



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105074067 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201480016561. 9

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(22) 申请日 2014. 02. 25

11247

(30) 优先权数据

13159780. 9 2013. 03. 18 EP

代理人 彭立兵 林柏楠

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2015. 09. 17

D02G 3/02(2006. 01)

D01F 2/06(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/053565 2014. 02. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/146869 DE 2014. 09. 25

(71) 申请人 大陆轮胎德国有限公司

地址 德国汉诺威

申请人 可丹卡有限及两合公司

(72) 发明人 C·贾斯丁娜 T·克拉默 G·沃尔

K·乌伊莱因 H·许特

D·R·默辛格 D·文德利希

B·齐默勒

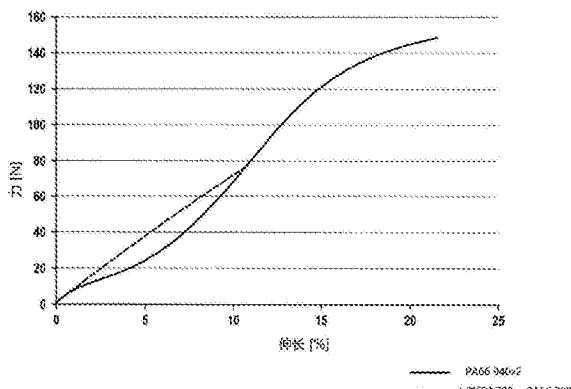
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

由捻在一起的至少两根复丝纱线组成的混合帘线

(57) 摘要

至少两根复丝纱线捻在一起的混合帘线，该第一纱线是粘胶复丝纱线并且另一复丝纱线是由与第一复丝纱线不相同的材料组成的非金属复丝纱线，其特征在于粘胶复丝纱线是在根据 DIN EN ISO 139-1:2005 的标准气候下进行调理的，随后粘胶复丝纱线具有 $<1100\text{dtex}$ 的纱线线密度以及 $\geq 45\text{cN/tex}$ 的断裂强度，并且混合帘线具有 $\leq 3000\text{dtex}$ 的帘线线密度。



1. 至少两根复丝纱线捻在一起的混合帘线，所述第一纱线是粘胶复丝纱线并且所述另一复丝纱线是由与第一复丝纱线不相同的材料组成的非金属复丝纱线，其特征在于所述粘胶复丝纱线是在根据 DIN EN ISO 139-1:2005 的标准气候下进行调理的，随后具有 <1100dtex 的纱线线密度以及 ≥ 45cN/tex 的断裂强度，并且所述混合帘线具有 ≤ 3000dtex 的帘线线密度。

2. 根据权利要求 1 的混合帘线，其特征在于所述另一复丝具有 ≥ 50dtex 至 ≤ 1800dtex 的纱线线密度，优选为 ≥ 200dtex 至 ≤ 1200dtex，特别优选为 ≥ 250dtex 至 ≤ 800dtex。

3. 根据权利要求 1 或 2 的混合帘线，其特征在于所述混合帘线具有 ≤ 2500dtex 的帘线线密度，优选 ≤ 2000dtex。

4. 根据前述权利要求中的一项或多项的混合帘线，其特征在于所述粘胶复丝纱线具有 ≥ 150dtex 至 <1100dtex 的纱线线密度，优选 ≥ 170dtex 至 <900dtex，以及 ≥ 45cN/tex 至 ≤ 60cN/tex 的断裂强度，优选 ≥ 45cN/tex 至 ≤ 56cN/tex。

5. 根据权利要求 4 的混合帘线，其特征在于所述粘胶复丝纱线具有 ≥ 200dtex 至 <800dtex 的纱线线密度以及 ≥ 45cN/tex 至 ≤ 53cN/tex 的断裂强度。

6. 根据权利要求 1-5 中的一项或多项的混合帘线，其特征在于所述粘胶复丝纱线具有 1.2dtex 至 4.0dtex 的单丝线性密度，优选 2.4dtex 至 3.0dtex。

7. 根据权利要求 1 至 6 中的一项或多项的混合帘线，其特征在于所述粘胶复丝具有 ≥ 5% 至 ≤ 20% 的断裂伸长率，优选 ≥ 6% 至 ≤ 15%。

8. 根据前述权利要求中的一项或多项的混合帘线，其特征在于所述另一非金属复丝是芳族聚酰胺复丝纱线和 / 或聚酰胺复丝纱线，优选 PA66 复丝纱线。

9. 根据前述权利要求 1 至 6 中的一项或多项的混合帘线，其特征在于所述另一非金属复丝纱线是聚酯复丝纱线，优选 PET 复丝纱线，特别优选高模量低收缩的 PET 复丝纱线。

10. 根据前述权利要求中的一项或多项的混合帘线，其特征在于另一非金属复丝纱线具有在 ≥ 50dtex 至 ≤ 1800dtex 的纱线线密度，优选 ≥ 250dtex 至 ≤ 800dtex。

11. 根据前述权利要求中的一项或多项的混合帘线，其特征在于所述第一粘胶复丝纱线是人造纤维复丝纱线，并且另一复丝纱线是 PA66 复丝纱线，其中所述混合帘线具有人造纤维 780x1+PA66 700x1，优选 450tpm S(Z)+450tpm S(Z)、450tpm Z(S) 的捻度的构成。

12. 根据前述权利要求中的一项或多项的混合帘线，其特征在于所述第一粘胶复丝纱线是人造纤维复丝纱线，并且另一复丝纱线是芳族聚酰胺复丝纱线，其中所述混合帘线具有人造纤维 620x1+ 芳族聚酰胺 550x1，优选 600tpm S(Z)+600tpm S(Z)、600tpm Z(S) 的捻度的构成。

13. 根据前述权利要求中的一项或多项的混合帘线，其特征在于所述第一粘胶复丝纱线是人造纤维复丝纱线，所述第二复丝是芳族聚酰胺复丝纱线，并且第三复丝纱线是与第一复丝纱线相同的人造纤维复丝纱线，其中所述混合帘线具有人造纤维 620x1+ 芳族聚酰胺 550x1+ 人造纤维 620x1，优选 600tpm S(Z)+600tpm S(Z)、600tpm Z(S) 的捻度的构成。

## 由捻在一起的至少两根复丝纱线组成的混合帘线

### [0001] 说明书

[0002] 本发明涉及一种至少两根复丝纱线捻在一起的混合帘线，第一纱线是粘胶复丝纱线而另一复丝纱线是由与第一复丝纱线的材料不相同的材料组成的非金属复丝纱线。

[0003] 混合帘线是用于例如工业用橡胶制品和（充气）车辆轮胎的线状增强元件。

[0004] 混合帘线是本领域技术人员充分公知的，并且其特征在于该混合帘线的至少两根纱线是不同的材料组成的。其结果是，该混合帘线的物理性能，可以一方面由针对性地选择各个纱线的材料设置，而另一方面由其构成设置。

[0005] 例如，DE 10 2009 003 359A1 公开了用于充气车辆轮胎的由人造纤维复丝纱线和 PET 复丝纱线组成的混合帘线。人造纤维复丝纱线的纱线线密度是 1840dtex，并且 PET 复丝纱线的纱线线密度为 1440dtex。混合帘线的直径为到目前为止通常使用的。人造纤维复丝纱线被归类为粘胶复丝纱线。

[0006] 但是，由于节约成本的原因，人们努力使用具有较小直径的增强元件，虽然这些增强元件应具有与常规直径的增强元件大致相同的物理性能。

[0007] 还努力在可能时使用再生原料。

[0008] 纤维素是最常遇到且最重要的天然存在的聚合物。除了纤维素成型体，如纸、吹塑膜、玻璃纸和海绵布之外，纤维素纤维被认为是最重要的工业产品，并且主要用于服装用途，作为隔离材料以及作为工业增强元件。

[0009] 可以以本领域技术人员已知的多种方式并以不同形式获得纤维素纤维、单丝和复丝。最常见的方法是所谓再生过程，其中首先将纤维素利用化学方法转化成可溶不稳定的或易皂化的衍生物并且将其溶解。例如，醋酸纤维素、甲酸纤维素或氨基甲酸纤维素是可以从中再生纤维素的已知的可溶性衍生物。在最重要的方法（粘胶方法）中，不稳定衍生物是黄原酸纤维素，并且使用粘胶方法生产的纱线被称为粘胶或人造纤维纱线。在粘胶方法中，通过喷丝头泵送溶液并在凝结浴中形成粘胶单丝而再生，在一个或多个后处理步骤中洗涤并上胶（并如有必要功能性涂覆），随后将其缠绕在环状卷筒（endless bobbin）上或加工成短纤维。然而，最近，以短切纤维形式的纤维素纤维也正在越来越多地用于热塑性加固，例如在 PP/ 人造纤维复合材料中，以单向和双向纺织织物的形式，并且还用于增强如环氧树脂的刚性体。

[0010] 已知的是具有低的纱线线密度即较小的纱线直径的高强度的纤维素复丝纱线。

[0011] 例如，由具有低总线密度的由甲酸纤维素和甲醛改性的纤维素构成的超高强度纤维素是已知的。例如，在专利公开 US 6261689 中所描述的甲酸纤维素纤维，在根据 EN ISO 20139（目前：DIN EN ISO 139）定义为标准气候的（20±2）℃的温度以及（65±2）% 的相对湿度下调理（condition），并具有 460dtex 的总线密度以及 76cN/tex 的强度。

[0012] 专利公开 US 3388117 描述了具有 485dtex 的总线密度以及 78cN/tex 的调理强度的甲醛改性的纤维素纤维。

[0013] 尽管在现有技术中没有描述，高强度粘胶复丝纱线的总线密度 <1100dtex。

[0014] 然而 GB 685631B 描述了人造纤维纱线，即由具有 100den (110dtex) 的低总线密度

的由 100 单丝构成的粘胶复丝纱线, 其调理强度只有 2.3g/den(20.4cN/tex) 并且烘箱烘干态下的强度为 2.9g/den(25.6cN/tex)。在另一个实施例中, GB 685631B 公开了纱线线密度为 400den(440dtex) 的纱线具有 260 根单丝和 4.1g/den(36.2cN/tex) 的在调理粘胶复丝纱线中的中度强度和 5.3g/den(46.8cN/tex) 的在烘箱烘干的粘胶复丝纱线中的纱线线密度。

[0015] 本发明的基础目的是提供一种环境友好的混合帘线, 其具有相对小的直径, 然而其物理特性大致相当于现今混合帘线的常规直径。

[0016] 该目的这样地实现, 即粘胶复丝纱线在按照 DIN EN ISO139-1:2015 的标准气候的环境下调理, 然后具有 <1100dtex 的纱线线密度以及 ≥ 45cN/tex 的断裂强度, 并混合帘线具有 <3000dtex 的帘线线密度。

[0017] 因此, 在具有低总线密度的再生纤维素纤维中, 强度间隙是通过根据 DIN EN ISO 139-1:2005 中的标准气候下调理粘胶复丝丝线填补的, 该粘胶复丝丝线具有 <1100dtex 的纱线线密度以及 ≥ 45cN/tex 的断裂强度。

[0018] 根据本发明, 已获得一种环境友好的混合帘线, 其具有小直径, 这是由于粘胶复丝纱线的低纱线线密度。由于“细”粘胶复丝纱线的更高的断裂强度, 混合帘线具有与现有技术中更厚、可比的混合帘线大致相同的物理性能。

[0019] 本发明的混合帘线可以由两根或更多的复丝纱线组成, 其中第一复丝纱线总是如上所述“细”粘胶复丝纱线, 其中第二复丝纱线总是由与第一复丝不相同的材料组成。但是, 混合帘线也可以具有三根或更多根的复丝纱线, 其中第三复丝纱线或进一步的复丝纱线可以是与第一或第二复丝纱线相同的材料或者由另一非金属材料组成。

[0020] 本发明的粘胶复丝纱线的调理织物数据的测量在根据 DIN EN ISO2062:2009 的下述条件下进行:

[0021] • 在标准气候条件下调理时间 ≥ 16 小时

[0022] • 采用气动夹具的 CRE [ 等速拉伸 ] 织物强度试验机

[0023] • 采用 100t/m(t/m = 捻回 /m) 的保护捻度的复丝纱线的测试

[0024] • 测试样品的夹紧长度 :500mm

[0025] • 拉伸速度 (横移速度) :500mm/min(100% /min)

[0026] 在前面提到的标准中提到的调理和测试条件与合成纤维工业的相关标准 (BISFA, “Testing methods for viscose, cupro, acetate, triacetate and lyocell filament yarns”, 2007 年版) 可相比较。

[0027] 粘胶复丝纱线是由 GB685631 的实例 2 中描述的关于以下描述的多个技术特征对其进行修改的方法令人惊奇地获得的。

[0028] • 代替棉短绒, 使用来自针叶树的木浆。

[0029] • 在纺丝过程之前, 以相对于粘胶 0.01wt. % 至 1.0wt. % 的浓度加入粘胶改性剂 (例如如乙氧基化脂肪酸胺的胺乙氧基化物或者如 PEG 1500 的聚乙二醇)。

[0030] • 使用具有 <100 μm 的孔直径的喷丝头, 优选的孔直径为 40 μm 至 80 μm。

[0031] • 第一收取卷筒的纺丝速度小于 50m/min, 并优选为 10m/min 至 40m/min。

[0032] • 从喷丝头到凝固浴中通过纺丝管运送纺线, 其中在纺丝管中的纺线运送通过在凝固浴中纤维抽出方向上的流动支承。

- [0033] • 在凝固浴中的硫酸浓度为大于 15g/L, 优选为 20g/L 至 120g/L。
- [0034] • 凝固浴中加入硫酸钠和硫酸锌, 优选浓度为 25g/L 至 250g/L 凝固浴。
- [0035] • 凝固浴的温度为高于 30°C, 优选为 40°C 至 95°C。
- [0036] • 下游固定浴含有硫酸, 优选浓度为 20g/L 至 120g/L 固定液, 并且还用作黄原酸纤维素的分解浴。
- [0037] • 将纺丝纱线通过超过 175% 拉伸, 并且拉伸优选为 180% 至 220%。
- [0038] • 本发明的粘胶单丝纱线优选由两阶段方法产生, 其中在第一阶段中将纱线纺丝并卷绕, 并且在第二阶段中将卷绕的纱线松开并拉伸。
- [0039] 有利的是进一步的复丝纱线的纱线线密度为  $\geq 50\text{dtex}$  至  $\leq 1800\text{dtex}$ , 优选  $\geq 200\text{dtex}$  至  $\leq 1200\text{dtex}$ , 特别优选  $\geq 250\text{dtex}$  至  $\leq 800\text{dtex}$ 。混合帘线已经获得, 其中纱线各自具有低的纱线线密度, 因而具有小的总直径, 然而, 其物理性质大致相当于现今混合帘线常见的直径。
- [0040] 如果混合帘线具有  $\leq 2500\text{dtex}$  的帘线线密度, 优选  $\leq 2000\text{dtex}$  是有利的。更细的混合帘线已获得。
- [0041] 有利的是粘胶复丝纱线的纱线线密度为  $\geq 150\text{dtex}$  至  $<1100\text{dtex}$  并且断裂强度为  $\geq 45\text{cN/tex}$  至  $\leq 60\text{cN/tex}$ 。每 dtex 的高断裂强度使得相对于该断裂力可以使用细纱线线密度。
- [0042] 适当的是粘胶复丝纱线的纱线线密度为  $\geq 170\text{dtex}$  至  $<900\text{dtex}$ , 优选为  $\geq 200\text{dtex}$  至  $<800\text{dtex}$  并且断裂强度为  $\geq 45\text{cN/tex}$  至  $\leq 56\text{cN/tex}$ , 优选为  $\geq 45\text{cN/tex}$  至  $\leq 53\text{cN/tex}$ 。通过这种方式, 使用本发明的混合帘线可以使得工业橡胶产品或充气车辆轮胎获得关于疲劳性能的优势, 以及关于加工性能的优势。
- [0043] 有利的是, 关于具有增强层为含有本发明混合帘线的胎体层和 / 或环带层粘合剂和 / 或胎唇部补强的充气车辆轮胎的耐疲劳性, 粘胶复丝纱线的单丝线密度为 1.2dtex 至 4.0dtex, 优选 2.4dtex 至 3.0dtex。
- [0044] 适当的是粘胶复丝纱线的断裂伸长率为  $\geq 5\%$  至  $\leq 20\%$ , 优选为  $\geq 6\%$  至  $\leq 15\%$ 。具有这种类型增强元件的工业橡胶产品或车辆轮胎是更耐疲劳的, 即使在极端条件下。
- [0045] 粘胶复丝纱线是一种人造纤维复丝纱线或 lyocell 单丝纱线。
- [0046] 在本发明进一步的实施方案中, 进一步的非金属复丝纱线为聚酰胺复丝纱线, 优选 PA66 复丝纱线。在比例如 PA66940×2 帘线构成更小的帘线直径下已经实现更高的弹性模量和更低的收缩率以及增加的稳定性。
- [0047] 在本发明的第一优选实施方案中, 混合帘线由两根复丝纱线组成, 其中所述第一复丝纱线是人造纤维复丝纱线, 并且另一复丝纱线是 PA66 复丝纱线。混合帘线具有人造纤维 780x1+PA66700x1、450tpm S(Z)+450tpm S(Z)、450tpm Z(S) 的构成。
- [0048] 每一人造纤维复丝纱线单丝的单丝线密度为 3dtex。人造纤维复丝纱线的断裂强度为  $\geq 45\text{cN/tex}$  至  $\leq 53\text{cN/tex}$ 。每一人造纤维复丝的断裂伸长率为  $\geq 6\%$  至  $\leq 15\%$ 。混合帘线的直径为 0.48mm。在表 1 中可以找到混合帘线的进一步的参数。
- [0049] 在本发明的第二优选的实施方案中, 混合帘线由两根复丝纱线组成, 其中第一复丝纱线是人造纤维复丝纱线并且另一复丝纱线为芳族聚酰胺复丝纱线。混合帘线具有人造纤维 620x1+芳族聚酰胺 550x1、600tpm S(Z)+600tpm S(Z)、600tpm Z(S) 的构成。每一人造

纤维复丝纱线单丝的单丝线密度为 2.4dtex。人造纤维复丝纱线的断裂强度为  $\geq 45\text{cN/tex}$  至  $\leq 53\text{cN/tex}$ 。每一人造纤维复丝的断裂伸长率为  $\geq 6\%$  至  $\leq 15\%$ 。混合帘线的直径为 0.40mm。在表 1 中可以找到混合帘线的进一步的参数。

[0050] 在本发明的第三优选的实施方案中，混合帘线包括三根复丝纱线，其中第一复丝纱线是人造纤维复丝纱线，第二复丝纱线是芳族聚酰胺复丝纱线，并且第三复丝纱线是与第一复丝纱线相同的人造纤维复丝纱线。混合帘线具有人造纤维 620x1+ 芳族聚酰胺 550x1+ 人造纤维 620x1、600tpm S(Z)+600tpm S(Z)+600tpm S(Z)、600tpm Z(S) 的构成。每一人造纤维复丝纱线单丝的单丝线密度为 2.4dtex。人造纤维复丝纱线的断裂强度为  $\geq 45\text{cN/tex}$  至  $\leq 53\text{cN/tex}$ 。每一人造纤维复丝的断裂伸长率为  $\geq 6\%$  至  $\leq 15\%$ 。混合帘线的直径为 0.50mm。在表 1 中可以找到混合帘线的进一步的参数。

[0051] 在本发明进一步的实施方案中，第一复丝纱线是人造纤维复丝纱线，另一复丝纱线为 HMLS PET 复丝纱线，其中混合帘线具有人造纤维 620x1+HMLS PET 550x1、500tpm S(Z)+500tpm S(Z)、500tpm Z(S) 的构成。每一人造纤维复丝纱线单丝的单丝线密度为 2.4dtex。人造纤维复丝纱线的断裂强度为  $\geq 45\text{cN/tex}$  至  $\leq 53\text{cN/tex}$ 。每一人造纤维复丝的断裂伸长率为  $\geq 6\%$  至  $\leq 15\%$ 。

[0052] 除此之外，纤维素纤维的类型或构成是不受任何限制的。因此，粘胶复丝纱线本身，或作为短纤维，可以加工成增强元件或者纺织或针织织物。另外，也可以将含有粘胶复丝的增强元件直接用于制造轮胎。

[0053] 下面表 1 提供了优选的本发明混合帘线的参数的示例性概况。

[0054] 表 1

[0055]

实施例/参数	1	2	3
材料	人造纤维 + PA66	人造纤维 + 芳族聚酰胺	人造纤维 + 芳族聚酰胺 + 人造纤维
帘线构成	780x1 + 700x1	620x1 + 550x1	620x1 + 550x1 + 620x1
捻回 [tpm]	450	600	600
断裂力 [N]	72	97	115
断裂伸长率 [%]	10	6.6	8.5
在 45N 下的伸长率 [%]	6	4	3.2
直径 [mm]	0.48	0.40	0.50

[0056] 图 1 示出了在表 1 中描述的本发明的混合帘线 1(人造纤维 780+PA66700) 以及现有技术帘线 (PA66940x2) 的力 / 伸长率曲线。

[0057] 例如，本发明的混合帘线 1 在充气车辆轮胎的环带层粘合剂中是优选的。有利的是，混合帘线的弹性模量由于人造纤维复丝纱线是相当高的，同时 PA66 负责环带层粘合剂

应用所需的收缩效应。

[0058] 图 2 示出了在表 1 中描述的本发明的混合帘线 2 和 3(人造纤维 620+ 芳族聚酰胺 550) 和 (人造纤维 620+ 芳族聚酰胺 550+ 人造纤维 620) 以及先有技术帘线(人造纤维 1220x2) 的力 / 伸长率曲线。

[0059] 本发明的混合帘线 2、3 具有比现有技术帘线较更低的弹性模量值,但帘线直径小较为有利。通过优化,优选增加具有该混合帘线的编织层的帘线密度,可以在低的层厚度下达到所需的刚性。人造纤维和芳族聚酰胺是不收缩的稳定材料。

[0060] 基于 ASTM D885 进行力 / 伸长率的测量。

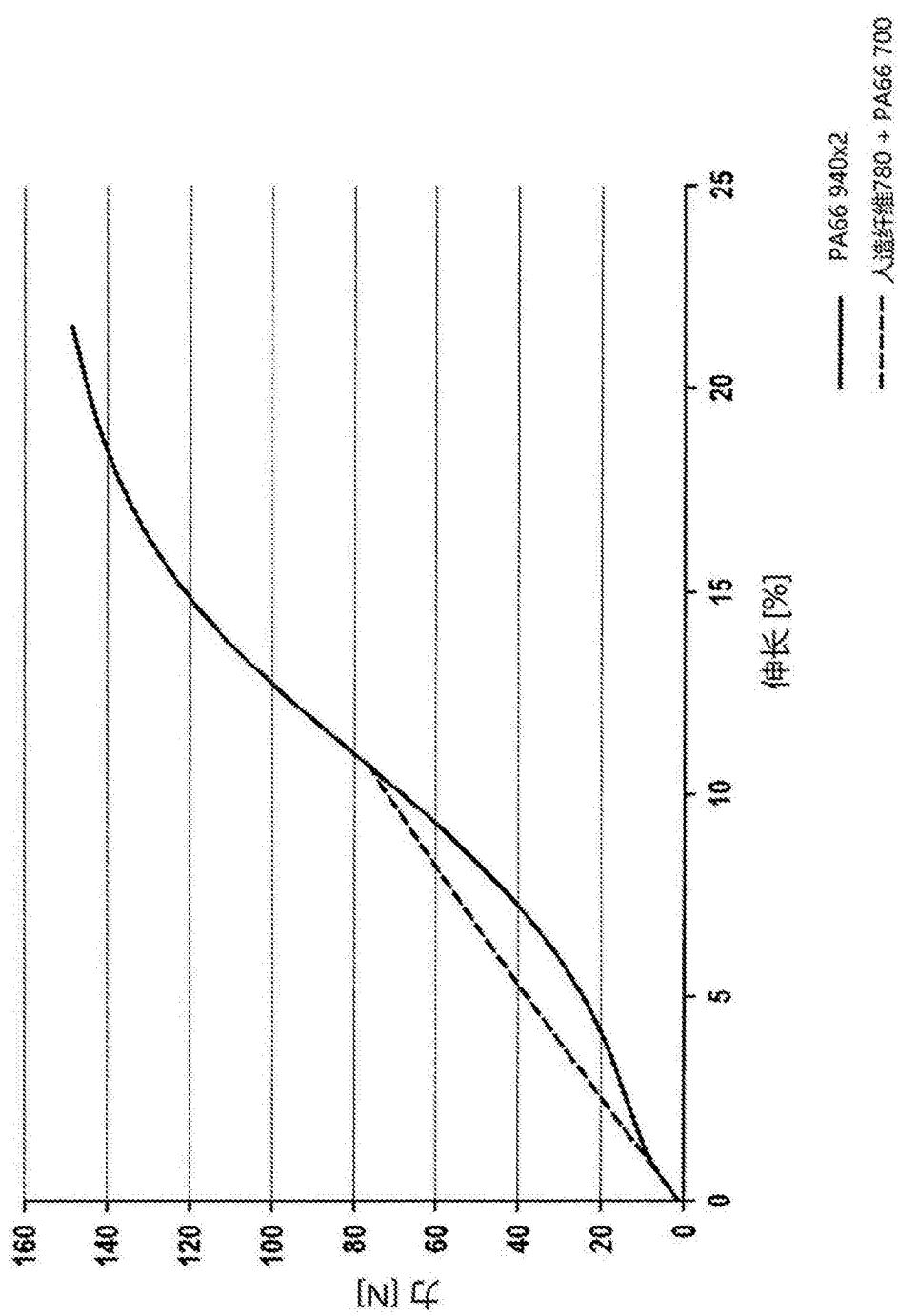


图 1

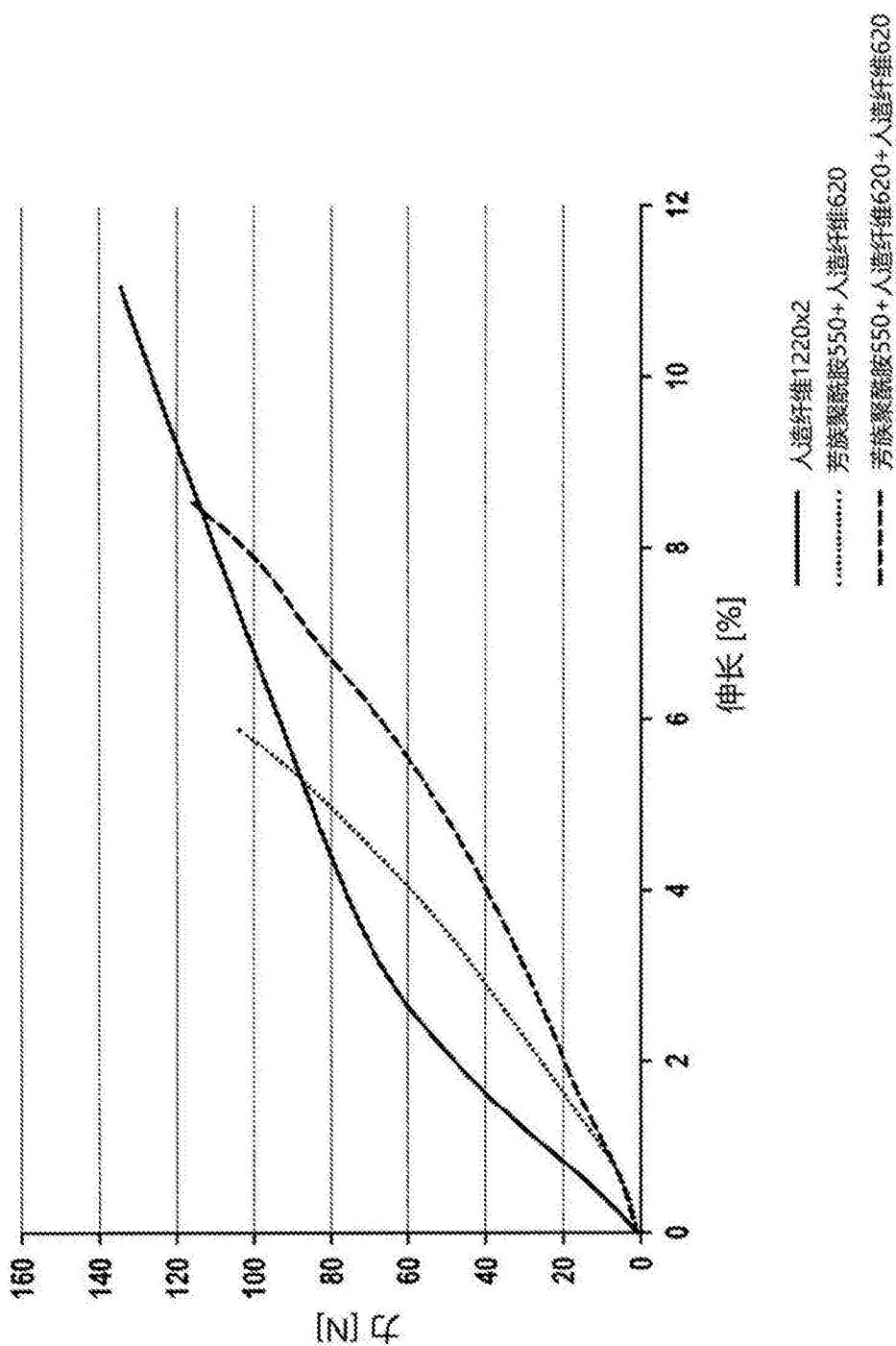


图 2