

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 755 465 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:

**13.01.1999 Patentblatt 1999/02**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **D01F 6/60**

(86) Internationale Anmeldenummer:

**PCT/CH96/00042**

(21) Anmeldenummer: **96900825.9**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

**WO 96/24711 (15.08.1996 Gazette 1996/37)**

(22) Anmeldetag: **05.02.1996**

(54) **POLYAMID-66-MONOFILAMENTE FÜR PRÄZISIONSGEWEBE**

POLYAMIDE-66-MONOFILAMENTS FOR PRECISION FABRICS

MONOFILAMENTS DE POLYAMIDE 66 POUR TISSUS DE PRECISION

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**CH DE ES FR GB IE IT LI PT**

• **SCHAFFNER, Paul**

**CH-6010 Kriens (CH)**

(30) Priorität: **09.02.1995 CH 383/95**

(74) Vertreter: **Herrmann, Peter Johannes, Dr.**

**Rhodia Filtec AG**

**Patentabteilung MP**

**6021 Emmenbrücke (CH)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

**29.01.1997 Patentblatt 1997/05**

(73) Patentinhaber: **Rhodia Filtec AG**

**6021 Emmenbrücke (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 074 327**

**EP-A- 0 085 972**

**EP-A- 0 098 616**

**EP-A- 0 423 806**

**EP-A- 0 423 808**

**GB-A- 2 148 788**

**US-A- 4 701 377**

(72) Erfinder:

• **KURT, Max**

**CH-6023 Rothenburg (CH)**

**EP 0 755 465 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**

Die Erfindung betrifft dimensionsstabile Polyamid-66-Monofilamente, mit einem Titer von dtex 4f1-150f1, zur Herstellung von Präzisionsgeweben.

Beim Siebdruck wird im allgemeinen mit Präzisionsgeweben aus Polyester (PET) gearbeitet. Der Grund für diese Bevorzugung gegenüber Polyamid ist der deutlich höhere Modul und die geringere Relaxation, d. h. geringerer Spannungsverlust der gespannten Siebe, von PET. Ein hoher Modul des Präzisionsgewebes bewirkt eine höhere Prozesssicherheit im Spannvorgang sowie eine höhere Druckpräzision durch bessere Rückspannkraft. Eine geringe Relaxation wirkt sich positiv auf die Gebrauchsdauer der Druckschablonen aus.

Beim Direktfließendruck ist die Situation anders. In diesem Bereich wird mit Pigment-Farbstoffen gearbeitet, welche sehr abrasiv sind. Es ist bekannt, dass die Widerstandsfähigkeit von Polyamid-Präzisionsgeweben gegenüber diesen Farbstoffen deutlich höher ist als jene der Polyester-Präzisionsgewebe, so dass sich die spezifischen Vor- und Nachteile von Polyester und Polyamid in etwa die Waage halten. Aus diesem Grund wird im Direktfließendruck neben Polyester vielfach auch Polyamid eingesetzt. Durch die Optimierung der Gewebeherstellung wurde bereits versucht, den Modul und das Relaxationsverhalten von Polyamid-Geweben in Richtung Polyestergerewebe entscheidend zu verbessern (H.P. Lisson, Serigraphie/-Siebdruckpraxis 5/92, S.36-43). Das erhaltene Polyamidgewebe weist zwar gegenüber dem normalen Polyamidgewebe gewisse Verbesserungen auf, diese sind aber hinsichtlich des Moduls und des Relaxationsverhaltens der Monofilamente noch ungenügend.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Monofilament zur Verfügung zu stellen, welches gegenüber dem Standard-Polyamidfilament einen deutlich höheren Modul aufweist.

Eine weitere Aufgabe ist es, die Relaxation resp. den Spannungsverlust im wässrigen Medium so zu verbessern, dass wenigstens das Niveau von Polyester erreicht wird.

Eine weitere Aufgabe ist es, Monofilamente bereitzustellen, die es erlauben, Präzisionsgewebe, insbesondere für den Direktfließen- und Hohlkörperdruck, mit den gewünschten Eigenschaften ohne zusätzlichen Arbeitsgang herzustellen.

Die erfindungsgemässe Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die Festigkeit der Monofilamente 60 bis 71,1 cN/tex bei einer Dehnung von weniger als 25 %, der spezifische LASE, bezogen auf den Ausgangstiter, bei 2 % wenigstens 7.5 cN/tex, bei 5 % wenigstens 18 cN/tex und bei 10 % wenigstens 40 cN/tex und die Trockenrelaxation weniger als 25% betragen.

Es ist überraschend, dass mit den erfindungsgemässen Monofilamenten ein Präzisionsgewebe mit einem um etwa 25% höheren Modul (T 10-Wert) und ein um etwa 50 % gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Relaxationsverhalten erreicht wird. Das erhaltene Gewebe zeichnet sich ausserdem durch ein sehr gleichmässiges Warenbild aus, und die Gefahr von Kettfadenbrüchen in der Weberei ist stark reduziert.

Die Retardation gibt das Kriechverhalten eines thermoplastischen Monofilaments wieder. Besonders vorteilhaft ist eine Retardation am Monofilament von weniger als 8 %. Eine Retardation von mehr als 8 % im Monofilament führt zu ungenügenden Dimensionsstabilitäten am fertigen Gewebe.

Messmethoden:

Die Messung der mechanischen Eigenschaften der Monofilamente erfolgte nach den Normen DIN 53815 und DIN 53834.

Die Retardation (Kriechen) der Filamente wurde gemessen, indem ein Monofilament mit einer Spannung von 2,5 cN/dtex belastet wurde und anschliessend die Längung in Funktion der Zeit aufgezeichnet wurde. Die Angabe der Retardation erfolgt in Prozent, bezogen auf die Ausgangslänge nach einer Retardationszeit von 120 Minuten.

Die Relaxation der Filamente im trockenen Zustand wurde gemessen, indem ein Monofilament mit einer Spannung von 2,5 cN/dtex belastet wurde und anschliessend der Spannungsverlust in Funktion der Zeit aufgezeichnet wurde. Die Angabe der Relaxation erfolgt in Prozent, bezogen auf die Ausgangsspannung nach einer Relaxationszeit von 60 Minuten.

Die Messung der Nassrelaxation des Monofilaments erfolgt in Anlehnung an den Spannvorgang und den anschliessenden Einsatz eines Siebes in der Siebdruckpraxis. Ähnlich wie beim Spannen eines Gewebes auf dem Spannrahmen wird der Faden zuerst gezogen und während 10 Minuten mit einer konstanten spezifischen Kraft von 2,5 cN/dtex gehalten (Längung resp. Retardation "trocken"). Anschliessend erfolgt die eigentliche Messung der Relaxation, indem die Länge des Fadens konstant gehalten und während 10 Minuten der Spannungsabbau gemessen wird (Relaxation "trocken"). Nach dieser "trockenen Phase" werden die Fäden, immer noch bei konstant gehaltener Länge, in Wasser eingetaucht, und nach 30 Minuten wird wiederum der Spannungsabbau registriert ("Relaxation nass"). Die Differenz der Spannungsmessungen vor und nach der Relaxationsphase (10 min trocken und 10 min nass) ergibt die Nassrelaxation. Der Wert wird in Prozent angegeben.

Besonders vorteilhaft ist eine Nassrelaxation von weniger als 25%.

Bei den K/D-Diagrammen von Gewebestreifen ist der Kurvenverlauf, insbesondere im unteren Dehnungsbereich, stark von der Strukturprägung in einem Gewebe in Kett- und Schussrichtung abhängig. Je nach Web- und Ausrüstbedingungen kann z.B. der Schussfaden relativ geradlinig im Gewebe liegen, während dem der Kettfaden eine starke wellenförmige Strukturprägung aufweist. Dies führt zu stark unterschiedlichen Werten, insbesondere bei den Bezugs-  
kräften. Zur Kompensation der durch die Strukturprägung bedingten Wechselwirkung zwischen Kette und Schuss im Gewebe sollten für die Bestimmung der Bezugskräfte im Gewebe stets beide Richtungen resp. das arithmetische Mittel von Kette und Schuss bestimmt werden. Um den Effekt der Strukturprägung zu minimieren und ein effektiv mit den Fadeneigenschaften korrespondierendes Resultat zu erhalten, werden die Gewebeproben mit einer Vorspannkraft von 1.0 cN/dtex gemessen. Die Messung erfolgte an 5 cm breiten Gewebestreifen und einer Einspannlänge von 200 mm nach DIN-Vorschrift 53 857.

Die Relaxation eines Gewebes im nassen Medium wurde gemessen, indem aus den verschiedenen Präzisionsgeweben Siebe des Formats 43 x 53 cm hergestellt wurden. Dabei wurden die Präzisionsgewebe auf dem Spanngerät auf 25 N/cm vorgespannt, anschliessend verklebt, versiegelt und während 5 Tagen gelagert. Die Messung der Nassrelaxation erfolgte anschliessend. Dazu wurde die Ausgangsspannung der Schablone gemessen, diese darauf während 24 Stunden in Wasser gelegt und nach der Elimination des Oberflächenwassers die Spannung danach erneut gemessen. Aus der Differenz der Spannungsmessungen vor und nach dem Wasserbad ergibt sich die Nassrelaxation. Der Wert wird in % Spannungsverlust angegeben.

Die Erfindung soll anhand von Beispielen erläutert werden.

#### Ausführungsbeispiel 1 (Fadenherstellung):

Die Fäden aus Polyamid 66 wurden mit einer Spinnengeschwindigkeit von 320 m/min schmelzgesponnen. Mit dem angewendeten Gesamt-Streckverhältnis von 4.70 ergab sich eine Aufspulgeschwindigkeit von 1510 m/min. Die Temperatur der Liefegaletten betrug jeweils 70°C, jene der Streckgaletten wurde zwischen 180 und 220°C variiert.

In Tabelle 1 sind verschiedene Varianten mit ihren wichtigsten Verfahrenseinstellungen und Fadeneigenschaften zusammengestellt. Zusätzlich wurde ein Standard-Polyamid-Monofil (Variante 1) in die Untersuchung miteinbezogen.

Tabelle 1

| Variante            |          | 1*   | 2    | 3    | 4    |
|---------------------|----------|------|------|------|------|
| Streckbedingungen:  |          |      |      |      |      |
| Gesamtverstr.       | [-]      | 4.0  | 4.7  | 4.7  | 4.7  |
| Liefertemp.         | [°C]     | 70   | 70   | 70   | 70   |
| Strecktemp.         | [°C]     | 180  | 220  | 220  | 220  |
| Relax. Verh.        | [-]      | 0.95 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| Aufspulgeschw.      | [m/min]  | 1240 | 1510 | 1510 | 1510 |
| Fadeneigenschaften: |          |      |      |      |      |
| Titer               | [dtex]   | 46.0 | 47.1 | 33.6 | 22.4 |
| Festigkeit          | [cN/tex] | 53.7 | 69.7 | 70.7 | 71.1 |
| Dehnung             | [%]      | 36.0 | 21.9 | 21.7 | 19.6 |
| LASE 2%             | [cN]     | 25.9 | 38.1 | 31.0 | 22.2 |
| spez. LASE 2%       | [cN/tex] | 5.6  | 8.1  | 9.2  | 9.9  |
| LASE 5%             | [cN]     | 52.6 | 95.1 | 72.8 | 55.3 |
| spez. LASE 5%       | [cN/tex] | 11.4 | 20.2 | 21.7 | 24.7 |
| LASE 10%            | [cN]     | 125  | 208  | 160  | 121  |
| spez. LASE 10%      | [cN/tex] | 27.2 | 44.2 | 47.6 | 54.0 |
| KS                  | [%]      | 6.4  | 7.7  | 8.2  | 8.1  |
| TS 160°C            | [%]      | 3.7  | 4.8  | 5.1  | 5.2  |
| TS 190°C            | [%]      | 5.1  | 6.4  | 6.5  | 6.4  |
| Trockenrelaxation   | [%]      | 26.8 | 21.9 | 19.3 | 18.4 |
| Nassrelaxation      | [%]      | 31.7 | 20.2 | -    | -    |
| Retardation         | [%]      | 10.5 | 6.2  | 6.6  | 6.3  |

\* Standard-Polyamid 66-Monofil

## Ausführungsbeispiel 2 (Gewebeherstellung):

Die Herstellung des Rohgewebes (Fertigungsstufe 1) erfolgte auf handelsüblichen Webmaschinen. Kett- und Schussgarn sind dabei im Durchmesser gleich. Der Titer beträgt 47 dtex.

In der Ausrüststufe (Fertigungsstufe 2) wird das Gewebe in einem oder mehreren thermischen Ausrüstschritten derart behandelt, dass beim fertigen Gewebe eine Symmetrie der Fadenzahlen in Schuss- und Kettrichtung von  $\pm 1$  Faden/cm sowie ein symmetrisches Kraft/Dehnungsverhalten resultieren.

In einem Webversuch wurde die Fadenvariante 2 sowohl in der Kette wie im Schuss eingesetzt. Tabelle 2 zeigt die aus Kett- und Schussrichtung arithmetisch gemittelten Bezugskräfte bei 10 % (T10-Wert) und die Nassrelaxation eines fertigen Präzisionsgewebes aus der Fadenvariante 2 im Vergleich zu einem Standard-Präzisionsgewebe (aus Fadenvariante 1). Es ist ersichtlich, dass das Präzisionsgewebe aus Fadentyp 2 einen um ca. 25 % höheren T10-Wert und eine um ca. 50% verbesserte Nassrelaxation aufweist.

Tabelle 2

| Variante       |            | 2    | 1*   |
|----------------|------------|------|------|
| T10-Wert       | [daN/cm]   | 10.4 | 8.1  |
| spez. T10-Wert | [cN/tex]   | 36.3 | 28.7 |
| Fadendichte    | [Fäden/cm] | 58   | 58   |
| Nassrelaxation | [%]        | 8.5  | 16.2 |

\* Standard-Polyamid 66-Präzisionsgewebe

Eine Zeichnung soll die Ergebnisse der Erfindung weiter erläutern.

Es zeigen:

Fig. 1 die K/D-Diagramme gemäss den erfindungsgemässen Monofilamenten im Vergleich zu den bekannten Polyamid- und Polyestermonofilamenten.

Fig. 2 die entsprechenden Retardationskurven (Kriechen).

Fig. 3 das Relaxationsverhalten des erfindungsgemässen Monofilamentes

Fig. 4 zeigt über Kette und Schuss gemittelte K/D-Diagramm des Präzisionsgewebes mit dem erfindungsgemässen Monofilament im Vergleich zum bekannten Polyamid-Präzisionsgewebe.

Aus den K/D-Diagrammen der Fig. 1 ist ersichtlich, dass der erfindungsgemässe Typ 2 gegenüber dem Standard-PA6.6 Typ 1 einen wesentlich höheren Modul aufweist. Verglichen mit dem Polyester ist aber klar sichtbar, dass letzterer vor allem im untersten Bereich der Dehnung immer noch einen deutlich steileren Kurvenanstieg aufweist.

Figur 2 zeigt die Retardationskurven (Kriechen) von PA-Standard Typ 1 und den beiden erfindungsgemässen Monofil-Typen 2 und 3. Es ist ersichtlich, dass diese mit einer Retardation von 6,2% resp. 6,6% deutlich besser sind als der Standard-Typ mit 10,5%.

Die Retardationskurven wurden aufgenommen, indem die Fäden mit einer Spannung von 2,5 cN/dtex belastet wurden und anschliessend die Längung mit der Zeit, angegeben in % gegenüber der Ausgangslänge, gemessen wurde.

Figur 3 zeigt das Relaxationsverhalten unter praxisnahen Bedingungen des erfindungsgemässen Monofilaments 2 im Vergleich zu einem Standard Polyamid-66-Monofilament (PA66) 1 und einem Standard Polyester (PET)-Monofilament 3. Vor der Zugabe von Wasser wurden die Monofilamente während 10 min trocken relaxiert. Nach der Trockenrelaxation zeigt das erfindungsgemässe Monofilament mit 2,8 % deutlich die geringste Relaxation gegenüber dem Standard PA66 Monofilament mit 11,1 % und PET mit 9,1 %. Mit der Zugabe von Wasser zeigt das erfindungsgemässe Monofilament nach 60 min eine Gesamtrelaxation (Anteil Trockenrelaxation und Anteil Nassrelaxation) von 20,2 % im Vergleich zu 31,7 % beim Standard PA66-Monofilament. Das erfindungsgemässe Monofilament liegt zudem im Bereich eines Polyester-Monofilaments, welches nach der Wasserbehandlung eine Gesamtrelaxation von 18,2 % aufweist.

Figur 4 zeigt das über Kette und Schuss gemittelte K/D-Diagramm des Präzisionsgewebes aus dem erfindungsgemässen Monofilament 2 im Vergleich zum bekannten Polyamid-Präzisionsgewebe 1 (Gewebestreifen von jeweils 5 cm Breite). Es ist ersichtlich, dass der Modul des Gewebes aus dem erfindungsgemässen Monofilament 2 deutlich über jenem des Standard-Polyamid 66-Gewebes 1 liegt.

Das erfindungsgemässe Polyamidmonofilament kombiniert in hervorragender Weise, ohne chemische Modifikationen des Polymers, die für den Siebdruck erforderlichen Eigenschaften eines Polyamids mit jenen von Polyester. Es resultieren ein um etwa 40 % verbesserter LASE bei 2% und eine um etwa 35% verbesserte Nassrelaxation gegenüber dem Standard-Polyamid-66-Monofilament. Das Monofilament ist für Präzisionsgewebe, bevorzugt zum Einsatz im Di-

rektfließen- und Hohlkörperdruck geeignet.

## Patentansprüche

1. Dimensionsstabile Polyamid-66-Monofilamente, mit einem Titer von dtex 4f1-150f1, zur Herstellung von Präzisionsgeweben, dadurch gekennzeichnet, dass die Festigkeit der Monofilamente 60 bis 71,1 cN/tex bei einer Dehnung von weniger als 25 %, der spezifische LASE, bezogen auf den Ausgangstiter bei 2 % wenigstens 7,5 cN/tex, bei 5 % wenigstens 18 cN/tex und bei 10 % wenigstens 40 cN/tex und die Trockenrelaxation weniger als 25% betragen.
2. Polyamidmonofilamente nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Nassrelaxation weniger als 25 %.
3. Polyamidmonofilamente nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Retardation von kleiner als 8%.

## Claims

1. Dimensionally stable nylon-6,6 monofilaments having a linear density of 4f1-150f1 dtex for producing precision wovens, characterized in that the monofilaments have a breaking strength of 60-71.1 cN/tex, a breaking extension of less than 25 %, a specific LASE at 2 %, based on the original linear density, of at least 7.5 cN/ tex, a specific LASE at 5 %, based on the original linear density, of at least 18 cN/tex, a specific LASE at 10 %, based on the original linear density, of at least 40 cN/ tex, and a dry relaxation of less than 25 %.
2. Polyamide monofilaments according to Claim 1, characterized by a wet relaxation of less than 25 %.
3. Polyamide monofilaments according to Claim 1, characterized by a retardation of less than 8 %.

## Revendications

1. Monofilaments de polyamide 6.6 stables dimensionnellement, avec un titre de 4f1-150f1, pour la fabrication de tissus de précision, caractérisés en ce que la ténacité des monofilaments est comprise entre 60 et 71,1 cN/tex par un allongement inférieur à 25 % ; que la valeur LASE spécifique, calculée sur la base du titre de sortie, est au moins égale à 7,5 cN/tex à 2 %, 18 cN/tex à 5 % et 40 cN/tex à 10 % ; et que la valeur de relaxation à sec est inférieure à 25 %.
2. Monofilaments de polyamide selon la revendication 1, caractérisés par une valeur de relaxation au mouillé inférieure à 25 %.
3. Monofilaments de polyamide selon la revendication 1, caractérisés par une valeur de retardement inférieure à 8 %.

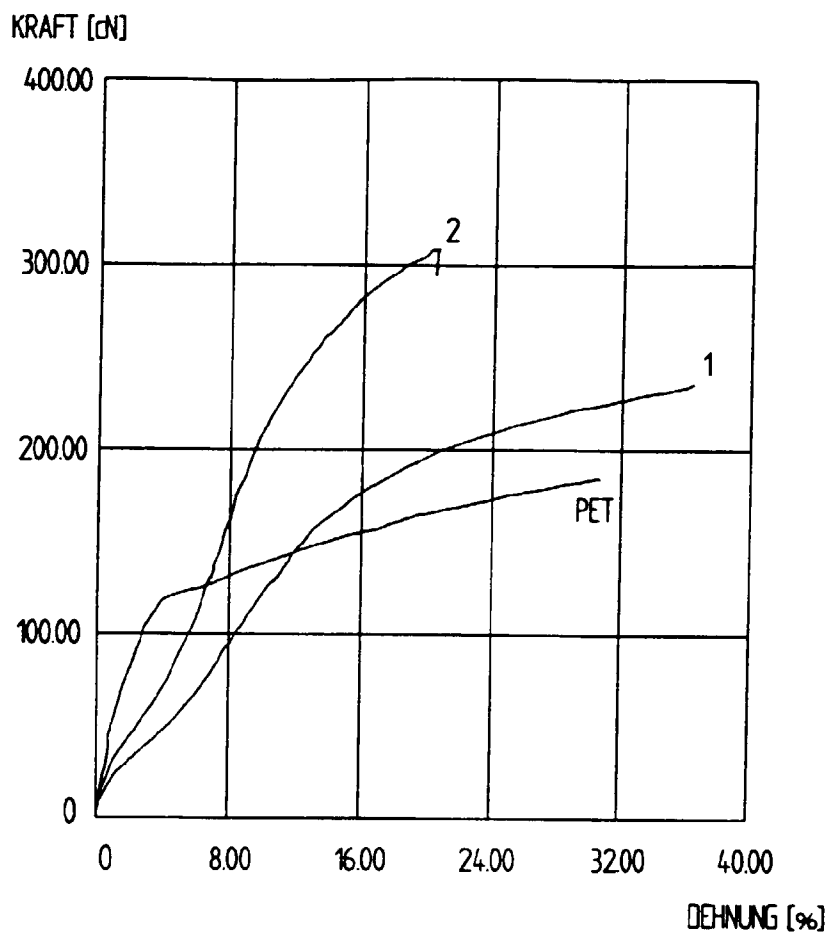


Fig. 1

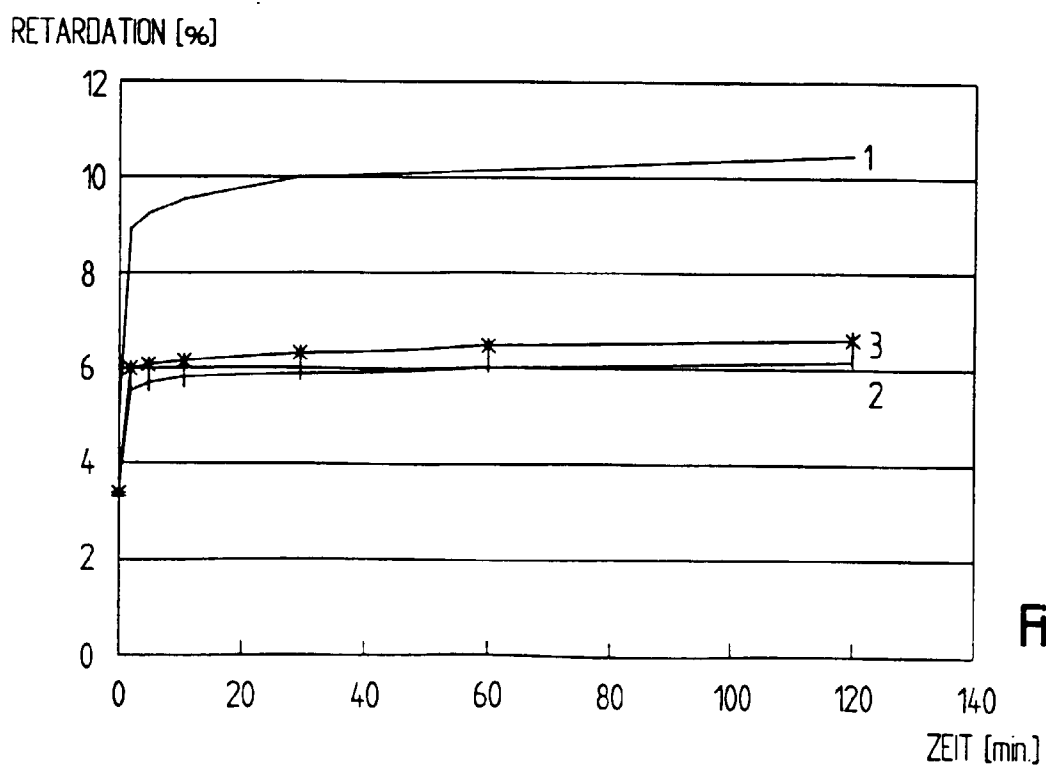


Fig. 2

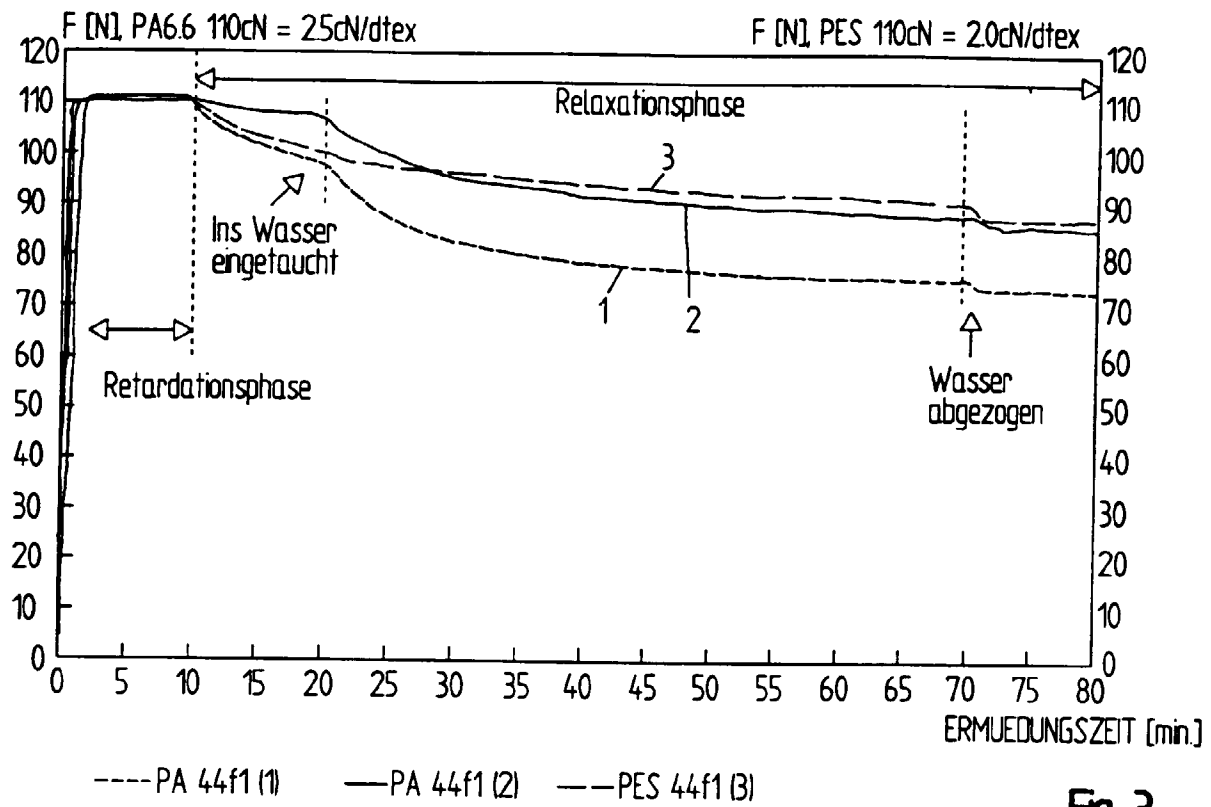


Fig. 3

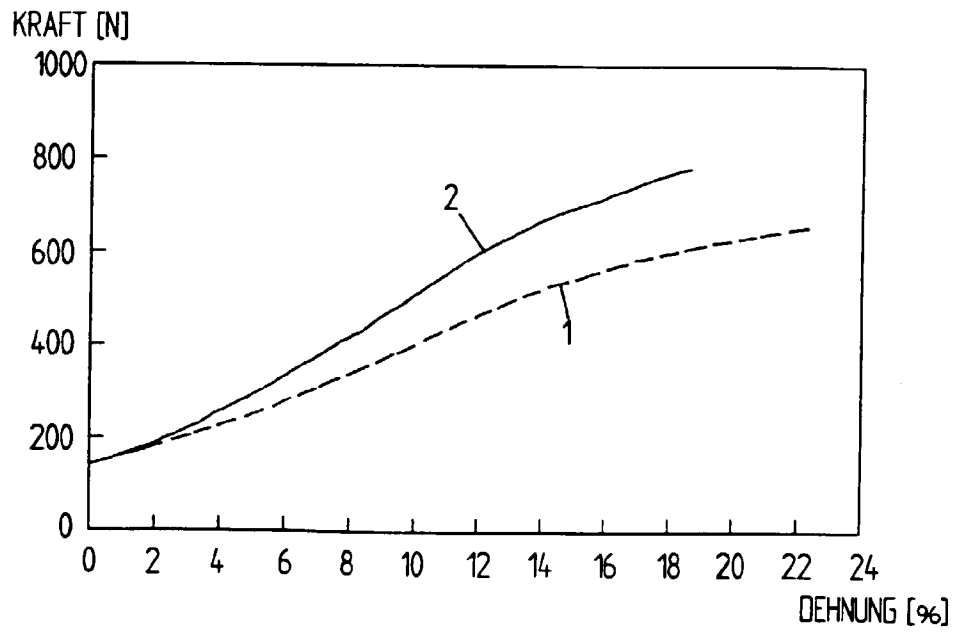


Fig. 4