



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (1) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134562

(51) Int. Cl.² D 01 F 6/14

(21) Patentsøknad nr. 4516/70
(22) Inngitt 24.11.70
(23) Løpedag 24.11.70

(41) Alment tilgjengelig fra 26.05.71
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 26.07.76
(30) Prioritet begjært 25.11.69, 30.04.70, Japan,
nr. 44-94790, 45-37354

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av polyvinylalkohol-fiber med utmerkede egenskaper ved høy temperatur.

(71)(73) Søker/Patenthaver KURARAY CO., LTD.,
1621, Sakazu, Kurashiki-City,
Japan.

(72) Oppfinner SHOICHI TANAKA, Kurashiki-City,
SUSUMU KOUSAKA, Kurashiki-City,
TOSHIO KIMURA, Nara-City,
Japan.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 1036787
BRD utl. skrift nr. 1222623 (29b-3/65)
US patent nr. 2716049 (264-184)

Nærværende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte av den art som er angitt i kravets ingress.

Vanligvis overgår polyvinylalkohol-fiberen (PVA) andre syntetiske fibre med hensyn til bruddstyrke og utgangsmodulus, og er for nærværende meget benyttet til f.eks. fiberforsterket plast (FRP). Det er et velkjent faktum at PVA-fiber som er strukket til grensen for det strekkbare og redusert med hensyn til varmekrymping, oppviser fremragende bruddstyrke og utgangsmodulus. PVA-fiber vil imidlertid i likhet med andre syntetiske fibre vise en tendens til betydelig dårligere egenskaper ved de nevnte høye temperaturene, og forringelsen med hensyn til egenskapene står i forhold til temperaturen.

Det primære målet med den nærværende oppfinnelse er å unngå de ovennevnte ulemper med syntetiske fibre. Det er derfor fremskaffet en ny PVA-fiber med utmerkede egenskaper ved høy temperatur. Spesielt er den syntetiske fiberen fremstilt ifølge nærværende oppfinnelse overlegen de konvensjonelle PVA-fibrene med hensyn til tråd-tenacitet, trådens utgangsmodulus og trådens kryping. Radial-lag-dekk med PVA-fibre i gummilagets cord oppviser, som det vil fremgå av senere beskrivelse, utmerkede resultater med hensyn til plunger-prøven, hastighets-prøven, "cornering-power"-prøven, slitebane-slitasje-prøven og holdbarhetsprøven (durability test).

Den syntetiske fiberen av PVA fremstilt ifølge oppfinnelsen har høy krystallinsk og molekylær orientering, og karakteriseres av sine egenskaper ved høy temperatur, som vises nedenfor, og innholdet av borsyre (H_3BO_3) eller borat (beskrivelsen nedenfor referer til borsyre). Egenskaper ved høy temperatur er følgende:

trådtenacitet ved 120°C	7,5 g/d og mere
trådens utgangs-modulus ved 120°C	100 g/d og mere
trådens krympning ved 135° C	2% og mindre
borsyreinnholdet	0,2 til 0,9 vekts-% beregnet på PVA.

Generelt kan man si at strekkbarheten av syntetiske fibre öker med höyere temperatur, og styrkeegenskapene og trådens utgangs-modulus kan synke. Det ligger nærme å tro at dette fenomen skyldes bevegelse av molekyllære kjeder, og at bevegelsen starter i de fibrene der den molekyllære orientering er lavest for snart å nå de deler der den molekyllære orientering er höy. Det er derfor viktig ved forbedringen av en syntetisk fibers egenskaper ved höyere temperatur å undertrykke molekyllær-kjedenes bevegelse så mye som mulig. Dette kan oppnås enten ved (1) å öke orienteringen av molekyll-kjedene så meget at de ikke kan bevege seg, eller (2) å tilsette til polymerene visse stoffer som hindrer bevegelsen av molekyll-kjedene. Ved å anvende disse to hjelpemidlene hver for seg er det imidlertid ikke mulig å oppnå de oppsatte mål for nærværende oppfinnelse, dvs. å forbedre egenskapene ved höye temperaturer, f.eks. trådtenacitet, trådens utgangs-modulus og trådens kryping. En forbedring av garnets utgangs-modulus kan f.eks. forventes ved anvendelsen av en metode hvor en konvensjonell PVA-fiber etterbehandles med borsyre, men den samme prosessen vil forårsake en markant nedgang med hensyn til trådens tenacitet. På grunnlag av forskjellige forskningsresultater har man kommet frem til at den viktigste faktoren, som bidrar til å nå målet med nærværende oppfinnelse, er en fiber-struktur hvis orientering av molekyll-kjedene er meget höy sett under ett, men som inneholder et middel for å hindre bevegelsen av molekyll-kjedene når den nevnte molekyll-orienteringen er relativt usammenhengende. Herved kan en del eller all borsyren, som forekommer i fiberen, bindes til PVA med en relativt usammenhengende orientering og forhindre den ved oppvarming forårsakede bevegelsen av molekyll-kjedene. Så lenge innholdet av borsyre ikke overstiger 0,2 vekts-% (beregnet på PVA), er dette utilstrekkelig til å forhindre kjede-bevegelsen, men når mengden overstiger 0,9%, vil molekyll-kjedene ikke være i stand til å innta en höy grad av orientering, og denne mengden forårsaker dessuten en reduksjon med hensyn til trådstyrken.

Frengangsmåten er særpreget ved det som er angitt i kravets karakteriserende del.

Koagulerings-badet, som har blitt anvendt ved den konvensjonelle våtspinnings-metoden for fremstilling av PVA-fibre uten innhold av borsyre eller borat, er nesten mettet med natriumsulfat, når natriumsulfat, som er et dehydreringssalt, anvendes som bak. Dette gjøres fordi fibrene vil hefte til hverandre på grunn av den utilstrekkelige koaguleringen som man har når konsentrasjonen i nevnte bad er lavere enn 300 g/l. Koagulerings-badet, som anvendes i nærværende oppfinnelse, tilsetter man derfor en forutbestemt mengde av natriumhydroksyd eller kalsiumhydroksyd, som derved gjør spinningen lettere i spinn-badet som inneholder borsyre eller borat. Dessuten avhenger egenskapene til den fremstilte PVA-fiberen meget lite av temperaturen. Når natriumsulfat-innholdet er høyt i koaguleringsbadet, er det ofte iaktatt at produktets strekkbarhet har en tendens til å minske. Den syntetiske PVA-fiberen, som er fremstilt ifølge nærværende oppfinnelse, har en utmerket strekkbarhet og er mindre temperaturømfintlig sammenlignet med konvensjonelle PVA-fibre som ikke inneholder borsyre.

Det er foretatt forskjellige undersøkelser og eksperiment med koagulerings-kapasiteten av vandige oppløsninger av PVA som inneholder borsyre eller borat, og undersøkt produktenes egenskaper, og derved er man kommet frem til en frengangsmåte og visse betingelser for fremstilling av syntetisk PVA-fiber, hvorved trådenaciteten, trådens utgangs-modulus og trådens kryping nesten ikke påvirkes av temperaturen. Frengangsmåten består i å spinne en vandig løsning av PVA, som inneholder borsyre eller borat i et koaguleringsbad, som holdes sterkt alkalisk ved hjelp av tilsetning av 10-100 g/l natriumhydroksyd eller kaliumhydroksyd og 100-330 g/l natriumsulfat, hvorefter fiberen er gjenstand for en etterbehandling som består i å bli trukket mellom ruller, nøytralisering av dens alkali, vannskylning for å regulere rester av borsyre i fiberen slik at innholdet ligger i området 0,2-0,9 veks-% (beregnet på PVA), dehydratisering og tørking, og varmtørrestrekking.

Det tilsettes borsyre eller borat til spinnbadet

i en mengde mellom 1 og 5 vekts-%, beregnet på PVA. Løsningen holdes svakt sur, spesielt mellom pH 3 og pH 5. Til løsningen kan man tilsette uorganisk syre, som f.eks. svovelsyre, salpetersyre og saltsyre; organisk syre som f.eks. eddiksyre, vinsyre, etc.; eller en kombinasjon av en organisk syre og dens salt, f.eks. sitronsyre og natriumcitrat, eddiksyre og natriumacetat, vinsyre og kaliumtartrat, vinsyre og natriumcitrat, etc.

Når spinn-badet har et pH lavere enn 3, vil koagulerings-hastigheten i koaguleringsbadet forsinkes, og apparaturen vil korrodere på grunn av den høye surhetsgraden. Når pH er høyere enn 5 vil på den annen side løsningen bli ustabil og forårsake en økning av viskositeten, hvorved spinne-betingelsen til stor del ødelegges.

PVA-konsentrasjonen i spinnbadet er i området mellom 10 og 30 vekts-%, og polymeriseringsgraden er fortrinnsvis høyere enn 500. Den her spesifiserte løsningen spinnnes i et koaguleringsbad som er sterkt alkalisk, og som inneholder hovedsakelig vann og natriumhydroksyd eller kaliumhydroksyd tilsvarende 10 - 100 g/l og natriumsulfat tilsvarende 100 - 330 g/l. Et innhold av natriumhydroksyd eller kaliumhydroksyd mindre enn 10 g/l resulterer i ugunstige effekter, som f.eks. nedsetting av koagulerings-hastigheten og reduksjon av strekkbarheten når fiberen skal spinnes. Det er uønsket med additiver over 100 g/l på grunn av geldannelse som skyldes den høyere alkali-aktiviteten, og som forårsaker at egenskaper som trådenacitet, trådens utgangsmodulus og tråd-kryping vil avhenge av temperaturen. Når natriumsulfat-konsentrasjonen er mindre enn 100 g/l, vil geldannelsen skyldes overskudd av alkali og dehydratisering og koagulering skyldes natriumsulfat. Dette vil være årsaken til at fiberen sveller når koagulering inntreffer, og dette gir en dårlig effekt med hensyn til produktets kvalitet. På den annen side vil konsentrasjoner av natriumsulfat som overstiger 330 g/l resultere i fiber-deformasjoner, og man får kokong-lignende former da dehydratiserings- og koagulerings-virkningene overskygger andre virkninger. Den deformerte delen av fiberen forårsaker en reduksjon

av strekkbarheten.

Den spunnete PVA-fiberen underkastes ytterligere behandlinger som strekking mellom valsen, nøytralisering av alkali med syre, varm-våt-strekking og vann-skylling for å regulere gjenværende borsyre i fiberen slik at dens mengde tilsvarende 0,2-0,9 vekts-% (beregnet på PVA). Gjenværende borsyre etter vann-skyllingen skulle tilsvare mer enn 0,2 vekts-% beregnet på PVA. da fiberen vil svulle når den skylles hvis mengden er mindre enn den nevnte. Svellingen av fiberen vil gi en løs fiber som vil forårsake at valsens grep vil bli usikkert, og dårligere egenskaper med hensyn til tråddenacitet, trådens utgangsmodulus og trådkryping.

Disse ulemper er ikke iaktatt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen på grunn av at gjenværende borsyre i fiberen enten vil reagere med PVA og derved resultere i dannelsen av inter- eller intra-molekylære kryss-forbindelser av PVA-kjeder eller forbli ureaktive. Dette er en av karakteristika ved den nærværende oppfinnelsen. Når mengden av den nevnte borsyren blir høyere enn 0,9 vekts-%, vil strekkbarheten avta. Dette resulterer derfor i at de absolutte verdiene avtar med hensyn til tråddenacitet og trådens utgangsmodulus.

Man kan derfor si at ved å velge optimale betingelser for koaguleringen, vil man få en stabil prosess for fremstilling av en fiber med høy strekkbarhet. Ved å bestemme betingelsene ved vannskilling og derved holde gjenværende borsyre på 0,2-0,9 vekts-%, vil et produkt kunne fremstilles med egenskaper som nesten ikke er avhengige av temperaturen og uten å måtte redusere den varm-tørre strekkbarheten.

Ifølge nærværende oppfinnelse er det nødvendig å utføre den varm-tørre strekkingen av PVA-fiberen etter vannskyllingen, dehydratiseringen og tørkingen, for å kunne nå en strekning tilsvarende mer enn 1300%. Hvis den totale strekningen er mindre enn 1300%, er det vanskelig å fremstille en PVA-fiber med ovennevnte egenskaper. Ifølge denne oppfinnelsen kan PVA-fiberen dras slik at strekkingen tilsvarende 1800%.

Den erholdte PVA-fiberens egenskaper er: tråddenacitet ved 120°C

större enn 7,5 g/d; trådens utgangs-modulus ved 120°C större enn 100 g/d; og trådens kryping ved 135°C mindre enn 2% (töynings-hastighet med belastningen 1 g/d 60 min.). Fiberen inneholder 0,2 - 0,9 vekts-% borsyre. Denne fiberen er overlegen sammenlignet med de konvensjonelle PVA-fibrene, som ikke inneholder borsyre eller borat, med hensyn til egenskaper ved høyere temperaturer.

Målingen av gjenværende borsyre i den syntetiske fiberen utføres i overensstemmelse med følgende metode: En fiber som veier ca. 2 g plasseres i en smeltedigel, og til dette tilsettes 0,1 mol/l vandig løsning natriumhydroksyd i et mengdeforhold som er nok til å dekke fiberen. Derefter plasserer man digelen i et tørkeskap ved 105°C over natten, og derefter oppvarmes digelen i en elektrisk ovn 60 min. ved 400°C til 500°C. Fiberen fra smeltedigelen plasseres derefter i et beger, og til dette tilsettes ion-utvekslervann, og det hele får stå 60 minutter. Derefter tilsettes 0,1 mol/l saltsyre inntil fargen slår om fra rød til gul ved tilsetning av fenolftalin som indikator. Etter å ha kokt 30 - 60 minutter avkjøles løsningen og nøytraliseres til pH 7 med natriumhydroksyd eller saltsyre, til hvilke det er tilsatt mannitt. Det nøytraliseres igjen til pH 7 og titreres med 0,1 mol/l natriumhydroksyd. Løsningsvolumet som filtreres blir målt. Mengden av gjenværende borsyre i fiberen beregnes ved hjelp av følgende ligning, hvor W(g) er vekten av PVA i det undersøkte produktet, og som er målt ifølge ovenstående metode, og f og v(cc) er hhv. styrken og det titrerte volumet av den 0,1 mol vandige løsningen av natriumhydroksyd:

$$\frac{0,62 \times f \times v}{W}$$

Den ifølge oppfinnelsen fremstilte syntetiske PVA-fiberen har utmerkede egenskaper ved høy temperatur og vil først kunne vise sine egenskaper fullt ut når den anvendes eksempelvis i radial-lag-dekk.

For å kunne møte den stadig økende hastighet av biler, har man

i de senere år overgått til å anvende dekk med forbedrede kvalitets-egenskaper med hensyn til høy hastighet m.m. Disse dekk er vanligvis radial-lag-dekk.

I radial-lag-dekk ble anvendt PVA-fiber fremstilt ifølge nærværende oppfinnelse inneholdende borsyre eller borat tilsvarende 0,2-0,9 vekts-%, beregnet på PVA, og som har en tråd-tenacitet større enn 7,2 g/d ved 120°C, en tråd-utgangsmodulus større enn 100g/d ved 120°C og en trådkryping mindre enn 2% (med en belastning på 1 g/d 60 min.). Tvinningkonstanten av laget av nevnte PVA-tråd til cord er 800 til 1300. Kabelsno (omdreininger/10 cm) utføres med en hastighet tilsvarende 80 til 100% av tvinn-sno (omdreininger/10 cm).

Forsøk har vist at et radial-lag-dekk ikke vil være i stand til å utøve sine fordelaktige egenskaper uten at PVA-fiberen, som skal anvendes, inneholder borsyre eller borat tilsvarende 0,2-0,9 vekts-%, og hvis trådtenacitet er høyere enn 7,5 g/d ved 120°C, tråd-utgangsmodulus er høyere enn 100g/d ved 120°C og trådkryping er mindre enn 2% ved 135°C. Disse fakta har sin gyldighet uansett konstruksjons-betingelsene for corden, cordens varmebehandling eller dekkets struktur.

For å bestemme PVA-fibrenes egenskaper for anvendelse eksempelvis som cord ble fremstilt belte-pålagt skrå-lag-dekk som er forsynt med et beltelignende lag av dekk-cord, og som er anordnet hovedsakelig parallelt i forhold til dekkets omkrets og på utsiden av skjelettet for å forsterke slitebanen.

För exemplar på utförelsen gis, skal de forskjellige prøvemethodene beskrives.

A. Plunger-pröven.

Resultatet uttrykkes i energi (kg*cm) som absorberes för dekket bryter sammen ved at stemplet sakte slår igjennom. Dekktrykket er 1,7 kg/cm² under prøven. Höyere verdier betyr sterkere dekk.

B. Hastighets-pröven, "High Speed Test".

Ifölge MVSS nr. 109 (ASTM) begynner dekkene, hvis trykk er regulert til 1,7 kg/cm², å rulle med 80 km/t på en prøve-valse.

Hastigheten ökes suksessivt når dekket ikke oppviser noen defekter etter å ha rullet et visst antall timer. Resultatet uttrykkes ved den maksimale hastighet (km/t) som råder når dekket bryter sammen og rulle-timer (minutter) ved denne hastighet. En høyere verdi uttrykker høyere hastighets-resistens.

C. "Cornering Power".

Et dekk "cornering force" (kg), dekktrykket er regulert til $1,7 \text{ kg/cm}^2$, måles ved en hastighet tilsvarende 30 km/t, belastning på 125 kg og en hjørnevinkel på 10° . Verdien som fåes ved å dividere den nevnte "cornering force" med hjørnevinkelen angir "cornering power" (kg/grader). Desto høyere verdien er, desto bedre er "cornering"-karakteristika.

D. Slitasje-resistens for slite-banen.

En bil med dekk, hvis lufttrykk er regulert til $1,7 \text{ kg/cm}^2$, kjøres på en testbane.

Etter å ha kjørt 20 000 km med en hastighet av ca. 80 til 100 km/t, måles slitasjen på slitebanen som har vært i berøring med marken. Slitebanens slitasje-resistens uttrykkes ved hjelp av den avstand dekket har kjørt ved avslitningen 1mm. Desto større verdi, desto bedre slitasje-resistens.

E. Holdbarhet, "Durability".

En bil med dekk, hvis lufttrykk er regulert til $1,7 \text{ kg/cm}^2$, kjøres på en test-bane 20.000 km ved en hastighet på ca. 80 til 100 km/t. Ved å ta prøver på dekk-corden i gummilaget før og etter test-kjøringen, kan cord-styrken måles. Den er uttrykt i gjenværende styrke (%) av dekk-corden i det dekk som er testet og da i forhold til den originale corden. Desto høyere verdi, desto bedre holdbarhet.

I tilknytning til beskrivelsen kan det nevnes at den syntetiske PVA-fiberen, hvis egenskaper ved høye temperaturer er meget bra, kan anvendes som elastisk del i V-beltet og som forsterkning i slanger. Høy modulus og liten krymping ved høye temperaturer gjør materialet egnet for V-beltet, hvor dimensjons-stabiliteten er viktig under bruk. For transport av olje i maskiner må man anvende høytrykks-slanger, og her er det fordelaktig å anvende PVA-fiber da ekspansjonen av slangen

på grunn av det indre trykket er meget liten. Dessuten har dette materiale gode egenskaper ved høyere temperaturer.

EKSEMPEL 1

Det fremstilles en 10 kg vandig løsning av PVA bestående av 1,7 kg PVA med polymeriseringsgrad 1 750 og forsåpningsgrad 99,5 mol-%, 34 g borsyre og en liten mengde salpetersyre for å regulere pH til 4,3. Gjennom spinn-dyser bestående av 600 hull med 0,08 mm diameter kommer spinn-løsningen inn i koaguleringsbadet som inneholder 30 g/l natriumhydroksyd og 230 g/l natriumsulfat. Den herved spunne fiberen fjernes fra badet med en hastighet på 10 m/min., og den spunne fiberen blir gjenstand for etterfølgende behandlinger som:

100% strekking ved hjelp av valser; nøytralisering i et bad som består av 70 g/l svovelsyre og 300 g/l natriumsulfat; 150% varm-våt strekking; vann-skylling for å regulere mengden borsyre til 0,45%; dehydratisering og tørking; og 220% varm-tørr-strekking. Det erholdte sluttprodukt strekkes til et strekningsforhold på 1500%.

Det erholdte produktet oppviser en trådenacitet på 9,3 g/d ved 120°C, en utgangsmodulus på 135 g/d ved 120°C og en kryping på 1,4% ved 135°C.

Ved fremstilling av radial-lag-dekk for privatbiler, vil man ved å anvende PVA-fiber fremstilt ifølge nærværende oppfinnelse benytte PVA-fiber på 1 200 d/600f (f er antall tynne tråder) for bruk i gummilaget, mens høy-tenacitet-rayon-super 2 1.650 d/1.100f anvendes for skjelettet. Begge tråder tvinnes og veves i cord-tøy, og spesifikasjonene er som vises i tabell 1.

Tabell 1.

	Klassifisering	Materiale A	Materiale B	
Cord	Konstruksjon	1.200d/1/3	1.650d/1/2	
	Antall tvin- ninger	Tvinnsno (tvinninger/10cm)	30	50
		Kabelsno (tvinninger/10cm)	25	50
	Tvinningskonstanten for tvinnsno	1.039	2.031	
	Kabelsno/tvinnsno x 100 (%)	83	100	
	Tvinnings- retning	Tvinnsno Kabelsno	Z S	Z S
	Cord- stoff	Tetthet	" (ends/5cm) "	32

Både cordstoff A og B er gjenstand for normal dypping i den oppløsning av et resorcinol-formaldehyd-kondensat og en latex. Cordstoffet A blir deretter varm-tørket 3 minutter ved 200°C, mens corden strekkes 2,5%. På den annen side tørkes cordstoff B ved 150°C mens den opprinnelige lengden bibeholdes.

Dekket ifølge nærværende oppfinnelse fremstilles ved hjelp av de ovennevnte spesifiserte cordstoffene i gummilag og skjelett. Dekket ble oppbygget med 4 lag i gummilaget og 2 lag i skjelettet.

Forskjellige prøver for å undersøke ydeevnen vises i tabell 2. For sammenligning har man anvendt radial-lag-dekk som er lik med hensyn til struktur og størrelse, men i gummilaget har man anvendt PVA-fibre. Dessuten er visse fremstillingsbetingelser ikke i overensstemmelse med nærværende oppfinnelse. Forsøksresultat fra sammenligningsprøver vises også i tabellen.

Tabell 2.

	Eks. 1	Sammen- lign. 1	Sammen- lign. 2	Sammen- lign. 3	Sammen- lign. 4	Sammen- lign. 5	Sammen- lign. 6	Sammen- lign. 7
Materiale:								
Polymeriseringsgrad for PVA	1.750	1.750	1.750	1.750	1.750	1.750	1.750	1.750
Forsåpningsgrad for PVA (mol%)	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
Spinn-løsning:								
Konsentrasjon av PVA (%)	17	17	17	17	17	18	18	17
Mengden tilsatt borsyre (%)	2.0	2.2	2.2	2.2	2.2	2.6	2.6	2.0
PH	4.3	4.1	4.1	4.1	4.1	4.8 ¹	4.8 ¹	4.3 ²
Utskillingsbad:								
NaOH (g/l)	30	8	110	80	15	40	40	30
Na ₂ SO ₄ (g/l)	230	260	150	90	360	220	220	230
Nøytralisasjonabad:				Uskikket for spinning				
H ₂ SO ₄ (g/l)	70	70	70	70	70	80	80	70
Na ₂ SO ₄ (")	300	300	300	300	300	320	320	300
Trekking:								
Total trekkings-grad (%)	1.500	1.100	1.200	1.000	1.500	1.200	1.200	1.100
Valsetrekking (%)	100	dårlig tøynings- evne og spinne- egenskaper	dårlig tøynings- evne og spinne- egenskaper	dårlig tøynings- evne og spinne- egenskaper	100	100	100	100
Varm-våt-trekking (%)	150				150	140	140	150
Varm-tørr-trekking (%)	220				220	192	192	140

	Eks. 1	Sammen- lign. 1	Sammen- lign. 2	Sammen- lign. 3	Sammen- lign. 4	Sammen- lign. 5	Sammen- lign. 6	Sammen- lign. 7
<u>Trådegenskaper:</u>								
Mengde borsyrerest (%)	0,45	0,51	0,52		0,49	0,15	1,00	0,46
Tenacitet (120°C (g/d)	9,3	6,2	7,0		5,4	7,3	7,0	6,5
Utgangsmodulus (120°C) (g/d)	135	72	82		63	91	82	96
Krypning (135°C) (%)	1,4	2,5	2,2		3,1	2,3	2,4	2,3
<u>Dekkprøver:</u>								
Plunger-prøve (kg·cm)	5863	3524	4175		2643	4632	4298	3485
Høy hastighetsprøve [(km/t), min.]	217.20	184.10	192.25		160.40	208.23	184.24	192.20
"Cornering power"- (kg/deg.)	40.5	31.9	32.8		30.2	30.7	32.5	33.4
Slitebane-slitasje (kg/mm)	8920	7710	8290		7630	8030	7960	8140
Utholdenhet (%)	95	73	76		70	86	82	89

x₁ pH er regulert med vinsyre

x₂ pH er regulert med eddiksyre og natriumacetat

I eksempel 1 til sammenligningseksempel 4 er pH regulert med salpetersyre.

EKSEMPEL 2

PVA-fiber, som inneholder natriumborat og som er trukket til en total tøyningsgrad på 1,500%, fremstilles på samme måten som i eksempel 1, bortsett fra at det er anvendt natriumborat i en mengde på 1,5% (beregnet på PVA) i stedet for borsyre og vinsyre i stedet for salpetersyre for regulering av pH. Det fremstilte produktet har en tråd-tenasitet på 9,1 g/d ved 120°C, trådens utgangsmodulus er 127 g/d ved 120°C og trådens kryping er 1,5% ved 135°C.

Ved fremstillingen av radial-lag-dekk med denn tråden, har man variert cord-tvinningen i gummilaget, som fremgår av tabell 3, og prøver er utført for å sammenligne de forskjellige dekkene.

Tabell 3.

	Eks. 2	Sammen- lign. 8	Sammen- lign. 9	Sammen- lign. 10	Sammen- lign. 11
Antall tvinnsno tvin- (tvinninger/ ninger 10cm)	30	30	23	18	40
kabelsnosno	30	20	11,5	18	40
Tvinnings- retning	Z S	Z S	Z S	Z S	Z S
Tvinnings- konstant for tvinnsno	1.039	1.039	797	624	1.386
Kabelsnosno/tvinnsno x 100 (%)	100 ingen van- skelig- heter etter 40.000 km's kjøring	67 Sprekk i gummilag ets cord etter 30.000 km's kj- øring	50 " 24.000 km	100 " 12.000 km	100 ingen van- skeligheter etter 40.000 km's kjøring
Utholdenhet (% gjen- værende cordstyrke etter 20.000 km kjøring)	97	81	73	-	96
"Cornering power" (kg/grad)	40.3	39,6	43,3	45,6	30,6

134562

14

EKSEMPEL 3

Til en vandig løsning av PVA med konsentrasjon 15 vekts-%, og som inneholder 150 g PVA med en polymeriseringsgrad tilsvarende 2.350 og forsåpningsgrad på 99,5 mol-%, settes 30 g borsyre (2 vekts-% beregnet på PVA) og en mindre mengde eddiksyre for fremstilling av en spinn-løsning med pH 4,5. Spinnløsningen spinnnes i et sterkt alkalisk koaguleringsbad, som hovedsakelig består av vann inneholdende 40 g/l natriumhydroksyd og 250 g/l natriumsulfat. Etter å ha tatt tråden opp av badet med en hastighet på 10 m/min, er den gjenstand for valsetrekking til 100%, nøytralisering, varm-våt-trekking til 150%, vann-spyling for å regulere mengden gjenværende borsyre til 0,4 vekts-%, beregnet på PVA, avvanning, tørking og tørr-varm-trekking til 200%. Produktet (1.200d/600f) trekkes derefter til en total trekkingsgrad tilsvarende 1.400%. Det fremstilte produktet har trådtenacitet på 9,2 g/d ved 120°C, trådens utgangsmodulus er 131 g/d ved 120°C og trådens kryping er 1,9% ved 135°C. Produktet er utmerket med hensyn til dets egenskaper ved høyere temperaturer.

Den fremstilte tråden anvendes for konstruksjon av gummilaget i radial-lag-dekk, og den tvinnes herved til cord (1.200d/1/3) under følgende betingelser:

tvinningsno	30	tvinningsretning	30	tvinningsno	Z
kabelsn	30		"	kabelsn	S
tvinningskonstant for tvinningsno	1,039				
kabelsn/tvinningsno x 100 (%)	100				

Ingen skader kan oppdages etter 35.000 km's kjøring. Holdbarheten er 98% og "cornering power" er 40.8 kg/grad.

EKSEMPEL 4

En vandig løsning av 17 vekts-% PVA, som inneholder 100 kg PVA med en polymeriseringsgrad på 1.750 og forsåpningsgrad på 99,9 mol-%, tilsettes 2 kg borsyre (2 vekts-% beregnet på PVA) og 0,3 kg eddiksyre (0,005 g ekvivalent 100 g PVA) for fremstilling

av spinnløsning. pH holdes ved 4,5.

Spinn-løsningen presses gjennom en dyse med 1000 hull, som har en diameter på 0,15 mm, inn i et koaguleringsbad som inneholder 50 g/l natriumhydroksyd og 200 g/l natriumsulfat. Fiberen taes ut av badet med en hastighet på 10 m/min. Betingelsene ved spinningen er meget stabile i dette tilfelle, og i løpet av 2 ukers spinning har man ikke hatt vanskeligheter med gjentetting av dysene. Den spunne fiberen er gjenstand for den samme fremgangsmåten som er omtalt i eksempel 3, f.eks. valse-trekking, nøytralisering, varm-våt-trekking, vannspyling for å regulere mengden gjenværende borsyre til 0,5 vekts-%, beregnet på PVA, avvanning, tørking og tørr-varm-trekking. Det fremstilte produktet (1800d/1000f) trekkes til den totale trekkingsgraden på 1.400%. Produktet har trådtenasitet på 9,3g/d ved 120°C, trådens utgangs-modulus er 134 g/d ved 120°C og trådens kryping er 1,8% ved 135°C.

Den fremstilte tråden anvendes for konstruksjon av gummilaget i radial-lag-dekk, og herved tvinnes den til cord (1800d/1/2) under følgende betingelser:

tvinnsno	30 tvinninger/10cm
kabelsno	30 "
tvinningsretning	tvinnsno Z
	kabelsno S
tvinningskonstant for tvinnsno	1,272
kabelsno/tvinnsno x 100 (%)	100

Ingen skader kan oppdages etter 35.000 km's kjøring. Holdbarheten er 98% og "cornering power" er 41.2 kg/grad.

134562

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte for fremstilling av polyvinylalkoholfibre med gode egenskaper ved høy temperatur, idet garnets tenacitet er høyere enn 7,5 g/d ved 120°C, garnets utgangs-modulus er høyere enn 100 g/d ved 120°C og garnets krympning er mindre enn 2% ved 135°C; og som inneholder borsyre eller borat, hvor en vandig polyvinylalkoholoppløsning spinnnes i et spinne-bad, k a r a k t e r i s e r t v e d at den vandige polyvinylalkoholoppløsning inneholder 10 - 30 vekts-% polyvinylalkohol og 1 - 5% borsyre eller borat basert på vekten av polyvinylalkohol, spinnnes i den vandige oppløsning som inneholder 10 - 100 g/l alkalihydroksyd og 100 - 330 g/l natriumsulfat, hvorefter den spundne fiber valsestrekkes, nøytraliseres, varmestrekkes i våt tilstand og renses med vann til å justere innholdet av gjenværende borsyre eller borat til 0,2 - 0,9 vekts-%, regnet på polyvinylalkohol, tørkes og strekkes ved en temperatur på over 200°C til en total töyningsgrad på mer enn 1 300%.