


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation³ : C08L 63/00; C08K 5/17 D06M 15/44; C08J 5/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 84/ 03707 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. September 1984 (27.09.84)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH84/00042 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. März 1984 (15.03.84) (31) Prioritätsaktenzeichen: 1614/83-0 (32) Prioritätsdatum: 24. März 1983 (24.03.83) (33) Prioritätsland: CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VIS-COSUISSE SA [CH/CH]; CH-6020 Emmenbrücke (CH). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HUMBRECHT, Rémy [FR/CH]; Eichenstrasse 22, CH-6015 Reussbühl (CH). BEUTLER, Peter [CH/CH]; Spissenstrasse 84, CH-6045 Meggen (CH). MÜLLER, Armin [CH/CH]; Neuhofstrasse 22, CH-6020 Emmenbrücke (CH). (74) Anwalt: THOMAS, Alain; Viscosuisse SA, Patentabteilung R15, CH-6020 Emmenbrücke (CH).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: COMPOSITION AND METHOD FOR PREADHERING POLYESTER YARNS (54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN ZUR PRÄADHÄRISIERUNG VON POLYESTER-FÄDEN $\text{X} - (\text{CH}_2)_n - \text{N} \begin{cases} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{cases} \quad (\text{I})$ (57) Abstract The composition comprises a polyepoxy and an amine, wherein the amine is a tertiary amine having the formula (I) wherein n is from 1 to 6, R₁ and R₂ are the same or different and represent an alkyl comprising from 1 to 6 atoms of carbon, a hydroxy alkyl comprising from 1 to 6 atoms of carbon, an alkylaryl or an aryl, and X represents H, OH, NH₂, NHR₃, NR₄R₅ or N₆, wherein R₃, R₄, R₅ and R₆ represent each an alkyl having from 1 to 6 atoms of carbon or an aryl. (57) Zusammenfassung Diese Zusammensetzung besteht aus einem Polyepoxid und einem Amin, in der das Amin ein tertiäres Amin mit allgemeinen Formel (I) darstellt, worin 1 < m < 6, R₁ und R₂ identisch oder verschieden, ein Alkyl mit C₁₋₆, Hydroxyalkyl mit C₁₋₆, Alkylaryl oder Aryl und X H, OH, NH₂, NHR₃, NR₄R₅ oder R₆, wobei R₃, R₄, R₅ und R₆ je Alkyl- mit C₁₋₆ oder Arylgruppen bedeuten.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	KR	Republik Korea
AU	Australien	LI	Liechtenstein
BE	Belgien	LK	Sri Lanka
BG	Bulgarien	LU	Luxemburg
BR	Brasilien	MC	Monaco
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MG	Madagaskar
CG	Kongo	MR	Mauritanien
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumänien
FI	Finnland	SD	Sudan
FR	Frankreich	SE	Schweden
GA	Gabun	SN	Senegal
GB	Vereinigtes Königreich	SU	Soviet Union
HU	Ungarn	TD	Tschad
JP	Japan	TG	Togo
KP	Demokratische Volksrepublik Korea	US	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

Zusammensetzung und Verfahren
zur Präadhärisierung von Polyester-Fäden

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung aus einem Polyepoxid und einem Amin zur Präadhärisierung von Polyester-Fäden mit guten Hafteigenschaften mit Gummi. Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Präadhärisierung solcher Polyester-Fäden.

Um die Hafteigenschaften von synthetischen Fäden mit Gummi zu verbessern, behandelt man diese nach klassischer Art mit einer Zusammensetzung, die eine Mischung aus Latex und Resorcinol-Formaldehyd-Harz (Bad RFL) darstellt.

10 Diese Zusammensetzung lässt man dann auf den Fäden durch eine thermische Behandlung aushärten.

Die heute oft verwendeten Fäden zur Verstärkung von Reifen, Schläuchen, Keilriemen und Förderbändern sind Polyesterfäden. Der Nachteil der Verwendung von Polyesterfäden ist, dass sie ungenügend reaktive Endgruppen besitzen, mit der Folge, dass die Haftung Faden/RFL schlecht ist. Es ist deswegen notwendig, den Polyesterfaden einer Vorbehandlung zu unterziehen. Diese Vorbehandlung, auch Präadhärisierung genannt, wird sehr oft beim Faserher-

steller selbst durchgeführt, so dass der Verbraucher die Adhärisierung mit RFL vor der Vulkanisation des Fadens mit Gummi durchführen kann.

- Zahlreiche Verfahren zur Präadhärisierung des Polyesters sind bekannt. Die US-Patente 3 383 242 und 3 297 468 zum Beispiel betreffen ein Verfahren zur Vorbehandlung von Polyethylenterephthalat-Fäden, indem man auf den genannten Faden (A) eine Dispersion einer härtbaren Kombination von einem Diepoxid und einem Diamin mit primären oder sekundären Funktionen (Härtungsmittel) und (B) einer in Wasser dispergierbaren Fadenpräparation aufträgt. Dieser Auftrag erfolgt auf einem unverstreckten Faden, der aufgespult und später in einem zweiten Arbeitsgang nach dem klassischen Verfahren verstreckt wird. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass man eine Zusammensetzung einsetzen muss, die bei Raumtemperatur nach einigen Stunden zu einer gelartigen Masse erstarrt. Die Haltbarkeit der Lösung ist also schlecht. Andererseits kann der Faden nicht mit beheizten Rollen, sondern nur in Oefen, d.h. auch bei langsamen Abzugsgeschwindigkeiten, verstreckt werden. Auf den Rollen würde überschüssige Präadhärisierungslösung aushärten und sich in kurzer Zeit eine Kruste aufbauen. Die nach diesem Verfahren behandelten Fäden zeigen zudem verschlechterte mechanische Eigenschaften.
- 25 Gemäss US-Patent 3 962 011 werden Polyamid-Cord-, d.h. bereits gezwirnte Fäden, mit einer Kombination von einem Polyepoxid und tertiärem Amin imprägniert und thermisch ausgehärtet.

- Das US-Patent 3 793 425 und die DE-OS 20 56 707 betreffen ein integriertes Spinnstreck-Verfahren um Polyesterfäden herzustellen, indem man auf dem frisch gesponnenen und ebenfalls noch unverstreckten Polyesterfaden eine Zusammen-

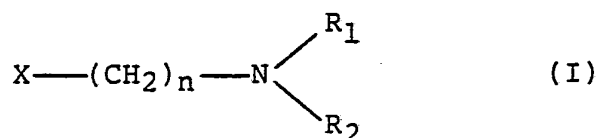
setzung, enthaltend ein alkalisch gepuffertes Polyepoxid-Harz, aufträgt und danach den so behandelten Faden heiss-verstreckt und aufspult.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammen-
- 5 setzung zur Präadhärisierung von Polyesterfäden, enthaltend ein Polyepoxid und ein tertiäres Amin, sowie ein Verfahren zur Präadhärisierung von Polyesterfäden, indem die erfindungsgemässe Zusammensetzung auf den verstreckten Faden aufgetragen wird.
- 10 Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung aus einem Polyepoxid und einem Amin zur Präadhärisierung von Polyesterfäden, dadurch gekenn-

ERSATZBLATT



zeichnet, dass das Amin ein tertiäres Amin mit folgender allgemeinen Formel darstellt:



worin $1 \leq n \leq 6$, R_1 und R_2 identisch oder verschieden, ein Alkyl mit C_{1-6} , Hydroxyalkyl mit C_{1-6} , Alkylaryl oder Aryl und X H, OH, NH_2 , NHR_3 , NR_4R_5 oder R_6 , wobei R_3 , R_4 , R_5 und R_6 je Alkyl- mit C_{1-6} oder Arylgruppen bedeuten.

Diese Zusammensetzung hat eine bessere Stabilität als diejenige gemäss den US-Patenten 3 383 242 und 3 297 468. Die Verbindung (I) stellt ein Amin mit mindestens einer tertiären Funktion dar. Man nimmt an, dass das tertiäre Amin katalytisch auf die Reaktion zwischen Polyepoxid und Polymer wirkt. Die Gruppe X kann auch ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin sein. In diesem Fall verstärkt die zweite Amin-Funktion die katalytische Aktivität. Dank der Verbindung (I) wird eine Haftschrift gebildet, die allein oder zusammen mit einer RFL-Behandlung dem in Gummi einvulkanisierten Faden gute Haftung verleiht.

Die Verbindung (I) ist vorzugsweise das N,N-Dimethylbenzylamin, 3-Diethylamino-1-propylamin, 3-Dimethylamino-1-propylamin, Tribenzylamin, Triethanolamin oder Triethylamin. Der Typ des Polyepoxids der erfindungsgemässen Zusammensetzung ist nicht kritisch. Man bevorzugt speziell die Glycidylether, die allgemein durch die Reaktion von Epichlorhydrin mit einem Alkohol oder einem Phenol hergestellt werden. Das Polyepoxid kann gesättigt, ungesättigt, aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch, heterocyclisch oder substituiert sein. Die Verbindungen sind

entweder Monomere oder Polymere mit mindestens zwei Epoxygruppen pro Molekül. Als Beispiele solcher Verbindungen können die Epoxid-Derivate des Bisphenols A oder der Phthalsäure, die Epoxyphenol-novolac oder die Epoxy-
5 cresol-novolac, die Glycidylisocyanurate, die epoxidhaltigen Derivate des Hydantoins wie der Hydantoin-Triglycidylether, die aliphatischen Glycidylether wie der Butandiol diglycidylether, der Ethylenglykoldiglycidylether oder der Glycerintriglycidylether, oder noch die Glycidyl-
10 dylderivate des Triazins wie das Tris-(epoxy-propoxy-2,3) 3-propionyl-1,3,5-hexahydro-s-triazin (TEPS) genannt werden.

Das oben erwähnte TEPS wurde schon in der Zusammensetzung gemäss US-Patent 4 121 901, wegen seiner guten Löslich-
15 keit in Wasser, verwendet. Die erfindungsgemässe Zusammensetzung ist in Wasser, Alkohol, Wasser-Alkoholgemisch oder in einer Fadenpräparation gelöst. Unter Fadenpräparation sind hauptsächlich Produkte gemeint, welche die Gleit-, antistatischen und Benetz Eigenschaften des syn-
20 thetischen Fadens verbessern.

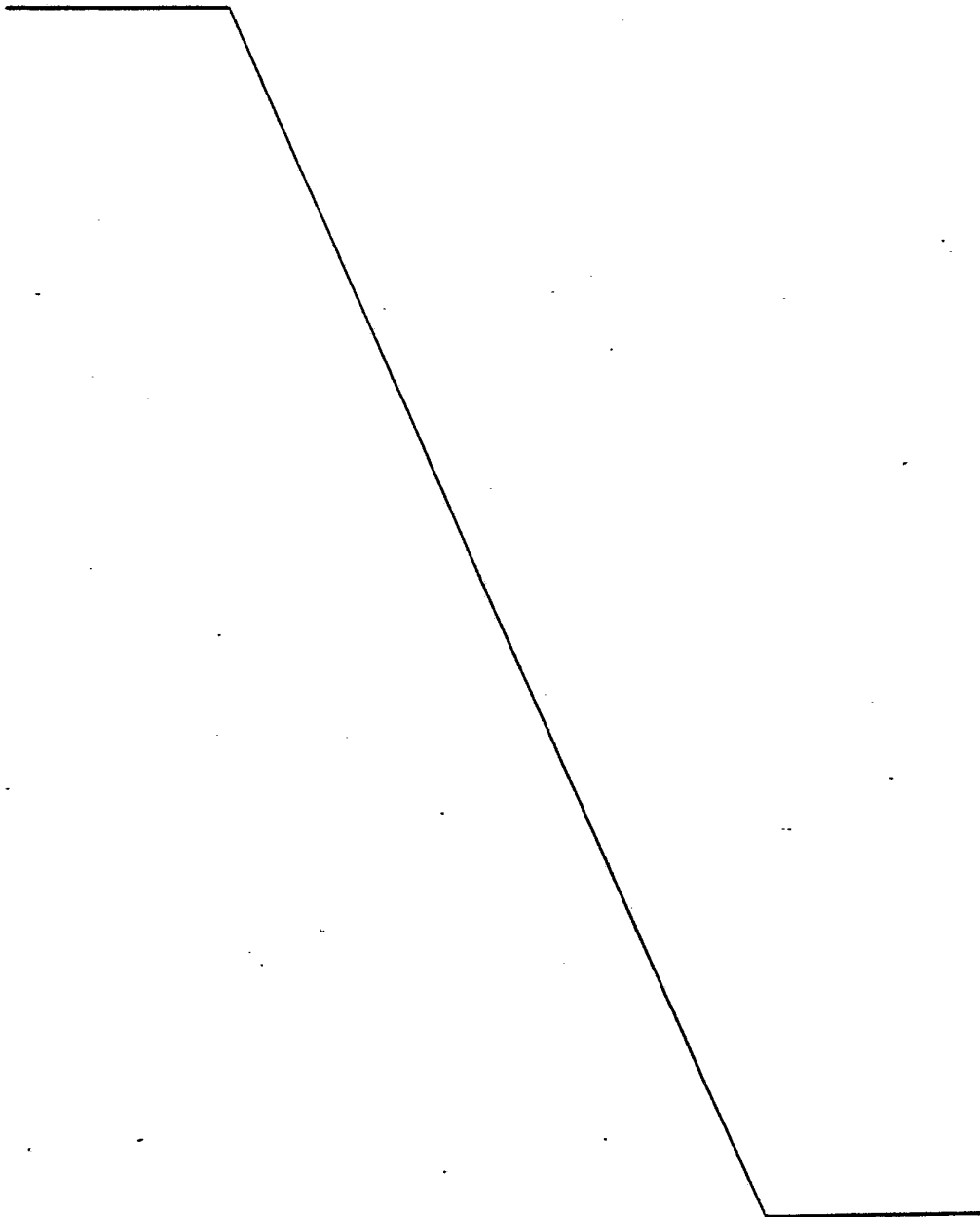
Diese Zusammensetzung kann entweder allein oder zusammen mit Hilfsmitteln verwendet werden. Als Hilfsmittel versteht man Produkte, welche die Haftung des Fadens mit Gummi noch verbessern können, z.B. Carrier- oder Quell-
25 mittel wie Ethylenglykol, Caprolactam, Polyvinyl- oder Benzyl-Alkohol, oder Lösungsmittel, die ein besseres Diffundieren des Epoxids in das Polymer erlauben. Netzmittel oder oberflächenaktive Mittel wie die kommerziellen Produkte QZ 13 von CIBA-GEIGY und TW 1196 von
30 ZSCHIMMER & SCHWARZ, die Lösungen mit Silikonen oder ethoxylierten Verbindungen darstellen, können noch eingesetzt werden. Sekundäre Präadhärisierungsmittel können

- auch noch aufgetragen werden, z.B. diejenigen auf der Basis von Silanen (Epoxysilane), Polychlorophenole (Vulcabond E von VULNAX) oder diejenigen mit freien oder blockierten Isocyanatgruppen, oder Urethane, Polyimine, Polyacrylate und Polyamide. Man kann ebenfalls den erfindungsgemäss präadhärisierten Faden vor der RFL-Behandlung dem klassischen Vorbehandlungsmittel, bestehend aus einem Polyepoxid und einem blockierten Polyisocyanat, unterwerfen.
- 5
- 10 Die Menge des Polyepoxids in der erfindungsgemässen Zusammensetzung beträgt 5 bis 99 und diejenige der Verbindung (I) 0,01 bis 6,0, bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-%. Der Rest besteht aus Wasser, Alkohol, Wasser-Alkoholgemisch oder einer Fadenpräparation.
- 15 Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Präadhärisierung von Polyesterfäden, dadurch gekennzeichnet, dass man auf den verstreckten Faden die oben erwähnte Zusammensetzung von Polyepoxid und tertiärem Amin aufträgt. Gemäss diesem Verfahren erfolgt, im Gegensatz zum
- 20 Verfahren gemäss US-Patent 3 793 425 und DE-OS 20 56 707, keine Verkrustung der Streckrollen, und die Fäden weisen gute mechanische Eigenschaften auf.

- Der Typ des Polyepoxids und der Verbindung (I) ist der gleiche wie in der erfindungsgemässen Zusammensetzung,
- 25 ebenso die Art der Lösung.

Die Menge des auf den Faden aufgetragenen Polyepoxids und besonders der Verbindung (I) ist gemäss der Erfindung ziemlich kritisch. Was das Polyepoxid betrifft, entstehen unter 0,05 % die Probleme der ungenügenden Haftung und

unregelmässigen Verteilung des Polyepoxids längs des Fadens, und eine Menge von mehr als 0,5 % bringt keine bessere Haftung. Für die Verbindung (I) erhält man eine maximale Haftung des Fadens mit Gummi, wenn man sie in
5 einer Menge von 2 bis 300 ppm, bevorzugt 5 bis 100 ppm, aufträgt. Alle oben

**ERSATZBLATT**

erwähnten Aufträge betreffend Polyepoxid und Verbindung (I) beziehen sich auf den behandelten Polyesterfaden.

In der vorliegenden Beschreibung versteht man unter Polyester lineare, polykondensierte Ester, hergestellt durch
5 die Reaktion eines oder mehrerer Diole der Serie $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ mit $1 \leq n \leq 10$ mit einer Dicarbonsäure, vorzugsweise Terephthalsäure, oder einen entsprechenden Diester wie Dimethylterephthalat. Die Polyester können auch mit organischen oder anorganischen Zusätzen modifiziert sein. Der
10 verwendete Polyester für die Verstärkung von Elastomeren ist orientiert und verstreckt, um Verstärkungsfilamente mit befriedigenden mechanischen Eigenschaften für ihre Verwendung zu erhalten.

Der bevorzugte Polyester ist Polyethylenterephthalat ohne
15 Beschränkung betreffend des Gehaltes an Carboxylendgruppen oder an Diethylenglykol.

Der verstreckte Faden wird nach einem integrierten Spinnstreckprozess hergestellt. Bei diesem integrierten Spinnstreckprozess wird der Faden bei Abzugsgeschwindigkeiten
20 von 2000 bis 6000 m/min aufgespult. Die erfindungsgemässe Zusammensetzung wird zwischen dem letzten Duo und dem Spuler oder nachträglich während des Umspulprozesses des verstreckten Fadens mit einem oder zwei Dosierstiften aufgetragen.

25 Weitere Behandlungen des verstreckten Fadens können auch als notwendig betrachtet werden, um das Gleiten oder die Ermüdung desselben zu verbessern, z.B. das Auftragen von Polysiloxanen, Silanen, Polyethylenglykolen, Ester- oder Mineralölen.

Das erfindungsgemässe Verfahren erlaubt, einen Polyesterfaden mit sehr guten mechanischen Eigenschaften und einem besseren Haftvermögen mit Gummi herzustellen. Dieses Verfahren ist andererseits einfach und sehr wirtschaftlich, da
5 der Streckprozess nicht negativ beeinflusst wird. Der Titer des so hergestellten Polyesterfadens ist nicht kritisch. Er liegt vorzugsweise zwischen 500 und 2500 dtex und die Fibrillenzahl zwischen 80 und 500. Dieser Faden ist besonders geeignet für die Verstärkung von Gummiartikeln wie Autoreifen, Förderbänder, Keilriemen, Schläuche.
10 Er kann auch für Artikel, die mit Polyvinylchlorid beschichtet werden, eingesetzt werden.

Der so erhaltene Faden ist dann bereit, um nach klassischer Art mit einem RFL-Bad vor der Vulkanisation mit
15 Gummi behandelt werden zu können. Für bestimmte Einsätze wird er auch ohne RFL-Imprägnierung einvulkanisiert.

Der erfindungsgemäss präadhärisierte Faden kann auch einer zweiten Behandlung in einem klassischen Bad von Polyepoxid, gemischt mit einer wässrigen Dispersion eines
20 blockierten Polyisocyanates, ausgesetzt werden, bevor er mit dem RFL imprägniert und/oder einvulkanisiert wird.

Die Erfindung betrifft schliesslich auch die so hergestellten Polyesterfäden, ohne Einschränkung bezüglich Gehalt an Carboxylendgruppen. Selbstverständlich kann die
25 Zusammensetzung im getrennten Spinn- und Streckprozess oder im Spinnstreckprozess auch auf den unverstreckten Faden separat oder zusammen mit der Spinnpräparation aufgetragen werden.

Das Polyepoxid, das vorteilhaft wasserlöslich ist, wird in einer Konzentration von 5 bis 99 % in der vorgelegten Menge Wasser, Wasser-Ethanolgemisch oder Lösungsmittel wie Polyglykole, Benzylalkohol, Esteröle aufgelöst.

- 5 Anschliessend wird vor Gebrauch der Zusammensetzung die Verbindung (I) in einer Konzentration von 0,01 bis 6,0, bevorzugt 0,05 bis 3,0 Gew.-%, zugegeben.

Cordherstellung

- Ein Polyesterfaden mit einem Titer von 1100 dtex, bestehend aus 192 Einzelfibrillen mit hohem Modul und hoher Festigkeit, wird nach einem Spinnstreck-Verfahren wie folgt hergestellt:

- Das hochviskose Polymer wird im Extruder bei einer Temperatur von 280 bis 330°C aufgeschmolzen und durch eine Spinn-
15 Spinn-
düse extrudiert. Nach Abkühlung in einem Blasschacht wird der Faden mit normaler Geschwindigkeit abgezogen und über eine Präparationsrolle, wo eine Spinnpräparation aufgetragen wird, sowie über mehrere Rollenpaare, die bei verschiedenen Temperaturen und Geschwindigkeiten betrie-
20 ben werden, geführt, wo er verstreckt und fixiert wird. Die Rollen können je nach den erwünschten mechanischen Fadeneigenschaften Temperaturen von 70 bis 245°C aufweisen. Die Rollengeschwindigkeiten sind so, dass der gesponnene Faden bis auf die sechsfache Länge verstreckt
25 werden kann. Er wird bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 3000 m/min direkt aufgespult.

Mehrere, z.B. 2 dieser Fäden werden nach gewohnter Art zu einem sogenannten Rohcord zusammengezwirnt. Dieser wird

dann mit der RFL-Lösung, bestehend aus 20 % eines Resorcinol-Formaldehyd-Harzes und eines Latexes, auf einer Behandlungsmaschine imprägniert und anschliessend bei 150°C während 30 s, dann bei 235°C während 1 min nach klassischer Art thermisch behandelt. Dieser imprägnierte Cord wird dann im Gummi einvulkanisiert.

Die Hafteigenschaften des einvulkanisierten Cords werden nach dem Strip-Test A-300 von UNIROYAL getestet. Bei diesem Test wird die Kraft gemessen, die notwendig ist, um zwei Gummischichten von einem einvulkanisierten Cordgewebe zu trennen. Eine Kraft (Pull) von kleiner als 10 daN bedeutet schlechte Haftung, und eine Kraft grösser als 15 oder 20 daN bedeutet gute bis sehr gute Haftung mit Gummi.

Die Appearance-Note gibt an, wie gut der Gummi an der Cordschicht haften bleibt. Die höchste Note 5 kennzeichnet eine Haftung, bei welcher der Riss im Gummi erfolgt und der Cord an der Rissfläche nicht sichtbar ist. Die schlechteste Note 0 kennzeichnet eine Haftung, bei welcher der Riss an der Grenzschrift Gummi-Cord erfolgt, so dass kein Gummi an der Cordschicht hängen bleibt. Die Noten 0,5 bis 4,5 sind Zwischenzustände. Im vorliegenden Fall hat der Cord einen Pull von 7 daN und eine Appearance-Note von 0.

Beispiele 1 bis 11

Die Fadenherstellung gemäss Erfindung erfolgt wie oben erwähnt, jedoch mit dem Unterschied, dass der Faden zwischen dem letzten Duo und dem Spuler über ein Präadhäri-

sierungsaggregat, bestehend aus einem Dosierstift, geführt und die Zusammensetzung aufgetragen wird.

Die Zusammensetzung besteht aus einem Polyepoxid, einem tertiären Amin und einem Lösungsmittel. Die Konzentration des Polyepoxids beträgt in unseren Beispielen 35 Gew.-%, jene des erfindungsgemässen tertiärenamins ist in der Tabelle angegeben. Der Auftrag auf dem Faden beträgt gemäss den Beispielen 0,2 % Epoxidharz. Der so hergestellte Faden wird mit RFL imprägniert und anschliessend einvulkanisiert.

Folgende Tabelle zeigt die Strip-Test-Resultate beim Auftragen verschiedener Zusammensetzungen.

Beispiel 1 zeigt, wie mässig die Haftung ist, wenn man nicht die erfindungsgemässe Verbindung (I) neben dem Polyepoxid einsetzt.

In den Beispielen 2 bis 4 kommt der katalytische Einfluss des erfindungsgemässen tertiärenamins zum Ausdruck. Beispiel 3 stellt eine optimale Aminkonzentration dar, bei welcher der Pull-Wert maximal ist.

In Beispiel 5 wurden statt 0,2 nur 0,05 % Polyepoxid auf den Faden aufgetragen. Der Pullwert ist gesunken, bleibt aber immer noch höher als in Beispiel 1, wo der Polyepoxid-Auftrag viermal höher ist, aber keine Verbindung (I) eingesetzt wurde.

Die Beispiele 6 bis 10 sind ebenfalls Gegenstand unserer Erfindung. Wie man feststellen kann, spielt die Art des Polyepoxids (Di- oder Triepoxid mit unterschiedlichen

Strukturen) eine nicht zu vernachlässigende Rolle (Beispiele 6 und 8). Das Lösungsmittel dagegen ist nicht kritisch (Beispiele 8 und 9). In den Beispielen 7, 8 und 10 wurden verschiedene Amine mit dem gleichen Epoxid eingesetzt.

In Beispiel 11 wurde ein Polymer, dem vor dem Aufschmelzen im Extruder Ethylenoxid zugesetzt wurde, eingesetzt. Der hergestellte Faden weist nur 5 mol/t Carboxylendgruppen auf. Der in Zusammensetzung und Verfahren erfindungsgemäss hergestellte Faden besitzt recht gute Hafteigenschaften. Im Vergleich zu Beispiel 8, wo der Faden 20 mol/t Carboxylendgruppen aufweist, sind die Hafteigenschaften nur unwesentlich schlechter.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Fäden der Beispiele 2 bis 11 zeichnen sich durch gute Verarbeitungseigenschaften aus, z.B. bilden sich beim Zwirnen keine Ablagerungen. Obwohl man die einzelnen Filamente behandelt, wird die Ermüdung des hergestellten Reifencords nicht beeinträchtigt.

Tabelle

Beispiel	Polyepoxid	Lösungsmittel	Verbindung (I)	Pull dan	Strip-Test Appearance- Note
1	TEPS (a)	H ₂ O	ohne	10	1,0
2	"	"	0,5 % DPA (g)	16,0	3,0
3	"	"	1,0 % "	20,5	3,5
4	"	"	2,0 % "	18,0	3,5
5	"	"	1,0 % "	16,0	3,0
6	BDDG (b)	"	0,5 % DMB (f)	14,8	3,0
7	GTG (c)	"	1,0 % DMPA (e)	16,3	3,0 - 3,5
8	"	"	0,5 % DMB (f)	18,0	3,5
9	"	H ₂ O/Ethanol 2:1	0,5 % "	19,0	3,0 - 3,5
10	"	"	0,8 % TEA (d)	20,0	3,5
11	"	H ₂ O	0,5 % DMB (f)	15,0	3,0

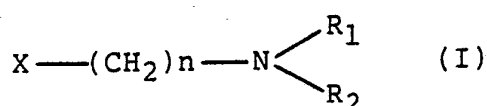
- (a) TEPS = Tris-(epoxypropoxy-2,3)3-propionyl-1,3,5-hexahydro-s-triazin
 (b) BDDG = Butandiol diglycidylether
 (c) GTG = Glycerin triglycidylether
 (d) TEA = Triethanolamin
 (e) DMPA = 3-Dimethylamino-1-propylamin
 (f) DMB = Dimethylbenzylamin
 (g) DPA = 3-Diethylamino-1-propylamin

ERSATZBLATT



Patentansprüche

1. Zusammensetzung aus einem Polyepoxid und einem Amin zur Präadhärisierung von Polyesterfäden mit guten Hafteigenschaften mit Gummi, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin ein tertiäres Amin mit folgender allgemeinen Formel darstellt:



worin $1 \leq n \leq 6$, R_1 und R_2 identisch oder verschieden, ein Alkyl mit C_{1-6} , Hydroxyalkyl mit C_{1-6} , Alkylaryl oder Aryl und X H , OH , NH_2 , NHR_3 , NR_4R_5 oder R_6 , wobei R_3 , R_4 , R_5 und R_6 je Alkyl- mit C_{1-6} oder Arylgruppen bedeuten.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (I) N,N-Dimethylbenzylamin, 3-Diethylamino-1-propylamin, 3-Dimethylamino-1-propylamin, Triethylamin, Tribenzylamin oder Triethanolamin ist.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyepoxid Tris-(epoxypropoxy-2,3)3-propionyl-1,3,5-hexahydro-s-triazin, Butandiol diglycidylether, Hydantoin-Triglycidylether, Ethylenglykoldiglycidylether
5 oder Glycerin triglycidylether ist.
4. Zusammensetzung gemäss Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Wasser, Alkohol, Wasser-Alkoholgemisch oder in einer Fadenpräparation gelöst ist.
5. Zusammensetzung gemäss Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus 5 bis 99 Gew.-% Polyepoxid,
10 0,01 bis 6,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-% tertiärem Amin, und der Rest aus Wasser, Alkohol oder einer Fadenpräparation besteht.
6. Verfahren zur Präadhärisierung von Polyesterfäden
15 mit guten Hafteigenschaften mit Gummi, dadurch gekennzeichnet, dass man auf den verstreckten Faden eine Zusammensetzung, bestehend aus dem Polyepoxid und dem tertiären Amin gemäss Anspruch 1, aufträgt.
7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
20 dass man als Verbindung (I) das N,N-Dimethylbenzylamin, das 3-Diethylamino-1-propylamin, das 3-Dimethylamino-1-propylamin, das Triethylamin, das Tribenzylamin oder das Triethanolamin verwendet.
8. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
25 dass man als Polyepoxid das Tris-(epoxypropoxy-2,3)3-propionyl-1,3,5-hexahydro-s-triazin, den Butandiol diglycidylether, den Hydantoin-Triglycidylether, den Ethylenglykoldiglycidylether oder den Glycerin triglycidylether verwendet.

9. Verfahren gemäss Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Zusammensetzung gelöst in Wasser, Alkohol, Wasser-Alkoholgemisch oder in einer Fadenpräparation verwendet.
- 5 10. Verfahren gemäss Ansprüchen 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man auf den Polyesterfaden 0,05 bis 0,5 % Polyepoxid und 2 bis 300, bevorzugt 5 bis 100, ppm tertiäres Amin, bezogen auf den Faden, aufträgt.
- 10 11. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der verstreckte Faden nach einem integrierten Spinnstreckprozess mit einer Abzugsgeschwindigkeit zwischen 2000 und 6000 m/min hergestellt wird.
- 15 12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zwischen Strecken und Aufspulen oder nachträglich beim Umspulen mittels Dosierstift aufgetragen wird.
13. Polyesterfäden, hergestellt gemäss Ansprüchen 6 bis 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/CH84/00042

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ³ : C08L 63/00; C08K 5/17; D06M 15/44; C08J 5/06						
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁴ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 20%; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl.³</td> <td style="padding: 5px;">C08J; D06M</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. ³	C08J; D06M
Classification System	Classification Symbols					
Int.Cl. ³	C08J; D06M					
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴						
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸				
X	US, A, 4121901 (BOURRAIN et al.), 24 October 1978, see claim 1; column 5, lines 23-34; lines 44-59; line 62; column 6, line 3; column 6, lines 11-16	1-5				
A	---	6-10,13				
X	US, A, 3962011 (G.E. VAN GILS), 8 June 1976, see claims 1,2,6; column 3, line 14; column 4, line 35	1-5				
A	---	6-10,13				
X	DE, A, 1794304 (CIBA-GEIGY), 11 November 1971, see claims 1,5; page 3, line 5; page 4, line 7	1-5				
A	---	6-10,13				
X	Buch "Epoxy Resins Chemistry and Technology" from C.A.May and Y.Tanaka, Marcel Dekker Inc. New York (US) 1983, see page 287	1,2				
A	---	6,11				

¹⁵ * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family						
IV. CERTIFICATION						
Date of the Actual Completion of the International Search ¹⁹ 4 June 1984 (04.06.84)		Date of Mailing of this International Search Report ² 31 July 1984 (31.07.84)				
International Searching Authority ¹ European Patent Office		Signature of Authorized Officer ²⁰				

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/CH 84/00042 (SA 6687)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 12/07/84

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4121901	24/10/78	LU-A- 74241	23/07/76
		NL-A- 7600770	29/07/76
		BE-A- 837914	26/07/76
		FR-A,B 2298637	20/08/76
		DE-A- 2603016	29/07/76
		CH-A- 592193	14/10/77
		GB-A- 1531363	08/11/78
		JP-A- 51099119	01/09/76
		CA-A- 1069256	08/01/80
		SE-A- 7600793	28/07/76
		AT-B- 371851	10/08/83
		FR-A,B 2333077	24/06/77
		AT-B- 371852	10/08/83
US-A- 3962011	08/06/76	US-A- 3872937	25/03/75
		CA-A- 1014020	19/07/77
DE-A- 1794304	11/11/71	None	
US-A- 3793425	19/02/74	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/CH 84/00042

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ³		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. ³ : C 08 L 63/00; C 08 K 5/17; D 06 M 15/44; C 08 J 5/06		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁴		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. ³	C 08 J; D 06 M	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁵		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ¹⁴		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile ¹⁷	Betr. Anspruch Nr. ¹⁸
X	US, A, 4121901 (BOURRAIN u.a.) 24. Oktober 1978, siehe Anspruch 1; Spalte 5, Zeilen 23-34; Zeilen 44-59; Zeile 62 - Spalte 6, Zeile 3; Spalte 6, Zeilen 11-16	1-5
A	--	6-10, 13
X	US, A, 3962011 (G.E. VAN GILS) 8. Juni 1976, siehe Ansprüche 1, 2, 6; Spalte 3, Zeile 14 - Spalte 4, Zeile 35	1-5,
A	--	6-10, 13
X	DE, A, 1794304 (CIBA-GEIGY) 11. November 1971, siehe Ansprüche 1, 5; Seite 3, Zeile 5 - Seite 4, Zeile 7	1-5
A	--	6-10, 13
X	Buch "Epoxy Resins Chemistry and Technology" von C.A. May u. Y. Tanaka, Marcel	
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁵: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" altes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche ²		Absanddatum des internationalen Recherchenberichts ²
4. Juni 1984		31. 07. 84
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ¹⁹
Europäisches Patentamt		G.L.M. KRUYDENBERG

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (FORTSETZUNG VON BLATT 2)		
Art*	Bezeichnung der Veröffentlichung ⁶ soweit erforderlich unter Angabe der maßgebenden Teile ¹⁷	Bezeichnung des Anspruchs Nr. ¹⁸
A	Dekker Inc. New York (US) 1973, siehe Seite 287 --	1,2
	US, A, 3793425 (R.J. ARROWSMITH) 19. Februar 1974 -----	6,11

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT UBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/CH 84/00042 (SA 6687)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 12/07/84

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4121901	24/10/78	LU-A- 74241	23/07/76
		NL-A- 7600770	29/07/76
		BE-A- 837914	26/07/76
		FR-A,B 2298637	20/08/76
		DE-A- 2603016	29/07/76
		CH-A- 592193	14/10/77
		GB-A- 1531363	08/11/78
		JP-A- 51099119	01/09/76
		CA-A- 1069256	08/01/80
		SE-A- 7600793	28/07/76
		AT-B- 371851	10/08/83
		FR-A,B 2333077	24/06/77
		AT-B- 371852	10/08/83
US-A- 3962011	08/06/76	US-A- 3872937	25/03/75
		CA-A- 1014020	19/07/77
DE-A- 1794304	11/11/71	Keine	
US-A- 3793425	19/02/74	Keine	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82