, wie Natriumlaurylsulfat; sulfatierte natürliche Öle und Ester, wie Türkisch-Rotöl und Alkylaryl-polyethersulfate; Alkylaryl-polyethersulfonate; Isopropyl-naphthalinsulfonate und Sulfosuccinate sowie Sulfosuccinanate; Phosphatester, wie partielle Ester komplexer Phosphate mit kurzkettigen Fettalkoholen; und Orthophosphatester von polyethoxilierten Fettalkoholen. Repräsentative nicht-ionische Mittel umfassen ethoxylierte (Ethylenoxid-Derivate), ein- und mehrwertige Alkohole, Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere; Ester, wie Glycerin-monostearat; Produkte der Dehydratisierung von Sorbitol, wie Sorbitan-monostearat und Polyethylenoxid-sorbitanmonolaurat; und Amine, wie Laurinsäure, Isopropenylhalogenid. Gegenwärtig wird ein 1,8 : 1-Gemisch von Natriumdodecyl-diphenylether-disulfonat als anionischem oberflächenaktivem Mittel und Nonylphenylpolyethylenglykol als nichtionischem oberflächenaktivem Mittel bevorzugt. Anionische und anionisch-nichtionische oberflächenaktive Systeme, die erfindungsgemäß verwendet werden müssen, sind im einzelnen beschrieben in "Emulsions: Theory and Practice", von Paul Becher, Kapitel 6, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1965, sowie in McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers, 1972 Annual".

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmittel auch noch weitere Zusatzstoffe enthalten, so beispielsweise Stabilisatoren. Unter den Stabilisatoren sind Chlorakzeptoren bevorzugt. Es sind dies Verbindungen, die abgespaltenes HCl binden können, beispielsweise Triethanolamin oder Epoxidverbindungen. Weitere Zusatzstoffe sind Farbstoffe.

Als weitere Zusatzstoffe können Verbindungsstoffe eingesetzt werden. Geeignete Verbindungsstoffe sind beispielsweise Zirkonaluminate, die sich von Zirkoniumoxychlorid ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) und von Aluminiumchlorohydrat ($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$) ableiten und selektiv mit Carbonsäuren umgesetzt eingesetzt werden. Weitere Verbindungsstoffe sind beispielsweise Aminosilane der allgemeinen Formel $\text{Y}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$, in der $n = 0$ bis 3, X eine hydrolisierbare Gruppe, beispielsweise eine Alkoxygruppe oder ein Halogenatom und Y eine organofunktionelle Gruppe darstellen. Beispiele sind 4-Aminopropyltriethoxysilan und andere Verbindungen, wie sie üblicherweise als Silanprimer im Handel sind. Weitere geeignete Verbindungsstoffe sind Titanate der allgemeinen Formel $\text{YOTi}(\text{OX})_3$, in der Y eine Isopropylgruppe und X einen langen organischen Rest, beispielsweise eine Stearatgruppe, darstellen.

Weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise UV-Absorber, so z.B. UV-Absorber auf Benzotriazolbasis.

Weitere Zusatzstoffe sind auch Pigmente, z.B. Pigmente, die bis zu Temperaturen bis 200°C Hitze stabil sind. Gewünschtenfalls können auch Emulgatoren oder Weichmacher in den erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmitteln vorhanden sein. Der Fachmann wird jedoch diese Komponenten vorsichtig dosieren, um ein Nachlassen der Bindungsstärke der so behandelten Faser zu einer Matrix zu verhindern.

Gemäß Erfindung können beschichtete Polymerfasern unterschiedlichster Art hergestellt werden. So können insbesondere beschichtete Fasern organischer Polymerer und zwar von Polymerisaten, wie von Polykondensaten, hergestellt werden. Besonders wichtige beschichtete Fasern sind Fasern aus Polyamiden, Polyestern, Polyimiden, Polyethern und/oder Polyurethanen und zwar auf Basis aromatischer und/oder aliphatischer Grundbausteine. Von besonderer Bedeutung sind beschichtete Fasern aus aromatischen Polyamiden.

Im Rahmen der Erfindung kommt beschichteten aromatischen Polyamidfasern besondere Bedeutung zu. Unter aromatischen Polyamidfasern werden hier ganz allgemein Fasern, (Endlos-Fasern, Faserkurz-

schnitte, Faserverbunde, Garne oder textile Flächengebilde) aus aromatischen Polyamiden mit faseriger Struktur angesehen. Dabei werden unter aromatischen Polyamiden solche Polymeren verstanden, die teilweise, überwiegend oder ausschließlich aus aromatischen Ringen bestehen, die durch Carbonamidbrücken und ggf. auch zusätzlich durch andere Brückenglieder miteinander verbunden sind. Die Struktur solcher aromatischen Polyamide läßt sich zum Teil durch die folgende allgemeine Formel verdeutlichen: $(-\text{CO}-\text{NH}-\text{A}_1-\text{NH}-\text{CO}-\text{A}_2)_n$, in der A_1 und A_2 aromatische und/oder heterocyclische Ringe bedeuten, die auch substituiert sein können. Eine wichtige Klasse von oberflächenvergüteten Fasern gemäß Erfindung leitet sich von aromatischen Copolyamiden ab.

Beispiele für derartige aromatische Polyamide sind: Poly-m-phenylen-isophthalamid, Handelsname Nomex^(R) (US 3,287,324); Poly-p-phenylen-terephthalamid, Handelsname Kevlar^(R) (DE 22 19 703). Geeignet sind weiterhin Polyamide dieser Struktur, bei denen zumindest einer der Phenylreste ein oder mehrere Substituenten, z.B. niedrige Alkylgruppen, Alkoxygruppen oder Halogenatome trägt. Weitere aromatische Polyamide enthalten zumindest teilweise Bausteine, die sich von der 3- bzw. 4-Aminobenzoesäure ableiten.

Weiter geeignet für die Vergütung mit den erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmitteln sind solche voll aromatischen Polyamidfasern, die nach der DE 22 19 646 in Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur über 150°C verstreckt worden sind.

Weiterhin sind auch aromatische Polyamide geeignet, die Diaminodiphenylengruppen enthalten, bei denen zwei Phenylreste, die je eine Amino- oder Carbonsäuregruppe tragen, über ein Brückenglied, z.B. ein Heteroatom (O, S, SO₂, NR, N₂ oder eine Gruppe CR₂ (mit R = H oder Alkylgruppen) oder eine Gruppe CO miteinander verbunden sind. Geeignet sind schließlich auch aromatische Polyamide, bei denen die aromatischen Ringe zum Teil durch Heterocyclen ersetzt sind oder die Heterocyclen als Substituenten oder Kettenglieder mitaufweisen, sowie Fasern gemäß US-PS 4,075,172.

Die erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmittel können in einfacher Weise auf die Fasern aufgebracht werden. So kann es zweckmäßig sein, die Fasern durch ein Bad, das das Oberflächenbehandlungsmittel enthält, zu ziehen und anschließend zu trocknen. Hernach ist es oftmals zweckdienlich, das Oberflächenbehandlungsmittel auf der Faser durch Wärmebehandlung zu härten. Dazu werden die beschichteten Fasern kurzzeitig höherer Temperatur ausgesetzt. So können beispielsweise Fasern mit hohem Schmelzpunkt einige Sekunden bis mehrere Minuten bei Temperaturen von 140 bis 180°C, vorzugsweise um 160°C, eingebrannt werden.

Die Beschichtung von Aramid-Fasern oder anderen Polyamidfasern mit den erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmitteln kann in unterschiedlichster Weise erfolgen, so beispielsweise in dem man die Fasern (Endlos-Fasern, Garne etc.) vor dem Trocknen, d.h. in noch nie getrocknetem Zustand (on line) oder nach dem Trocknen als getrocknetes Faser (off line) in ein mit dem Oberflächenbehandlungsmittel beschicktes Bad taucht. Gewünschtenfalls kann bei einem vielstufigen Prozeß die Faser auch mehrmals in ein Oberflächenbehandlungsmittel getaucht werden und wieder getrocknet werden. Das Trocknen kann durch Konvektion (heiße Luft z.B.), Wärmeleitung (z.B. Kontakttrocknung), Strahlung (z.B. Infra-Rot) erfolgen. Die Wärmebehandlung der Faser wird üblicherweise bei Temperaturen zwischen 80 und 220°C für einige Sekunden bis zu mehreren Minuten durchgeführt, in Abhängigkeit von den Erfordernissen des Trocknungsgrades für weitere Anwendungen. Dabei kann die Maschinengeschwindigkeit von einigen wenigen Metern pro Minute bis zu mehreren hundert Metern pro Minute gewählt werden, wobei über diese Maschinengeschwindigkeit in aller Regel auch die Aufnahmemenge des Oberflächenbehandlungsmittels geregelt wird. So können beispielsweise Polyamid und speziell Aramid-Fasern als Endlosfasern vor dem Verstrecken in nassem Zustand durch ein Bad gezogen werden, das das Oberflächenbehandlungsmittel enthält. Dabei kann das Oberflächenbehandlungsmittel einen Feststoffgehalt von 17 bis 30 Gew.-% aufweisen. Trocknung findet dann anschliessend, gewünschtenfalls durch Heißluft bei zum Beispiel 170°C, statt.

Die erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmittel können jedoch bei Polyamiden und speziell Aramiden auch auf Garne oder auf Cord oder auf textile Flächengebilde nach dem Trocknen aufgebracht werden. Dazu wird beispielsweise das Garn durch ein Bad geschickt, welches das Oberflächenbehandlungsmittel in einer Konzentration von 8 bis 30 Gew.-% enthält. Die Trocknung kann dann unter Spannung und bei Temperaturen von z.B. 120°C erfolgen.

Die erfindungsgemäß oberflächenvergüteten Fasern sind vielfältig einsetzbar. Sie zeigen beispielsweise bei Kaltklebverfahren bessere Substrathaftung, können jedoch auch in Kunststoffe eingebettet oder in Gummi einvulkanisiert werden, wobei die Fasern dann zu polaren wie apolaren Gummiarten verbesserte Bindefähigkeit aufweisen.

Beispiele

Beispiel 1

Vorprodukte / Methoden

5

1.1 Phenolharzlösung

Von einem wasserlöslichen Phenolharz mit einem Erweichungspunkt von 70°C wurde eine 65 Gew.-%ige wäßrige Lösung hergestellt.

10

1.2 Copolymerisat

Durch Emulsionspolymerisation wurde ein ca. 40 Gew.-%iger Latex eines Polymeren aus 90 Gew.-Teilen 2,3-Dichlor-1,3-butadien, 6 Gew.-Teilen Acrylsäure und 4 Gew.-Teilen Vinylbenzylchlorid (Mischung von 3 VBC und 4 VBC) in Gegenwart eines anionischen und eines nichtionischen Emulgators nach dem Beispiel 1 der DE 34 25 381 hergestellt.

15

20

1.3 Herstellung des Oberflächenbehandlungsmittels

Phenolharzlösung und Copolymerlatex wurden in verschiedenen Verhältnissen miteinander gemischt und daraus Oberflächenbehandlungsmittel mit einem Feststoffgehalt zwischen 10 und 25 Gew.-% hergestellt. Polyestergerewebe (Polyethylenterephthalat) und Polyamidgerewebe (6/6) wurden in die Lösungen getaucht und nach dem Trocknen bei Raumtemperatur 2 Minuten bei 160°C behandelt.

25

Zur Überprüfung der Eigenschaften der oberflächen- vergüteten Fasern wurden 2,5 cm breite Gewebestreifen geschnitten und diese mit einem handelsüblichen Polyurethanklebstoff (Macroplast^(R)UK 8205/5400, Henkel KGaA) zusammengeklebt. Zur Auswertung wurden Schälfestigkeiten der Verbunde gemessen.

30

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein Oberflächenbehandlungsmittel hergestellt, das 4 Gew.-% Phenolharz und 12 Gew.-% Copolymerisat enthielt.

35

Beispiel 3

Es wurde ein Oberflächenbehandlungsmittel hergestellt, das 3 Gew.-% Phenolharz und 8 % Copolymerisat enthielt.

40

Die erhaltenen Schälfestigkeiten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

45

50

55

Tabelle

5	Oberflächenbehandlungsmittel		Schälfestigkeit an:
		Polyestergewebe	Polyamidgewebe
	gemäß Erfindung:		
10	Beispiel 2	20 N/cm	16 N/cm
	Beispiel 3	17 N/cm	14 N/cm
	Vergleichsbeispiele:		
	Oberflächenbehandlungsmittel		
15	ohne Verbehandlung	10 N/cm	9 N/cm
	nur Copolymer 12%ig	17 N/cm	12 N/cm
	nur Phenolharz 5%	13 N/cm	10 N/cm
	Bindemittel gemäß EP-PS 161373	12 N/cm	10 N/cm
20	Schichtauftrag erst 4 %ig Phenolharz, dann 12 %ig Copolymer:		
		13 N/cm	10 N/cm

25 Beispiel 4

Ergebnisse an Aramid-Fasern

30

4.1 Beschichtung vor dem Verstrecken

Eine Aramid-Endlosfaser vom Typ p-Phenylendiamin-terephthalamid mit einem Wassergehalt von ungefähr 70 Gew.-% wurde durch ein Bad mit dem erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmittel (Gesamtfeststoff 17 Gew.-%, davon 12 Gew.-% Latex, 5 Gew.-% Phenolharz) gezogen und danach bei 35 170°C getrocknet. Die Feststoffaufnahme der Faser betrug etwa 2,7 Gew.-%, bezogen auf Faser. Die getrocknete Faser wurde in üblicher Weise verstreckt.

4.2 Ein Aramid-Garn von gleichem chemischem Aufbau wurde nach dem Trocknen (off line) durch das gleiche Bad des Oberflächenbehandlungsmittels gezogen und anschließend bei ca. 120°C getrocknet. Das 40 Garn hatte eine Vorspannung von 0,6 daN; es handelte sich um ein unverdrilltes 1670 dtex Garn. Das Garn durchlief das Tauchbad mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 m/min. Die Feststoffaufnahme betrug ca. 3 %.

4.3 Die vor dem Trocknen (on line) und nach dem Trocknen (off line) beschichteten Garne wurden einem Klebe- und Ermüdungstest unterzogen (Cofad-Test). Dazu wurde die dynamische Materialermüdung 45 an einem faserverstärkten Gummiblock gemessen, wozu ein Scheibenermüdungstester, der die Gummiblocks zylindrisch preßt und ausdehnt, (siehe dazu US-Patent 2 559 069) eingesetzt. Die Materialermüdung wurde entweder visuell oder mechanisch ermittelt, indem die Verstärkungsfasern durch Auflösen des Gummis in Toluol freigelegt wurden.

Die Klebecharakteristik wurde vor und nach Ermüdung gemessen, indem die Garne aus dem Gummiblock 50 gezogen wurden.

Zur Herstellung der Probekörper wurden nach Verstrecken behandelte Aramid-Garne (Kevlar^(R) 1670 dtex, 80 T/M) in unterschiedliche Kautschukmischungen eingebracht und vulkanisiert bei 160°C während einer Zeitdauer von 20 min. Dazu wurden die Kautschukmischungen mit den Garnen zwischen 2 platten einer elektrisch heizbaren hydraulischen Presse gepreßt (18 t).

55 Zur Bestimmung der Haftfähigkeit der Garne wurden diese mit einer Zuggeschwindigkeit von 125 mm/min. aus den Gummiblocken gezogen.

Für die nach dem Verstrecken mit dem erfindungsgemäßen Mittel behandelten Fasern ergaben sich Zugkräfte von 200 N (Gummimischung ACM); 226 N (Gummimischung CR); 196 N (Gummimischung

EPDM) verglichen mit 93/145/100 für unbehandelte Fasern und 173/141/115 für konventionell behandelte Fasern.

5 Strickversuche mit behandelten Garnen

Aramid-Garne (Kevlar^(R)) wurden auf einer ELHA^(R) Kreisstrickmaschine (Modell RRU) verstrickt. Der Test dauerte 4 Stunden. Die Maschinengeschwindigkeit war 670 min⁻¹, die Strickgeschwindigkeit 15m/min. Im Gegensatz zu unbehandelten Fasern wurde kein Verschleießen beobachtet. Das Bild der Strickware war einheitlich. Weiterhin bildeten sich keine Ablagerungen in der Strickmaschine. Dies bedeutet, daß die erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlungsmittel die Verstrickbarkeit von Aramid-Garnen deutlich verbessern.

15 Ansprüche

1. Wäßriges Oberflächenbehandlungsmittel für Polymerfasern auf Basis einer Harzzubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält
 - 1 - 30 Gew.-% eines polaren Phenoplasts vom Resoltyp
 - 20 - 2 - 40 Gew.-% eines mit Resolen vernetzbaren Copolymeren einer radikalisch polymerisierbaren aromatischen Hydroxymethyl- und/oder Methylhalogenverbindung sowie Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%, wobei gewünschtenfalls bis zu 5 Gew.-% an weiteren Haftverbesserern zugegen sein können.
2. Oberflächenbehandlungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenoplast ein wasserlösliches Produkt ist.
3. Oberflächenbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenoplast in 65 Gew.-%iger wäßriger Lösung eine Viskosität von 0,3 bis 1,4 Pas aufweist.
4. Oberflächenbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere in dispergierter Form vorliegt, und als reaktive Komponente eingebaut 3- und/oder 4-Vinylbenzylalkohol (VBA) und/oder 3- und/oder 4-Vinylbenzylchlorid (VBC) enthält.
- 30 5. Oberflächenbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe von VBA und VBC 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Copolymer, beträgt.
6. Oberflächenbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer außer aus VBA und/oder VBC zumindest aus einem der folgenden Comonomeren aufgebaut ist:
 - 35 - Ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren, die auch als Salz vorliegen können,
 - Olefine oder Diolefine, die auch Halogen enthalten können,
 - Ester oder Amide der Acryl- oder Methacrylsäure.
7. Oberflächenbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere aus VBA und/oder VBC, halogenierten Diolefinen und ungesättigten Carbonsäuren besteht.
- 40 8. Oberflächenbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere aus VBA und/oder VBC, Dichlorbutadien, insbesondere 2,3-Dichloro-1,3-butadien und Acrylsäure besteht.
9. Oberflächenbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere aus
 - 45 80 bis 95 Gew.-% Dichlorbutadien, insbesondere 2,3-Dichloro-1,3-butadien
 - 2 - 10 Gew.-% Acrylsäure und
 - 2 - 10 Gew.-% VBA und/oder VBC, bezogen auf Copolymer, besteht.
10. Oberflächenbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Haftverbesserer ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, bei denen die Doppelbindung in Konjugation mit der Säuregruppe steht, deren Anhydride, Amide, Ester oder Nitrile eingesetzt werden.
- 50 11. Oberflächenbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Haftverbesserer Melaminharze und/oder deren Veretherungsprodukte mit niederen Alkoholen eingesetzt werden.
- 55

12.Oberflächenbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Zusatzstoffe Stabilisatoren, insbesondere Chlor-Akzeptoren und/oder UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Verbindungsstoffe wie die Umsetzungsprodukte von Zirkonaluminaten mit Carbonsäuren, Aminosilane oder Titanate enthalten sind.

5 13.Polymerfaser, dadurch gekennzeichnet, daß sie zumindest anteilsweise mit einem Oberflächenbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 12 beschichtet ist.

14.Polymerfaser nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Polyamiden, Polyestern, Polyimiden und/oder Polyurethanen aufgebaut ist.

15.Polymerfaser nach einem der Ansprüche 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus aromatischen Polyamiden aufgebaut ist.

16.Polymerfaser nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Beschichtungsmittel 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Fasergewicht, beträgt.

17.Verfahren zur Modifizierung von Polymerfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Faser mit einem Oberflächenbehandlungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 12 behandelt, in dem man sie vor oder nach dem Trocknen in ein mit dem Oberflächenbehandlungsmittel beschicktes Bad taucht und gewünschtenfalls kurzzeitig bei Temperaturen über 100°C trocknet und/oder nachbehandelt.

18.Verwendung von Oberflächenbehandlungsmitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zu Modifizierung von organischen oder anorganischen Polymerfasern, vorzugsweise Polyamid- oder Polyimidfasern, insbesondere aromatischen Polyimidfasern.

20

25

30

35

40

45

50

55