

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 735 166 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

**02.10.1996 Patentblatt 1996/40**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **D01F 8/14**

(21) Anmeldenummer: **96104134.0**

(22) Anmeldetag: **15.03.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL  
PT SE**

(71) Anmelder: **Hoechst Trevira GmbH & Co KG**

**65929 Frankfurt am Main (DE)**

(30) Priorität: **31.03.1995 DE 19511852**

(72) Erfinder: **Delker, Rex, Dr.**

**86517 Wehringen (DE)**

### (54) **Hochbelastbare Kern/Mantel-Monofilamente für technische Anwendungen**

(57) Beschrieben werden Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur mit einem Kern aus einem thermoplastischen Polyester oder Copolyester und einem Mantel enthaltend einen thermoplastischen Polyester, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Polyester oder Copolyester des Kerns einen Schmelzpunkt von 165 bis 290°C, vorzugsweise von 220 bis 240°C, hat und zu mindestens 70 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Baugruppen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und von aliphatischen Diolen ableiten, und zu maximal 30 Mol%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Dicarbonsäure-Baugruppen, die von den aromatischen Dicarbonsäure-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Dicarbonsäure-Baugruppen bilden, verschieden sind, und Diol-Baugruppen, die sich von aliphatischen Diolen ableiten und von den Diol-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Diol-Baugruppen bilden, verschieden sind, besteht, und der Mantel aus einer Polyestermischung aus einem thermoplastischen Polyester, dessen Schmelzpunkt zwischen 165 und 240°C, vorzugsweise 220 und 240°C, liegt, und einem thermoplastischen, elastomeren Polyurethan und gegebenenfalls üblichen nicht-polymeren Zusätzen besteht.

Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung der Kern/Mantel-Monofilamente beschrieben und ihr Einsatz zur oder bei der Herstellung von textilen Flächengebilden mit hoher mechanischer und chemischer Beständigkeit.

**EP 0 735 166 A2**

**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft hochbelastbare Kern/Mantel-Monofilamente für technische Anwendungen mit hoher Dimensionsstabilität und Abriebfestigkeit und sehr guter Wärme- und Hydrolysebeständigkeit sowie daraus her-

gestellte technische Erzeugnisse, insbesondere Papiermaschinensiebe, Gewebe für den Siebdruck und für technische Filtermaterialien. Die erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente haben einen Polyesterkern und einen Mantel aus einer Mischung aus einem thermoplastischen Polyester und einem thermoplastischen elastomeren Polyurethan.

Monofilamente für technische Anwendungen sind in den meisten Fällen im Gebrauch hohen mechanischen Belastungen unterworfen. Hinzu kommen in vielen Fällen thermische Belastungen und Belastungen durch chemische und andere Umgebungseinflüsse, denen das Material einen ausreichenden Widerstand entgegensetzen muß. Bei all diesen Belastungen muß das Material eine gute Dimensionsstabilität und Konstanz der Kraft-Dehnungseigenschaften über möglichst lange Benutzungszeiträume aufweisen.

Ein Beispiel für technische Anwendungen, bei denen eine Kombination hoher mechanischer, thermischer und chemischer Beanspruchungen vorliegt, ist der Einsatz von Monofilamenten in Papiermaschinensieben, insbesondere im sogenannten Langsieb. Dieser Einsatz verlangt ein Monofilamentmaterial mit hohem Anfangsmodul und hoher Reißfestigkeit, einer guten Knoten- und Schlingenfestigkeit und hoher Abriebfestigkeit, um den hohen Beanspruchungen zu widerstehen, und eine ausreichende Standzeit des Siebs zu gewährleisten. In der Trockenpartie der Papiermaschine wird neben diesen Parametern zusätzlich eine hohe Hydrolyseresistenz des Monofilaments gefordert.

Ähnlich hohe Anforderungen an das Monofilamentmaterial werden gestellt beim Einsatz in Siebdruckgeweben, die unter ständiger Belastung durch die unter starkem Druck arbeitende Rakel, durch den hydrolytischen Angriff wäßriger Farbstoffe und unter dem Einfluß hochaktinischer Lichtquellen lange Standzeiten haben sollen. Dabei werden an das Siebdruckgewebe besonders hohe Anforderungen an die Dimensionsstabilität gestellt, damit die Herstellung paßgenauer Mehrfarbendrucke möglich wird.

Gegenwärtig werden Papiermaschinensiebe für die Forming- und die Trockenpartie vorwiegend aus Polyethylenterephthalat-Monofilamenten in der Kette und Schuß hergestellt.

Diese Siebe haben den Nachteil, daß sie sich im Laufe des Sieblebens auf der Papiermaschine in Laufrichtung längen (verlängern) und daher ein Nachspannen stattfinden muß.

Siebdruckgewebe werden heute aus relativ feintitrigen Monofilamenten aus Polyethylenterephthalat oder Polyamid in Kette und Schuß hergestellt.

Der Hauptnachteil der Polyamid-Siebe ist deren hohe Wasseraufnahme, die sich negativ auf die Elastizität auswirkt, an die für Siebdruckgewebe sehr hohe Anforderungen gestellt werden müssen; bei Polyester-Sieben stört deren von Natur aus schlechteres Elastizitätsverhalten. Dadurch werden bei solchen bekannten Sieben nur relativ kurze Standzeiten erreicht.

Es hat seither nicht an Versuchen gefehlt, synthetische Monofilamentmaterialien herzustellen, die sich für dauerhafte Papiermaschinensiebe und Siebdruckgewebe eignen. Die Anforderungen, die an diese technischen Produkte gestellt werden, sind jedoch so vielfältig, daß bisher auf diesem Gebiet nur Teillösungen erreicht werden konnten. So ist es bekannt, für die Herstellung von Papiermaschinensieben Monofilamente aus Polyphenylensulfiden einzusetzen. Dieses Material hat eine sehr gute mechanische Beständigkeit bei ausgezeichneter Hydrolysestabilität. Dagegen weist es eine ausgesprochen geringe Resistenz gegen aktinische Strahlung auf, so daß ein solches Monofilamentmaterial zur Herstellung von Siebdruckgeweben völlig ungeeignet ist. Das Ziel, mit diesem Polymer Monofilamente herzustellen, die auf beiden technischen Gebieten einsetzbar sind, konnte daher nicht erreicht werden.

Aus der japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. 45741 (1991) ist es bekannt, Siebdruckgewebe aus Polyethylen-naphthalat-Monofilamenten herzustellen, die wegen ihres höheren Elastizitätsmoduls (Anfangsmoduls) weniger anfällig gegen Erschlaffung sein sollen. Diese Filamente zeigen aber eine auffällige Neigung zur Fibrillierung beim Verweben.

Aus der japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. 5209 (1993) sind Kern/Mantel-Monofilamente bekannt, die zur Herstellung von Siebdruckgeweben benutzt werden sollen. Der Kern dieser Filamente besteht aus Polyethylen-2,6-naphthalat, der Mantel aus Polyethylenterephthalat oder modifiziertem Polyethylenterephthalat. Zur Modifizierung des Mantel-Polyesters kann dieser z.B. Isophthalsäure-, Adipinsäure- oder Sebazinsäurereste oder längerkettige diolreste wie Diglykol-, Butandiol- oder Polyethylenglykolreste enthalten, wobei die Polyethylenglykolreste ein Molekulargewicht von ca. 600 bis 1500 haben können. Gemäß dem Ausführungsbeispiel kann der Mantelpolyester z.B. ein Polyethylenterephthalat sein, das mit 8 Gew.-% Polyethylenglykolresten modifiziert ist. Diese Menge an Modifizierungsmittel reicht zwar aus, um die Festigkeitseigenschaften und das Schmelzverhalten zu beeinflussen, vermittelt dem Polyester aber noch keine elastomeren Eigenschaften.

Es ist auch bekannt, daß es möglich ist, Polyesterfasern mit sehr unterschiedlichen mechanischen und textiltechnischen Eigenschaften herzustellen. Insbesondere ist es möglich, durch Variationen der Spinn- und Verstreck- und Relaxationsbedingungen aus Polyethylenterephthalat Monofilamente herzustellen, die ein breites Spektrum der für technische Monofilamente relevanten Eigenschaften abdecken.

Die Bemühungen, ein Monofilamentmaterial zu erhalten, das gleichzeitig die für Papiermaschinensiebe erforderliche hohe Dimensionsstabilität, Abriebfestigkeit und Hydrolysebeständigkeit mit der hohen Widerstandsfähigkeit gegen aktinisches Licht, die für die Herstellung von Siebdruckgeweben erforderlich ist zu vereinen, haben jedoch bisher nicht zu einem vollen Erfolg geführt.

In dem Bestreben, eine für möglichst viele technische Anwendungen geeignete Polyesterfaser zu finden, hat es auch nicht an Versuchen gefehlt, Polyethylenterephthalat durch andere Polyesterbausteine und durch Copolyester zu ersetzen. Als alternative Polyester sind beispielsweise bereits untersucht worden Polyethylnaphthalat und Copolyester aus 4,4'-Biphenyl-dicarbonsäure und 2,6-Naphthalin-dicarbonsäure, wie sie z. B. in der Europäischen Patentanmeldung Nr. 202,631 beschrieben wurden.

Fasern aus 4,4'-Biphenyl-dicarbonsäure und 2,6-Naphthalin-dicarbonsäure werden bereits in der WO 93/02122 vorgeschlagen. Diese Fasern weisen eine hohe Längsfestigkeit und einen hohen Modul auf, wenn sie mit einem hohen Spinnverzug ohne eine weitere Nachverstretchung ersponnen werden. Die Anwendbarkeit dieses Materials für die Produktion von Monofilamenten, insbesondere zur Herstellung von Papiermaschinensieben und Siebdruckgeweben, mußte allerdings bezweifelt werden, da ein hoher Modul erfahrungsgemäß in aller Regel mit einer niedrigen Querfestigkeit einhergeht.

Ein Copolyester aus 4,4'-Biphenyl-dicarbonsäure und 2,6-Naphthalin-dicarbonsäure und Ethylenglykol, der sich für die Herstellung von Reifencord eignen soll, ist in der Japanischen Patentanmeldung 50-135,333 beschrieben worden. Dieser Druckschrift ist zu entnehmen, daß ein solcher Copolyester nicht mehr als 20 Mol-% von 4,4'-Biphenyl-dicarbonsäure enthalten darf, weil sonst sein Anfangsmodul und seine Erweichungstemperatur zu stark absinken. Diese Aussage wird in dieser Druckschrift untermauert durch Ausführungsbeispiele, in denen gezeigt wird, daß die Erweichungstemperatur, die für reines Polyethylnaphthalat 275° C beträgt, für einen Copolyester mit etwa 25 Mol-% 4,4'-Biphenyl-dicarbonsäure auf 238° C absinkt.

Außerdem ist es bekannt, daß Polymere aus 4,4'-Biphenyl-dicarbonsäure außerordentlich rasch kristallisieren. Auch aus diesem Grund mußte die Herstellbarkeit von Monofilamenten unter Einsatz dieses Rohstoffes bezweifelt werden, da eine zu rasche Kristallisation zu einer frühen Versprödung der Monofilamente noch während des Herstellungsprozesses führt, mit der Folge, daß sie abreißen, bevor eine ausreichende Orientierung erreicht ist.

In der Deutschen Patentanmeldung P-43 28 029.3 ist auch bereits vorgeschlagen worden, Monofilamente im wesentlichen aus einer Mischung von Polyethylen-2,6-naphthalat und Polyethylen-biphenylen-4,4'-dicarboxylat herzustellen.

Ein weiterer Vorschlag zur Herstellung von Papiermaschinensieben findet sich in der Deutschen Patentanmeldung P-44 10 399.9. Nach diesem Vorschlag sollen die Siebe aus Monofilamenten gewebt werden, die aus einer abriebfesten Polyester Mischung, bestehend aus einer Mischung eines thermoplastischen Polyester und eines thermoplastischen Polyurethans, ersponnen wurden. Ein Hinweis auf die Benutzung von Kern/Mantel-Monofilamenten ist dieser Patentanmeldung nicht zu entnehmen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß es möglich ist, Monofilamente herzustellen, die eine Kombination weiterer verbesserter mechanischer anwendungsrelevanter Eigenschaften, hohe Stabilität gegen aktinische Strahlung und hohe chemische Stabilität, insbesondere Hydrolysestabilität aufweisen, und die daher einem erweiterten Bereich technischer Anwendungen zugänglich sind. Diese Monofilamente bestehen im wesentlichen aus Polyestern - wobei der Begriff "Polyester" im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Copolyester umfaßt - und weisen eine Kern/Mantel-Struktur auf.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur mit einem Kern aus einem thermoplastischen Polyester oder Copolyester besteht und einem Mantel enthaltend einen thermoplastischen Polyester, die dadurch gekennzeichnet sind daß der Polyester oder Copolyester des Kerns einen Schmelzpunkt von 165 bis 290°C, vorzugsweise von 220 bis 240°C, hat und

zu mindestens 70 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Baugruppen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und von aliphatischen Diolen ableiten, und

zu maximal 30 Mol%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Dicarbonsäure-Baugruppen, die von den aromatischen Dicarbonsäure-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Dicarbonsäure-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder sich von araliphatischen Dicarbonsäuren mit einem oder mehreren, vorzugsweise einem oder zwei kondensierten oder nicht kondensierten aromatischen Kernen, oder von cyclischen oder acyclischen aliphatischen Dicarbonsäuren mit insgesamt 4 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen ableiten

und Diol-Baugruppen, die sich von aliphatischen Diolen ableiten und von den Diol-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Diol-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder die sich von verzweigten und/oder längerkettigen Diolen mit 3 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen, oder von cyclischen Diolen, oder von Ethergruppen enthaltenden Diolen, oder, sofern in geringer Menge vorhanden, von Polyglycol mit einem Molgewicht von ca. 500 - 2000 ableiten, besteht,

und der Mantel aus einer Polyester Mischung aus einem thermoplastischen Polyester, dessen Schmelzpunkt zwischen 165 und 240°C, vorzugsweise 220 und 240°C, liegt, und einem thermoplastischen, elastomeren Polyurethan und gegebenenfalls üblichen nicht-polymeren Zusätzen besteht.

Der Anteil des Mantels an der gesamten Querschnittsfläche des Monofilaments beträgt 5 bis 95 %, vorzugsweise 10 bis 60, insbesondere 15 bis 35 %, der Anteil des Kerns 5 bis 95 %, vorzugsweise 40 bis 90, insbesondere 65 bis 85 %.

Vorzugsweise besteht der Polyester des Kerns, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus

35 bis 50 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{CO}-\text{A}^1-\text{CO}-$  (I)

0 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{CO}-\text{A}^2-\text{CO}-$  (II)

35 bis 50 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{O}-\text{D}^1-\text{O}-$  (III)

0 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{O}-\text{D}^2-\text{O}-$  (IV)

und

0 bis 25 Mol.-% Baugruppen der Formel  $-\text{O}-\text{A}^3-\text{CO}-$  (V)

worin

$\text{A}^1$  aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen

$\text{A}^2$  von  $\text{A}^1$  verschiedene aromatische Reste oder araliphatische Reste mit 5 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen oder cyclische oder acyclische aliphatische Reste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen,

$\text{A}^3$  aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen

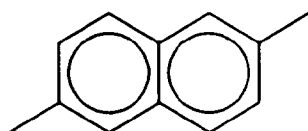
$\text{D}^1$  Alkyl- oder Polymethylengruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen,

$\text{D}^2$  von  $\text{D}^1$  verschiedene Alkyl- oder Polymethylengruppen mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen oder geradkettige oder verzweigte Alkandyl-Gruppen mit 4 bis 16, vorzugsweise 4 bis 8, C-Atomen oder Reste der Formel  $-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_m-\text{C}_2\text{H}_4-$ , worin m eine ganze Zahl von 1 bis 40 bedeutet, wobei m = 1 oder 2 für Anteile bis zu 20 Mol.-% bevorzugt sind und Gruppen mit m = 10 bis 40 vorzugsweise nur in Anteilen von unter 5 Mol.-% vorhanden sind, bedeuten.

In einem bevorzugten Kern-Polyester bedeuten in den Baugruppen I und III die Symbole  $\text{A}^1$  1,4-Phenylen und  $\text{D}^1$  Ethylen und vorzugsweise machen in diesem Polyester die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-%, aller Baugruppen aus.

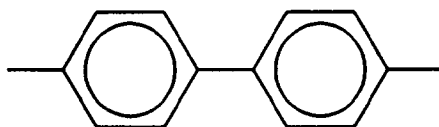
In einem weiteren bevorzugten Kern-Polyester bedeuten in den Baugruppen I und III des Polyesters des Kerns  $\text{A}^1$  2,6-Naphthylen und  $\text{D}^1$  Ethylen und vorzugsweise machen auch in diesem Polyester die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-%, aller Baugruppen aus.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeuten in den Baugruppen I und III des Kern-Polyesters die Symbole  $\text{A}^1$  2,6-Naphthylen der Formel VI



VI

und Biphenyl-1,4-diyl der Formel VII



VII

und  $\text{D}^1$  Ethylen, wobei wiederum besonders bevorzugt solche sind, in denen die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-%, aller Baugruppen ausmachen.

Weiterhin ist es dabei besonders vorteilhaft, wenn die für  $\text{A}^1$  stehenden Gruppen 2,6-Naphthylen und Biphenyl-1,4-diyl im Molverhältnis von maximal 3:1, vorzugsweise im Molverhältnis zwischen 6:4 und 4:6 vorhanden sind.

Ebenfalls bevorzugt sind Kern-Polyester worin in den Baugruppen I und III die Symbole  $\text{A}^1$  1,4-Phenylen und  $\text{D}^1$  1,4-Bismethylen-cyclohexan bedeutet, und insbesondere solche, in denen die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-%, aller Baugruppen ausmachen.

Zweckmäßigerweise weist der Polyester des Kerns eine spezifische Viskosität von 0,55 bis 1,6, vorzugsweise von 0,58 bis 1,5, gemessen in einer 1 gew.-%igen Lösung der Polyester in Dichloressigsäure bei 25°C, auf.

Die Polyester unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung können bei gleichem mittleren Molekulargewicht und/oder bei gleicher Spinnbarkeit und/oder Filamentfestigkeit unterschiedliche spezifische Viskositäten aufweisen. So liegen beispielsweise die spezifischen Viskositäten von Polyestern, die im wesentlichen auf Polyethylenphthalat basieren, und die gute Filamente liefern, im Bereich von 0,55 bis 0,8. Für Polyethylenterephthalat und seine Copolyester ist der Bereich von 0,7 bis 1,0, für Poly-(1,4-bismethylolcyclohexan)-terephthalat und seine Modifikationen der Bereich von 1,15 bis 1,5, für Polybutylenterephthalat und seine Modifikationen der Bereich von 1,1 bis 1,3 besonders zweckmäßig. Unter "seinen Modifikationen" sind solche Polyester zu verstehen, die neben den genannten Hauptkomponenten bis zu 15 Mol.-% der oben genannten modifizierend wirkenden Baugruppen im Molekül enthalten.

Das Polymermaterial der Polyestermischung des Mantels besteht zu 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise zu 30 bis 90 Gew.-%, insbesondere zu 50 bis 80 Gew.-% aus dem thermoplastischen Polyester und zu 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise zu 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere zu 20 bis 50 Gew.-% aus dem thermoplastischen Polyurethan.

Es ist hierbei überraschend, daß schon sehr geringe Zusätze des elastomeren, thermoplastischen Polyurethans signifikante Verbesserungen der anwendungstechnischen Eigenschaften bewirken. Es ist daher häufig ausreichend, mit geringsten Zusatzmengen in dem oben angegebenen Bereich zu arbeiten. Dies ergibt einen Preisvorteil für das erfindungsgemäße Monofilament, da die Elastomerenzusätze relativ teure Materialien sind.

Im übrigen wird selbstverständlich der Elastomerenzusatz im Rahmen der obigen Mengenangaben nach den Anforderungen des einzelnen Anwendungsfalls bemessen.

Vorzugsweise hat der Polyester der Polyestermischung des Mantels einen Glaspunkt im Bereich von 60 bis 120°C, insbesondere von 70 bis 85°C, einen Kristallisationspunkt im Bereich von 135 bis 155°C, insbesondere von 140 bis 150°C, und einen Schmelzpunkt im Bereich von 165°C bis 240°C, insbesondere von 220 bis 240°C.

Zweckmäßigerweise weist der Polyester der Polyestermischung des Mantels eine Schmelzviskosität, gemessen bei  $245 \pm 2^\circ\text{C}$  und einem Schergefälle von  $200 \pm 5 \text{ s}^{-1}$  von 445 bis 482 Pa · s, vorzugsweise von 455 bis 475 Pa · s, insbesondere von 460 bis 468 Pa · s und bei der gleichen Temperatur und einem Schergefälle von  $1200 \pm 5 \text{ s}^{-1}$  von 245 bis 282 Pa · s, vorzugsweise von 250 bis 272, insbesondere von 255 bis 270 Pa · s auf.

Der Polyester der Polyestermischung des Mantels besteht zu mindestens 70 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Baugruppen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und von aliphatischen Diolen ableiten, und zu maximal 30 Mol%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Dicarbonsäure-Baugruppen, die von den aromatischen Dicarbonsäure-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Dicarbonsäure-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder sich von araliphatischen Dicarbonsäuren mit einem oder mehreren, vorzugsweise einem oder zwei kondensierten oder nicht kondensierten aromatischen Kernen, oder von cyclischen oder acyclischen aliphatischen Dicarbonsäuren mit insgesamt 4 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen ableiten

und Diol-Baugruppen, die sich von aliphatischen Diolen ableiten und von den Diol-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Diol-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder die sich von verzweigten und/oder längerkettigen Diolen mit 3 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen, oder von cyclischen Diolen, oder von Ethergruppen enthaltenden Diolen, oder, sofern in geringer Menge vorhanden, von Polyglycol mit einem Molekulargewicht von ca. 500 - 2000 ableiten.

Vorzugsweise besteht der Polyester der Polyestermischung des Mantels, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus

35 bis 50 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{CO}-\text{A}^1-\text{CO}-$  (I)

0 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{CO}-\text{A}^2-\text{CO}-$  (II)

35 bis 50 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{O}-\text{D}^1-\text{O}-$  (III)

0 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{O}-\text{D}^2-\text{O}-$  (IV)

und

0 bis 25 Mol.-% Baugruppen der Formel  $-\text{O}-\text{A}^3-\text{CO}-$  (V)

aufgebaut ist, worin

$\text{A}^1$  aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen

$\text{A}^2$  von  $\text{A}^1$  verschiedene aromatische Reste oder araliphatische Reste mit 5 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen oder cyclische oder acyclische aliphatische Reste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen,

$\text{A}^3$  aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen,

$\text{D}^1$  Alkylen- oder Polymethylengruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen,

$\text{D}^2$  von  $\text{D}^1$  verschiedene Alkylen- oder Polymethylengruppen mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen oder geradkettige oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen mit 4 bis 16, vorzugsweise 4 bis 8, C-Atomen oder Reste der Formel  $-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_m-\text{C}_2\text{H}_4-$ , worin m eine

ganze Zahl von 1 bis 40 bedeutet, wobei m = 1 oder 2 für Anteile bis zu 20 Mol.-% bevorzugt sind und Gruppen mit m = 10 bis 40 vorzugsweise nur in Anteilen von unter 5 Mol.-% vorhanden sind, bedeuten.

Besonders bevorzugt ist es, daß in den Baugruppen I und III des Polyesters der Polyestermischung des Mantels A<sup>1</sup> 1,4-Phenylen und 1,3-Phenylen und D<sup>1</sup> Ethylen bedeutet, wobei das Molverhältnis von 1,4- und 1,3-Phenylen so gewählt wird, daß der Polyester einen Schmelzpunkt im Bereich von 220 bis 240°C hat.

Weiterhin ist es bevorzugt, wenn auch der in der Polyestermischung des Mantels enthaltenen Polyester eine spezifische Viskosität von 0,55 bis 1,6, vorzugsweise von 0,58 bis 1,5, gemessen in einer 1 gew.-%igen Lösung der Polyester in Dichloressigsäure bei 25°C, aufweist, und/oder wenn sowohl der Polyester des Kerns als auch der Polyester, der in der Polyestermischung des Mantels enthalten ist, einen Schmelzpunkt zwischen 220 bis 240°C hat.

Es ist ferner insbesondere im Hinblick auf die Kern/Mantel-Haftung besonders bevorzugt, daß der Polyester des Kerns und der Polyester der Polyestermischung des Mantels die gleiche chemische Zusammensetzung haben.

Für die chemische Stabilität, insbesondere gegen Hydrolyse, der erfindungsgemäßen Monofilamente ist es von besonderem Vorteil wenn der Polyester des Kerns und der Polyester der Polyestermischung des Mantels nicht mehr als 60 mVal/kg, vorzugsweise weniger als 30 mVal/kg, verkappte Carboxylendgruppen und weniger als 5 mVal/kg, vorzugsweise weniger als 2 mVal/kg, insbesondere weniger als 1,5 mVal/kg, freie Carboxylendgruppen aufweist.

Vorzugsweise weist daher der Polyester des Kerns und der Polyester der Polyestermischung des Mantels z.B. durch Umsetzung mit Mono-, Bis- und/oder Polycarbodiimiden verkappte Carboxylendgruppen auf.

In einer weiteren, im Hinblick auf eine auch über längere Zeiträume anhaltende Hydrolysestabilität bevorzugten Ausführungsform weist der Polyester des Kerns und der Polyester der Polyestermischung des Mantels maximal 200 ppm, vorzugsweise maximal 50 ppm, insbesondere 0 bis 20 ppm, Mono- und/oder Biscarbodiimide und 0,02 bis 0,6 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-% freies Polycarbodiimid mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 bis 15000, vorzugsweise von 5000 bis 10000 auf. Geeignete Hydrolysestabilisatoren auf Carbodiimid-Basis sind z.B. die ®Stabaxol-Typen der Fa. Bayer AG.

Die erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente, die aus den oben beschriebenen Polyestern, insbesondere aus Polyethylenterephthalat, bestehen, sind nicht leicht zu entflammen.

Die Schwerentflammbarkeit kann noch verstärkt werden durch den Einsatz von flammhemmend modifizierten Polyestern. Derartige flammhemmend modifizierten Polyester sind bekannt. Sie enthalten Zusätze von Halogenverbindungen, insbesondere Bromverbindungen, oder, was besonders vorteilhaft ist, sie enthalten Phosphorverbindungen, die in die Polyesterkette einkondensiert sind. Besonders bevorzugte, flammhemmende erfindungsgemäße Polwaren enthalten in Rücken und/oder Pol Garne aus Polyestern, die in der Kette Baugruppen der Formel VIII



worin R Alkylen oder Polymethylen mit 2 bis 6 C-Atomen oder Phenyl und R<sup>1</sup> Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl oder Aralkyl bedeutet, einkondensiert enthalten.

Vorzugsweise bedeuten in der Formel VIII R Ethylen und R<sup>1</sup> Methyl, Ethyl, Phenyl, oder o-, m- oder p-Methyl-phenyl, insbesondere Methyl.

Die Baugruppen der Formel VIII sind zweckmäßigerweise in der Polyesterkette zu bis zu 15 Mol%, vorzugsweise zu 1 bis 10 Mol%, enthalten.

Ein zur Einführung einer Gruppe der Formel VIII geeignetes Mittel ist das Handelsprodukt ®Phospholan der Fa. Hoechst AG.

Die aromatischen Ringe des Polyesters des Kerns sowie des Polyesters der Polyestermischung des Mantels können je nach den gewünschten Eigenschaften unsubstituiert sein oder einen oder zwei nichtreaktive Substituenten tragen. Geeignete Substituenten sind Halogenatome, vorzugsweise Fluor oder Chlor, niedere Alkylgruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Butyl Isobutyl oder Tertiär-Butyl, vorzugsweise Methyl, niedere Alkoxygruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methoxy, Ethoxy oder Butoxy, vorzugsweise Methoxy, oder die Sulfogruppe -SO<sub>3</sub>H.

Das elastomere Polyurethan der Polyestermischung des Mantels weist vorzugsweise einen Schermodul auf, der im Temperaturbereich von 20 bis 60°C einen Wert von 8 bis 80 MPa, vorzugsweise von 20 bis 50 MPa, hat,

einen mechanischen Verlustfaktor tan(δ), der im Temperaturbereich von 20 bis 60°C einen Wert von 0,8\*10<sup>-2</sup> bis

1,2\*10<sup>-1</sup> hat,

eine Shore-Härte A, gemessen nach DIN 53505, von 82 bis 100,

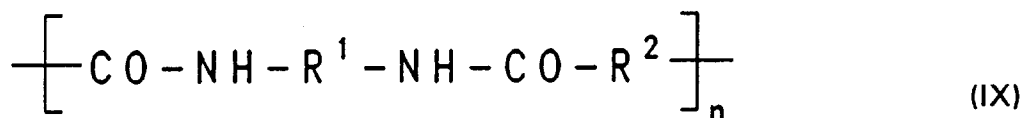
eine Shore-Härte D, gemessen nach DIN 53505, von 30 bis 60

eine Zugfestigkeit, gemessen nach DIN 53504, von 32 bis 42 MPa

eine Bruchdehnung, gemessen nach DIN 53504, von 420 bis 520 %

und eine Schlagzähigkeit, gemessen nach DIN 53515 von 32 bis 45 %.

Das elastomere Polyurethan der Polyestermischung des Mantels entspricht vorzugsweise der idealisierten Formel IX,



worin

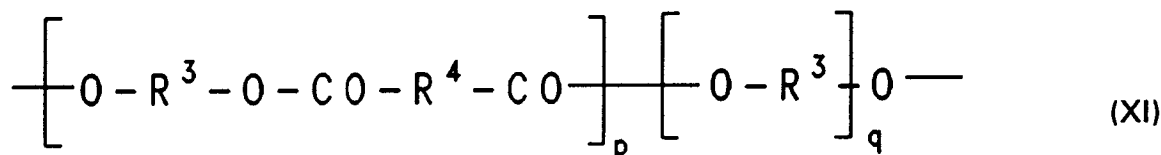
R<sup>1</sup> ein zweibindiger, aromatischer oder araliphatischer Rest mit 6 bis 18 C-Atomen mit einem ggf. substituierten aromatischen Ring oder mit zwei kondensierten oder nicht kondensierten, ggf. substituierten aromatischen Ringen ist,

R<sup>2</sup> eine Polyetherbaugruppe der Formel X ist,



worin

X<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht, und m eine Zahl von 10 bis 100, vorzugsweise von 10 bis 30 ist oder R<sup>2</sup> der Rest des Polytetrahydrofurans oder, vorzugsweise eine Baugruppe der Formel XI



worin R<sup>3</sup> geradkettiges oder ggf. verzweigtes Alkan-diyl oder Oxy-alkan-diyl mit 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen, wie z.B. Ethylen, Propan-1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, Hexan-1,6-diyl, 2-Ethylhexan-1,6-diyl, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diyl oder die von Di-ethylenglycol oder Triethylenglycol sich ableitenden zweiwertigen Oxaalkan-diyl-Reste,

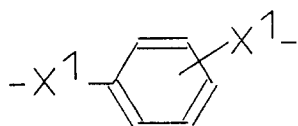
R<sup>4</sup> Alkan-diyl mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen, Cycloalkan-diyl wie Cyclohexan-1,4 oder 1,3-diyl oder ein zweibindiger aromatischer Rest mit 6 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, insbesondere 1,3- oder 1,4-Phylen,

p eine Zahl ist die so gewählt ist, daß die Polyesterbaugruppe der Formel (XI) ein Molgewicht von 1000 bis 2000 hat (p = 5 bis 12, vorzugsweise 8 bis 11)

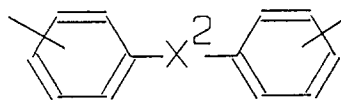
und q entweder 0 oder 1 bedeutet.

Alternativ entspricht das elastomere Polyurethan der Polyestermischung des Mantels vorzugsweise der idealisierten Formel IX,

worin R<sup>1</sup> Phenylen, Naphthylen, oder eine Baugruppe der Formeln XII oder XIII ist,



XII

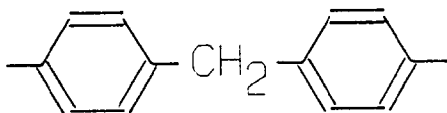


XIII

die ggf. Substituenten tragen können,

worin X<sup>1</sup> ein zweibindiger aliphatischer Rest mit 1 bis 3 C-Atomen und X<sup>2</sup> eine direkte Bindung, ein zweibindiger aliphatischer Rest mit 1 bis 3 C-Atomen, -CO-, -SO<sub>2</sub>- oder -NH-CO-NH- ist.

In einer weiteren Alternative entspricht das elastomere Polyurethan der Polyestermischung des Mantels vorzugsweise der idealisierten Formel VI, worin R<sup>1</sup> eine Baugruppe der Formel XIV ist.



(XIV)

Die aromatischen Ringe, die in einem elastomeren Polyurethan der Polyestermischung des Mantels, das der idealisierten Formel IX entspricht, enthaltenen sind, können zur Modifizierung der Polyurethan-Eigenschaften unsubstituiert sein oder einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe -SO<sub>3</sub>H oder -CH<sub>3</sub> tragen.

Ein handelsübliches Polyurethan, das sich für die Herstellung der Polyestermischung des Mantels der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente eignet, ist beispielsweise das unter der Bezeichnung <sup>®</sup>Desmopan erhältliche Produkt der Firma Bayer AG.

Die erfindungsgemäßen Monofilamente haben zweckmäßigerweise einen Titer von 1 bis 24400 dtex (bei rundem Querschnitt entsprechend Filamentdurchmessern von 10 bis 1500 µm) und eine runde, elliptische oder n-eckige Querschnittsform, wobei bei elliptischer Form das Verhältnis von großer Achse zu kleiner Achse bis zu 10:1 beträgt und n ≥ 4, vorzugsweise 4 bis 8, ist.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente noch folgende Merkmale auf, die einzeln oder in Kombination vorhanden sein können: Einen Anfangsmodul bei 25° C von über 10, vorzugsweise von über 12 N/tex, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von über 18 cN/tex, vorzugsweise von 20 bis 45 cN/tex, einen Trockenhitzeschrumpf, gemessen bei 180°C von über 0,5 %, vorzugsweise von 1 bis 25 %.

Unter dem Anfangsmodul im Sinne dieser Erfindung ist die Steigung der Sekante des Kraft Dehnungs-Diagramms zwischen den Punkten von 0,3 % und 0,5 % Dehnung zu verstehen. Besonders charakteristische Anfangsmoduli liegen im Bereich von 15 bis 25 N/tex.

Die Höchstzugkraftdehnung liegt in der Regel im Bereich von über 7 %, vorzugsweise von 8 bis 18 %.

Die erfindungsgemäßen Monofilamente können außer dem oben beschriebenen Copolyester noch geringe Mengen von Beimengungen und Additiven nicht polymerer Natur enthalten, wie z. B. Katalysatorrückstände, Modifizierungszusätze, Füllmittel, Mattierungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Stabilisatoren, wie UV-Absorbern, Antioxydantien, Hydrolyse-, Licht- und Temperatur-Stabilisatoren und/oder Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher oder Gleitmittel. Gewöhnlich sind diese Additive in einer Konzentration von maximal 10 Gew.-% vorzugsweise 0,01 - 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 - 2 Gew.-% vorhanden. Bei den Katalysatorrückständen kann es sich beispielsweise um Antimontrioxid oder Tetraalkoxytitanate handeln. Als Verarbeitungshilfsmittel oder Gleitmittel können Siloxane, insbesondere polymere Dialkyl- oder Diarylsiloxane, Salze und Wachse sowie längerkettige organische Carbonsäuren, das sind solche mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen, aliphatische, aromatische und/oder perfluorierte Ester und Ether in Mengen bis 1 Gew.-% eingesetzt werden. Die Monofilamente können auch anorganische oder organische Pigmente oder Mattierungsmittel enthalten, wie z. B. organische Farbstoffpigmente oder Titandioxid, oder Ruß als Farb- oder Leitfähigkeitszusatz. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie z. B. Phosphorsäureester, eingesetzt und darüber



hinaus können, sofern erforderlich, auch Viskositätsmodifizierer und Stoffe zur Modifizierung des Kristallitschmelzpunkts bzw. der Glasübergangstemperatur oder solche, die die Kristallisationskinetik, bzw. den Kristallisationsgrad beeinflussen, eingesetzt werden. Als Viskositätsmodifizierer werden beispielsweise eingesetzt mehrwertige Carbonsäuren oder deren Ester, wie Trimesin- oder Trimellitsäure, oder mehrwertige Alkohole, wie z. B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin oder Pentaerythrit. Diese Verbindungen werden entweder den fertigen Polymeren in geringer Menge beigemischt oder, vorzugsweise, als Copolymerisationsbestandteile bei der Herstellung der Polymeren in gewünschter Menge hinzugegeben.

Besondere Vorteile für die technische Anwendung ergeben sich, wenn der Polyester des Kerns und/oder die Polyestertermischung des Mantels unterschiedlich gefärbt sind.

Die unterschiedliche Färbung kann dadurch erzielt werden, daß der Polyester des Kerns und/oder die Polyestertermischung des Mantels unterschiedliche Farbstoffe enthalten oder dadurch, daß entweder der Polyester des Kerns oder die Polyestertermischung des Mantels

bis zu 5 Gew% eines Farbstoffs enthalten und der andere Filamentbestandteil naturfarben ist.

Zweckmäßigerweise ist der Farbstoff im Kern und/oder im Mantel der Monofilamente ein im Polyester löslicher Farbstoff oder ein Pigment.

Durch die Unterschiedliche Färbung von Kern und Mantel der erfindungsgemäßen Monofilamente wird erreicht, daß sich bei einem gewissen Abnutzungsgrad eine Verfärbung der Monofilamente einstellt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen, oben beschriebenen Kern/Mantel-Monofilamente, wobei der thermoplastische Polyester für den Kern und eine Polyestertermischung für den Mantel in je einem Extruder getrennt aufgeschmolzen, und bei Schmelzetemperaturen von 185 bis 320°C, vorzugsweise von 210 bis 270°C, mit einem Spinnverzug von 1:1,5 bis 1:5, vorzugsweise 1:2 bis 1:3, ausgesponnen, in einem Spinnbad abgekühlt und aufgewickelt oder abgezogen wird, der so hergestellte Spinnfaden anschließend einer Nachverstreckung im Gesamt-Verstreckverhältnis von 1:4 bis 1:8 unterworfen, und anschließend bei Temperaturen von 160 bis 250°C, bei konstanter Länge oder unter Zulassung von 2 bis 30 % Schrumpf thermofixiert wird.

Bei diesem Verfahren wird für den Kern ein Polyester oder Copolyester eingesetzt, der einen Schmelzpunkt von 165 bis 290°C, vorzugsweise von 220 bis 240°C, hat und der

zu mindestens 70 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Baugruppen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und von aliphatischen Diolen ableiten, und

zu maximal 30 Mol%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Dicarbonsäure-Baugruppen, die von den aromatischen Dicarbonsäure-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Dicarbonsäure-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder sich von araliphatischen Dicarbonsäuren mit einem oder mehreren, vorzugsweise einem oder zwei kondensierten oder nicht kondensierten aromatischen Kernen, oder von cyclischen oder acyclischen aliphatischen Dicarbonsäuren mit insgesamt 4 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen ableiten

und Diol-Baugruppen, die sich von aliphatischen Diolen ableiten und von den Diol-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Diol-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder die sich von verzweigten und/oder längerkettigen Diolen mit 3 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen, oder von cyclischen Diolen, oder von Ethergruppen enthaltenden Diolen, oder, sofern in geringer Menge vorhanden, von Polyglycol mit einem Molgewicht von ca. 500 - 2000 ableiten, besteht.

Für die Erzeugung des Mantel wird eine Polyestertermischung eingesetzt, die aus einem thermoplastischen Polyester, dessen Schmelzpunkt zwischen 165 und 240°C, vorzugsweise 220 und 240°C, liegt, und einem thermoplastischen, elastomeren Polyurethan und gegebenenfalls üblichen nicht-polymere Zusätzen besteht.

Das Ausspinnen kann durch eine spezielle, für die Herstellung von Kern/Mantel-Filamenten mit Zentralöffnung und einer oder mehreren peripheren Mantelöffnungen versehenen Spinnöse erfolgen. Die Schmelzen für Kern und Mantel werden dann in je einem Spinnpack filtriert, der thermoplastische Polyester der Kernöffnung, die abriebfeste Polyestertermischung der Mantelöffnung einer Spinnöse zur Herstellung von Kern/Mantel-Monofilamenten zugeleitet. In einer anderen, sehr vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Kern-Polyester dem Zentrum, und die Polyestertermischung für den Mantel des Monofilaments der Peripherie eines Spinnpacks zugeleitet und durch eine einfache Spinnöffnung ausgesponnen. Diese Technologie ist detailliert in der EP-A-0 434 448 beschrieben worden. Sie führt zu Kern/Mantel-Monofilamenten mit besonders guter Kern/Mantel-Haftung.

Zweckmäßigerweise werden die Polymer-Komponenten für den Mantel - die ggf. vorhandene nichtpolymere Bestandteile enthalten - unmittelbar vor dem Extrudereinlauf miteinander im gewünschten Mengenverhältnis vereinigt und die Homogenisierung im Eingangs- und Mischbereich der Extruderschnecke durchgeführt.

Zur Herstellung besonders hydrolysestabiler erfindungsgemäßer Kern/Mantel-Monofilamente werden den Polyestern des Kerns und der Polyestertermischung des Mantels vor dem Verspinnen das 1,0- bis 1,2-fache der Menge, die der darin enthaltenen Menge an freien Carboxylendgruppen äquivalent ist, an Mono-, Bis- und/oder Polycarbodiimiden zugeetzt.

Dabei ist es von besonderem Vorteil für die Langzeitstabilität, wenn man den Polyestern des Kerns und der Polyestertermischung des Mantels vor dem Verspinnen eine Menge von höchstens 0.6 Gew.-% eines Mono- und/oder Biscarbodiimids und mindestens 0,05 Gew.-% eines Polycarbodiimids zusetzt.

Auch bei dieser Maßnahme ist es zweckmäßig, daß der Zusatz der Mono-, Bis- und/oder Polycarbodiimide unmittelbar vor dem Ausspinnen erfolgt, sodaß die Kontaktzeit von geschmolzenem Polyester und Carbodiimid-Zusätzen weniger als 5, vorzugsweise weniger als 3 Minuten beträgt.

Vorzugsweise wird bei einer Schmelztemperatur im Bereich von 210 bis 250°C gesponnen und die Monofilamente werden mit einer Spinnabzugsgeschwindigkeit von 5 bis 30 m pro Minute abgezogen.

Die Spinntemperatur und der Spinnverzug, der durch Einstellung der Spritzgeschwindigkeit und der Spinnabzugsgeschwindigkeit festgelegt werden kann, sowie die Verstreckbedingungen werden so gewählt, daß die erfindungsgemäßen Monofilamente die folgenden Parameter aufweisen:

Einen Anfangsmodul bei 25° C von größer als 10, vorzugsweise größer als 12 N/tex,

eine feinheitbezogene Höchstzugkraft von über 18, vorzugsweise von 20 bis 45 cN/tex,

eine Höchstzugkraftdehnung von von über 7, vorzugsweise von 8 bis 18 %, einen Trockenhitzeschrumpf bei 180° C von > 0,5, vorzugsweise 1 bis 25 %.

Die exakte Festlegung der Zusammensetzungs- und Spinnparameter zur Erzielung einer bestimmten Kombination von Monofilamenteigenschaften kann routinemäßig durch Bestimmung der Abhängigkeit der in Betracht gezogenen Monofilamenteigenschaft von der Zusammensetzung des Polyesters und von den genannten Spinnparametern ausgeführt werden.

Die Herstellung der Polyester und Copolyester erfolgt durch Polykondensation der entsprechenden Dicarbonsäure- und Diolkomponenten, wobei zweckmäßigerweise zunächst in der Schmelze bis zu einem mittleren IV-Wert polykondensiert und anschließend in der Festphase bis zu der gewünschten Endviskosität weiterkondensiert wird. Dicarbonsäure- und Diolkomponenten sollten zweckmäßigerweise in etwa gleichen molaren Verhältnissen vorliegen. Sofern es jedoch zweckmäßig ist, beispielsweise um die Reaktionskinetik zu beeinflussen, kann auch eine der beiden Komponenten, vorzugsweise das Diol, im Überschuß eingesetzt werden. Im Verlauf der Polykondensation wird dann der Diolüberschuß abdestilliert. Die Polykondensation wird nach üblichen Verfahren durchgeführt, indem man beispielsweise ausgeht von 50 Mol-% der entsprechenden Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäure-dialkylestern, wie die Carbonsäure-dimethyl- oder -diethylester, und  $\geq$  50 Mol-% des Diols, die zunächst gegebenenfalls in Anwesenheit eines Umeesterungskatalysators auf ca. 200° C erhitzt werden, bis genügend Methyl- bzw. Ethylalkohol abdestilliert ist, wobei ein niedermolekularer Oligo- bzw. Polyester entsteht. Dieser niedermolekulare Ester wird dann in einer zweiten Stufe in geschmolzenem Zustand bei einer Reaktionstemperatur von ca. 240 - 290° C, in Anwesenheit eines Polykondensationskatalysators, zu einem höhermolekularen Polyester polykondensiert. Diese Polykondensation wird bis zu einer IV von etwa 0,5 bis 0,8 dl/g geführt. Als Katalysatoren können hier die üblicherweise für Polykondensationen verwendeten Katalysatoren, wie Lewis-säuren und -basen, Polyphosphorsäure, Antimontrioxid, Titanetraalkoxide, Germaniumtetraethoxid, Organophosphate, Organophosphite und Mischungen davon eingesetzt werden, wobei beispielsweise eine Mischung von Triphenylphosphaten und Antimontrioxid bevorzugt ist.

Falls die Einführung von Baugruppen der Formel VIII gewünscht wird, fügt man dem Polykondensationsansatz bis zu 15 Mol.-% eines Carboxy-phosphinsäure-Derivats, z.B. ®Phospholan der Hoechst AG, zu.

In der Regel benötigt die Polykondensation in der Schmelze weniger als 10 Stunden, vorzugsweise 2-3 Stunden.

Für die anschließende Festphasen-Polykondensation wird der in der ersten Stufe hergestellte, niedermolekulare Ester fein pulverisiert oder pelletiert und die Temperatur im Bereich von 220 bis 270° C so geführt, daß das Polyesterpulver oder die Polyesterpellets niemals agglomerieren oder zusammensintern oder gar zum Schmelzen kommen. Nach der Festphasen-Polykondensation, die bis zu dem gewünschten Wert der spezifischen Viskosität geführt wird, wird der hochmolekulare Copolyester in an sich bekannter Weise zu den erfindungsgemäßen Monofilamenten schmelzgesponnen.

Der Copolyester wird unmittelbar vor dem Verspinnen getrocknet, vorzugsweise durch Erwärmen in einer trockenen Atmosphäre oder im Vakuum.

Die erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente werden mit besonderem Vorteil zur oder bei der Herstellung von textilen Flächengebilden mit hoher mechanischer und chemischer Beständigkeit eingesetzt.

Eine solche technische Verwendung der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente ist die Herstellung von Papiermaschinensieben.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente zur oder bei der Herstellung von Papiermaschinensieben sowie Papiermaschinensiebe, die überwiegend, d.h. zu mindestens 65 Gew.-%, aus den oben beschriebenen Monofilamenten bestehen, und zwar sowohl Papiermaschinen-Langsiebe (Formiersiebe) als auch Papiermaschinen-Trockensiebe.

Ein erfindungsgemäßes Formiersieb in der Papiermaschine hat in der Regel einen ein- bis dreilagigen Aufbau und weist ein Flächengewicht von 100 bis 800, vorzugsweise 200 bis 600 g/m<sup>2</sup> auf. Dabei werden in der Regel erfindungsgemäße Kern/Mantel-Monofilamente mit einem Durchmesser von 0,08 bis 0,45 mm, vorzugsweise 0,13 bis 0,30 mm, eingesetzt.

Für die Herstellung der Papiermaschinen-Trockensiebe werden in der Regel erfindungsgemäße Kern/Mantel-Monofilamente eingesetzt mit einem Durchmesser von 0,20 bis 1,00 mm, vorzugsweise von 0,40 bis 0,8 mm, eingesetzt.

Die Monofilamente werden auf herkömmlichen Breitwebmaschinen mit den auch beim Verweben von Polyethylenter-

ephthalat üblichen Maschinenparametern zu den Papiermaschinensieben verwebt.

Beispielsweise wird eine gute Siebware erhalten durch Verweben von Monofilamenten mit 0,17 mm Durchmesser in der Kette mit Oberschüssen von 0,2 mm und Unterschüssen von 0,22 mm. Das Gewebe hat sehr gute Dimensionsstabilität und hervorragende Abriebfestigkeit.

- 5 Das erhaltene Gewebe wird in der Regel auf einer entsprechend dimensionierten Thermofixiereinrichtung nachbehandelt um die im Einzelfall erwünschten spezifischen Siebeigenschaften einzustellen.

Das in dieser Weise aus erfindungsgemäßen Monofilamenten produzierte Papiermaschinensieb-Gewebe hat gegenüber einem aus herkömmlichen Polyethylterephthalat-Monofilamenten hergestellten Material eine bessere Dimensionsstabilität in Kett- und Schußrichtung und bewirkt dadurch einen ruhigeren Lauf in der Papiermaschine was  
10 der Qualität des erzeugten Papiers zugute kommt.

- Eine besondere Ausführungsform der Papiermaschinensiebe sind die sogenannten Spiralsiebe. Diese Siebe bestehen aus einer Vielzahl von achsparallel nebeneinander angeordneten Monofilament-Spiralen (-Wendeln), deren Wendelabstand (Steigung der Spirale) mindestens der doppelten Dicke des Monofilaments entspricht, wobei der Abstand der nebeneinander liegenden Spiralen so bemessen ist, daß die Wendel ineinander greifen. In den durch die  
15 Wendel der beiden ineinandergreifenden Spiralen gebildeten Hohlraum wird ein Steckdraht ("Draht" bedeutet in diesem Zusammenhang ein Polyester-Monofilament) eingeschoben, wodurch die benachbarten Spiralen miteinander verbunden werden. In den im Zentrum einer jeden Spirale verbleibenden Hohlraum kann noch ein sogenannter Fülldraht eingeschoben werden.

- Die erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente können wegen ihrer vorteilhaften Kombination guter mechanischen Eigenschaften, insbesondere der sehr guten Abriebfestigkeit und hoher chemischer Stabilität auch zur oder bei der Herstellung derartiger Spiralsiebe eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente zur oder bei der Herstellung von Spiralsieben sowie Spiralsiebe, die überwiegend, d.h. zu mindestens 65 Gew.-%, aus den oben beschriebenen Monofilamenten bestehen.

- 25 In der Regel werden dabei zur Herstellung der Spiralen erfindungsgemäße Kern/Mantel-Monofilamente mit einem Durchmesser von 0,4 bis 1,0 mm, vorzugsweise 0,5 bis 0,8 mm, eingesetzt. Die Steckdrähte dieser Siebe werden zweckmäßigerweise aus erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamenten mit einem Durchmesser von 0,5 bis 1,5 mm, vorzugsweise 0,6 bis 1,2 mm, hergestellt.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente zur oder bei der Herstellung von Siebdruckgeweben und die so erhaltenen Siebdruckgewebe enthaltend einen deren Eigenschaften maßgeblich bestimmenden Anteil der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente.

- Ein solches Siebdruckgewebe weist in der Regel - in Abhängigkeit von dem Durchmesser der verwebten Monofilamente - ein Flächengewicht von 10 bis 200, vorzugsweise 20 bis 100 g/m<sup>2</sup> auf. Dabei werden in der Regel erfindungsgemäße Kern/Mantel-Monofilamente mit einem Durchmesser von 10 bis 100 µm, (entsprechend ca. 1 bis 110 dtex),  
35 vorzugsweise von 10 bis 80 µm (entsprechend ca. 1 bis 70 dtex), insbesondere mit einem Durchmesser von 20 bis 55 µm (entsprechend ca. 5 bis 35 dtex) eingesetzt.

- Besonders bevorzugt für die Herstellung der Siebdruckgewebe sind solche erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente deren Mantel und ggf. auch deren Kern 0,1 bis 2,0 Gew.-% eines Farbstoffs und 0,1 bis 0,5 Gew.-% eines UV-Absorbers und weniger als 0,3 Gew.-% TiO<sub>2</sub> enthält.  
40

Die erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente werden auf den heute üblichen Webmaschinen mit den auch beim Verweben von Polyethylterephthalat üblichen Maschinenparametern zu den Siebdruckgeweben verwebt.

- Beispielsweise wird eine gute Siebdruckware erhalten durch Verweben von Monofilamenten mit 0,040 mm Durchmesser in Kette und Schuß in Leinwand- oder Köperbindung. Das Gewebe hat aufgrund des hohen Elastizitätsmoduls der  
45 erfindungsgemäßen Monofilamente eine herkömmlichen Polyester-Sieben deutlich überlegene, sehr gute Dimensionsstabilität und Abriebfestigkeit, und damit eine längere Lebensdauer auch bei hoher Beanspruchung. In vielen Fällen können durch die erfindungsgemäße Ware Siebdruck-Gewebe ersetzt werden, die heute noch aus Metalldraht gefertigt werden.

- Aus erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamenten können auch mit Vorteil mechanisch und chemisch überraschend stabile Filtermaterialien hergestellt werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente zur oder bei der Herstellung von Filtermaterialien und die so erhaltenen Filtermaterialien mit einem ihre Eigenschaften signifikant beeinflussenden Anteil der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente.

- Weiterhin können aus den erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamenten auch mit Vorteil mechanisch und chemisch überragend stabile, hochbelastbare und dimensionsstabile Förderbänder oder Verstärkungseinlagen für Förderbänder hergestellt werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente zur oder bei der Herstellung von Förderbändern und die so erhaltenen Förderbänder mit einem ihre Eigenschaften signifikant beeinflussenden Anteil der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente.

Beispiel 1

In einem 1l Dreihalskolben, ausgerüstet mit Stickstoffein- und -auslaß, Thermometer, absteigendem Kühler und mechanischem Rührer, werden 420 g Terephthalsäuredimethylester, 47 g Isophthalsäuredimethylester, 367 g Ethylenglykol und 0,7 g Manganacetat-tetrahydrat eingefüllt. Die Mischung wurde 2,5 Stunden auf 220° C erwärmt, wobei Methanol abdestillierte. Danach wurden 0,675 g Triphenylphosphat und 0,226 g Antimontrioxid als Polykondensationskatalysator zugesetzt. Die Mischung wurde dann unter Rühren auf 270° C erwärmt, Vakuum angelegt und die Temperatur auf 290° C gesteigert und der Ansatz bei dieser Temperatur 2,5 Stunden gehalten. Der so erhaltene Polyester hat ein Durchschnitts-Molekulargewicht von mittlerer Größe; er dient als Zwischenprodukt zur Herstellung eines hochmolekularen Polyesters durch Festphasenkondensation.

Hierzu wird der Polyester pulverisiert sodaß er ein 20 mesh-Sieb passiert.

Das Pulver wird dann unter vermindertem Druck 24 Std. bei 220 °C in fester Phase weiter polykondensiert bis er ein mittleres Molekulargewicht erreicht, das einer spezifische Viskosität ( $V_S$ ) von 1,37, gemessen in einer 1 gew.-%igen Lösung in Dichlorsäure bei 25 °C. Der so erhaltene Polyester hat eine Carboxyl-Endgruppen-Konzentration von 13 mVal./kg.

In analoger Weise kann ein noch schwerer entflammbarer Polyester erhalten werden, wenn dem Ansatz nach der Methanolabspaltung 5 Gew.-% 2-Carboxyethyl-methylphosphinsäure-anhydrid (<sup>®</sup>Phospholan der Fa. Hoechst AG) zugefügt wird und im übrigen wie oben beschrieben weitergearbeitet wird.

Beispiel 2

A) 700 g eines nach dem Vorbild des Beispiels 1 hergestellten isophthalsäuremodifizierten Polyethylterephthalats ( $V_S = 1,37$ ) wurden granuliert und über Nacht im Vakuum getrocknet und mit 300 g eines ebenfalls im Vakuum getrockneten handelsüblichen elastomeren Polyurethans (<sup>®</sup>Desmopan VPKA 8392 der Firma Bayer AG) gründlich gemischt.

B) 300 g eines gemäß Beispiel 1 hergestellten isophthalsäuremodifizierten Polyethylterephthalats ( $V_S = 1,37$ ) wurden über Nacht im Vakuum getrocknet.

Für die folgende Herstellung von Kern/Mantel-Monofilamenten wurde eine Spinnereinrichtung eingesetzt, wie sie in der EP-A-0 434 448 beschrieben ist. Bei dieser Einrichtung weist jede Spinnöffnung einen zentral über der Austrittsöffnung angeordneten Zulauf für die Kernschmelze und einen kreisförmig um die Spinnbohrung herumführenden Zulaufschlitz für die Mantelschmelze auf. Auf diese Weise wird der zentrale Strom des Kernmaterials mit der allseitig herangeführten Schmelze der Mantelmischung umgeben.

Die gemäß Abschnitt A dieses Beispiels hergestellte Polyestermischung wird in einem Extruder bei 240°C aufgeschmolzen, und die Schmelze mittels einer Dosierpumpe in ein Spinnpack eingepreßt. Nach der Filtration im Spinnpack wird die Schmelze der Mischung den peripheren Mantelzulaufen der genannten Spinnköpfe für die Herstellung von Kern/Mantel-Monofilamenten zugeleitet. In einem separaten Strang aus Extruder, Dosierpumpe und Spinnpack wird der gemäß Abschnitt B dieses Beispiels getrocknete Polyester aufgeschmolzen, filtriert und den zentralen Kernzulaufen der Spinnköpfe zugeleitet.

Die Schmelzeströme wurden im Gewichtsverhältnis von 25 Gew.-% Mantel-Mischung und 75 Gew.-% Kern-Polyester bei einer Schmelztemperatur von 240°C und einem Gesamtdurchsatz von 20 g/min pro Spinnöffnung durch Spinnöffnungen mit einem Durchmesser von 0,7 mm, entsprechend einem Spinnverzug von 2,0, extrudiert und in einem Wasserbad abgeschreckt. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 12,5 m/min.

Anschließend werden die erhaltenen Kern/Mantel-Monofilamente kontinuierlich zweistufig bei 190°C in der ersten und 175°C in der zweiten Stufe verstreckt, wobei das Verstreckverhältnis in der ersten Stufe 1:6,0 und in der zweiten Stufe 1:1,13 beträgt, und in einem 4 m langen Kanal bei 215 °C fixiert.

Beispiel 3

In der in Beispiel 2 beschriebenen Weise wurde ein Polyester der gleichen Zusammensetzung versponnen, wobei jedoch in den Mischbereich der Extruder jeweils - bezogen auf den jeweiligen Durchsatz - 0,29 Gew.-% N,N'-Di-p-tolylcarbodiimid und 0,2 Gew.-% 1,5-Dimethylbenzol-2,4-polycarbodiimid zugesetzt.

Die Eigenschaften der so erhaltenen Kern/Mantel-Monofilamente entsprechen denen der im Beispiel 2 hergestellten, jedoch ist die Hydrolyseresistenz deutlich erhöht.

**Patentansprüche**

1. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur mit einem Kern aus einem thermoplastischen Polyester oder Copolyester und einem Mantel enthaltend einen thermoplastischen Polyester, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester oder

Copolyester des Kerns einen Schmelzpunkt von 165 bis 290°C, vorzugsweise von 220 bis 240°C, hat und zu mindestens 70 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Baugruppen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und von aliphatischen Diolen ableiten, und zu maximal 30 Mol%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Dicarbonsäure-Baugruppen, die von den aromatischen Dicarbonsäure-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Dicarbonsäure-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder sich von araliphatischen Dicarbonsäuren mit einem oder mehreren, vorzugsweise einem oder zwei kondensierten oder nicht kondensierten aromatischen Kernen, oder von cyclischen oder acyclischen aliphatischen Dicarbonsäuren mit insgesamt 4 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen ableiten

und Diol-Baugruppen, die sich von aliphatischen Diolen ableiten und von den Diol-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Diol-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder die sich von verzweigten und/oder längerkettigen Diolen mit 3 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen, oder von cyclischen Diolen, oder von Ethergruppen enthaltenden Diolen, oder, sofern in geringer Menge vorhanden, von Polyglycol mit einem Molgewicht von ca. 500 - 2000 ableiten, besteht,

und der Mantel aus einer Polyestermischung aus einem thermoplastischen Polyester, dessen Schmelzpunkt zwischen 165 und 240°C, vorzugsweise 220 und 240°C, liegt, und einem thermoplastischen, elastomeren Polyurethan und gegebenenfalls üblichen nicht-polymeren Zusätzen besteht.

2. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Mantels an der gesamten Querschnittsfläche des Monofilaments 5 bis 95 %, vorzugsweise 10 bis 60, der Anteil des Kerns 5 bis 95 %, vorzugsweise 40 bis 90 beträgt.

3. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus

35 bis 50 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{CO}-\text{A}^1-\text{CO}-$  (I)

0 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{CO}-\text{A}^2-\text{CO}-$  (II)

35 bis 50 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{O}-\text{D}^1-\text{O}-$  (III)

0 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel  $-\text{O}-\text{D}^2-\text{O}-$  (IV)

und

0 bis 25 Mol.-% Baugruppen der Formel  $-\text{O}-\text{A}^3-\text{CO}-$  (V)

aufgebaut ist, worin

$\text{A}^1$  aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen

$\text{A}^2$  von  $\text{A}^1$  verschiedene aromatische Reste oder araliphatische Reste mit 5 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen oder cyclische oder acyclische aliphatische Reste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen,

$\text{A}^3$  aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen

$\text{D}^1$  Alkyl- oder Polymethylengruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen,

$\text{D}^2$  von  $\text{D}^1$  verschiedene Alkyl- oder Polymethylengruppen mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen oder geradkettige oder verzweigte Alkan-diyl-Gruppen mit 4 bis 16, vorzugsweise 4 bis 8, C-Atomen oder Reste der Formel  $-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_m-\text{C}_2\text{H}_4-$ , worin m eine ganze Zahl von 1 bis 40 bedeutet, wobei m = 1 oder 2 für Anteile bis zu 20 Mol.-% bevorzugt sind und Gruppen mit m = 10 bis 40 vorzugsweise nur in Anteilen von unter 5 Mol.-% vorhanden sind, bedeuten.

4. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den Baugruppen des Polyesters des Kerns  $\text{A}^1$  1,4-Phenyl und  $\text{D}^1$  Ethylen bedeutet und daß vorzugsweise in diesem Polyester die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-%, aller Baugruppen ausmachen.

5. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Baugruppen des Polyesters des Kerns  $\text{A}^1$  2,6-Naphthyl und  $\text{D}^1$  Ethylen bedeutet und daß vorzugsweise in diesem Polyester die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-%, aller Baugruppen ausmachen.

6. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Baugruppen des Polyesters des Kerns  $\text{A}^1$  2,6-Naphthyl und Biphenyl-1,4-diyl und  $\text{D}^1$  Ethylen

bedeutet und daß vorzugsweise in diesem Polyester die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-%, aller Baugruppen ausmachen.

7. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die für A<sup>1</sup> stehenden Gruppen 2,6-Naphthylen und Biphenyl-1,4-diyl im Molverhältnis von maximal 3:1, vorzugsweise im Molverhältnis zwischen 6:4 und 4:6 vorhanden sind.
8. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in den Baugruppen des Polyesters des Kerns A<sup>1</sup> 1,4-Phenylen und D<sup>1</sup> 1,4-Bismethylen-cyclohexan bedeutet und daß vorzugsweise in diesem Polyester die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-%, aller Baugruppen ausmachen.
9. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns eine spezifische Viskosität von 0,55 bis 1,6, vorzugsweise von 0,58 bis 1,5, gemessen in einer 1 gew.-%igen Lösung der Polyester in Dichloressigsäure bei 25°C, aufweist.
10. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymermaterial der Polyestermischung des Mantels zu 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise zu 30 bis 90 Gew.-%, insbesondere zu 50 bis 80 Gew.-% aus dem thermoplastischen Polyester und zu 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise zu 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere zu 20 bis 50 Gew.-% aus dem thermoplastischen Polyurethan besteht.
11. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester der Polyestermischung des Mantels zu mindestens 70 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Baugruppen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und von aliphatischen Diolen ableiten, und zu maximal 30 Mol%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Dicarbonsäure-Baugruppen, die von den aromatischen Dicarbonsäure-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Dicarbonsäure-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder sich von araliphatischen Dicarbonsäuren mit einem oder mehreren, vorzugsweise einem oder zwei kondensierten oder nicht kondensierten aromatischen Kernen, oder von cyclischen oder acyclischen aliphatischen Dicarbonsäuren mit insgesamt 4 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, ableiten, und Diol-Baugruppen, die sich von aliphatischen Diolen ableiten und von den Diol-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Diol-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder die sich von verzweigten und/oder längerkettigen Diolen mit 3 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen, oder von cyclischen Diolen, oder von Ethergruppen enthaltenden Diolen, oder, sofern in geringer Menge vorhanden, von Polyglycol mit einem Molgewicht von ca. 500 - 2000 ableiten, besteht.
12. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester der Polyestermischung des Mantels, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus
 

35 bis 50 Mol-% Baugruppen der Formel -CO-A<sup>1</sup>-CO- (I)

0 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel -CO-A<sup>2</sup>-CO- (II)

35 bis 50 Mol-% Baugruppen der Formel -O-D<sup>1</sup>-O- (III)

0 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel -O-D<sup>2</sup>-O- (IV)

und

0 bis 25 Mol-% Baugruppen der Formel -O-A<sup>3</sup>-CO- (V)

aufgebaut ist, worin

A<sup>1</sup> aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen

A<sup>2</sup> von A<sup>1</sup> verschiedene aromatische Reste oder araliphatische Reste mit 5 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen oder cyclische oder acyclische aliphatische Reste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen,

A<sup>3</sup> aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen,

D<sup>1</sup> Alkyl- oder Polymethylengruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen,

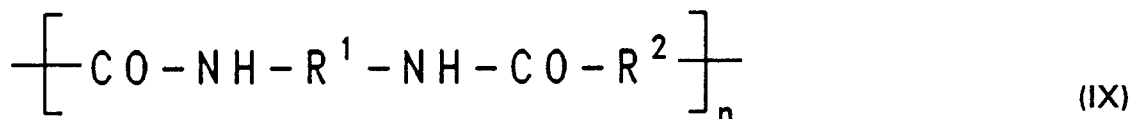
D<sup>2</sup> von D<sup>1</sup> verschiedene Alkyl- oder Polymethylengruppen mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen oder geradkettige oder verzweigte Alkan-diyl-Gruppen mit 4 bis 16, vorzugsweise 4 bis 8, C-Atomen oder Reste der Formel -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>m</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-,

worin m eine ganze Zahl von 1 bis 40 bedeutet, wobei m = 1 oder 2 für Anteile bis zu 20 Mol.-% bevorzugt sind und Gruppen mit m = 10 bis 40 vorzugsweise nur in Anteilen von unter 5 Mol.-% vorhanden sind, bedeuten.

- 5 13. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet daß in den Baugruppen des Polyesters der Polyestermischung des Mantels A<sup>1</sup> 1,4-Phenylen und 1,3-Phenylen und D<sup>1</sup> Ethylen bedeutet, wobei das Molverhältnis von 1,4- und 1,3-Phenylen so gewählt wird, daß der Polyester einen Schmelzpunkt im Bereich von 220 bis 240°C hat, und daß vorzugsweise in diesem Polyester die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-%, aller Baugruppen ausmachen.
- 10 14. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Polyestermischung des Mantels enthaltenen Polyester eine spezifische Viskosität von 0,55 bis 1,6, vorzugsweise von 0,58 bis 1,5, gemessen in einer 1 gew.-%igen Lösung der Polyester in Dichloressigsäure bei 25°C, aufweist.
- 15 15. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl der Polyester des Kerns als auch der Polyester, der in der Polyestermischung des Mantels enthalten ist, einen Schmelzpunkt zwischen 220 bis 240°C hat.
- 20 16. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns und der Polyester der Polyestermischung des Mantels die gleiche chemische Zusammensetzung haben.
- 25 17. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns und der Polyester der Polyestermischung des Mantels nicht mehr als 60 mVal/kg, vorzugsweise weniger als 30 mVal/kg, verkappte Carboxylendgruppen und weniger als 5 mVal/kg, vorzugsweise weniger als 2 mVal/kg, insbesondere weniger als 1,5 mVal/kg, freie Carboxylendgruppen aufweist.
- 30 18. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns und der Polyester der Polyestermischung des Mantels durch Umsetzung mit Mono-, Bis- und/oder Polycarbodiimiden verkappte Carboxylendgruppen aufweist.
- 35 19. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester Baugruppen der Formel VIII,



- 40 worin R Alkylen oder Polymethylen mit 2 bis 6 C-Atomen oder Phenyl, vorzugsweise Ethylen, und R<sup>1</sup> Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl oder Aralkyl, vorzugsweise Methyl, bedeutet, einkondensiert enthält.
- 45 20. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das elastomere Polyurethan der Polyestermischung des Mantels einen Schermodul aufweist, der im Temperaturbereich von 20 bis 60°C einen Wert von 8 bis 80 MPa, vorzugsweise von 20 bis 50 MPa, hat, einen mechanischen Verlustfaktor tan(δ) aufweist, der im Temperaturbereich von 20 bis 60°C einen Wert von 0,8x10<sup>-2</sup> bis 1,2x10<sup>-1</sup> hat, eine Shore-Härte A, gemessen nach DIN 53505, von 82 bis 100, eine Shore-Härte D, gemessen nach DIN 53505, von 30 bis 60 eine Zugfestigkeit, gemessen nach DIN 53504, von 32 bis 42 MPa eine Bruchdehnung, gemessen nach DIN 53504, von 420 bis 520 % und eine Schlagzähigkeit, gemessen nach DIN 53515 von 32 bis 45 % aufweist.
- 50 21. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das elastomere Polyurethan der Polyestermischung des Mantels der idealisierten Formel IX entspricht,
- 55



worin

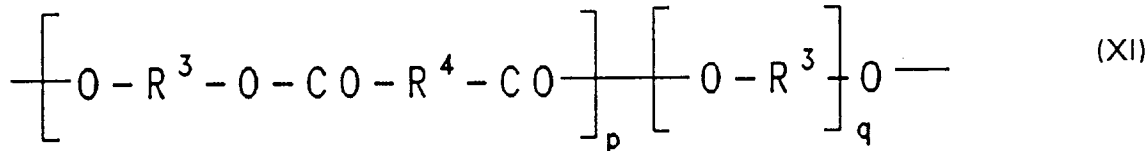
$\text{R}^1$  ein zweibindiger, aromatischer oder araliphatischer Rest mit 6 bis 18 C-Atomen mit einem ggf. substituierten aromatischen Ring oder mit zwei kondensierten oder nicht kondensierten, ggf. substituierten aromatischen Ringen ist,

$\text{R}^2$  eine Polyetherbaugruppe der Formel X ist,



worin

$\text{X}^3$  für Wasserstoff oder Methyl steht, und  $m$  eine Zahl von 10 bis 100, vorzugsweise von 10 bis 30 ist oder  $\text{R}^2$  der Rest des Polytetrahydrofurans oder, vorzugsweise eine Baugruppe der Formel XI



worin  $\text{R}^3$  geradkettiges oder ggf. verzweigtes Alkan-diyl oder Oxy-alkan-diyl mit 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen, wie z.B. Ethylen, Propan-1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, Hexan-1,6-diyl, 2-Ethylhexan-1,6-diyl, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diyl oder die von Di-ethylenglycol oder Triethylenglycol sich ableitenden zweiwertigen Oxaalkan-diyl-Reste,

$\text{R}^4$  Alkan-diyl mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen, Cycloalkan-diyl wie Cyclohexan-1,4 oder 1,3-diyl oder ein zweibindiger aromatischer Rest mit 6 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, insbesondere 1,3- oder 1,4-Phenylen,

$p$  eine Zahl ist die so gewählt ist, daß die Polyesterbaugruppe der Formel (XI) ein Molgewicht von 1000 bis 2000 hat ( $p = 5$  bis 12, vorzugsweise 8 bis 11)

und  $q$  entweder 0 oder 1 bedeutet.

22. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Titer von 1 bis 24400 dtex (bei rundem Querschnitt entsprechend Filamentdurchmessern von 10 bis 1500  $\mu\text{m}$ ) und eine runde, elliptische oder n-eckige Querschnittsform haben, wobei bei elliptischer Form das Verhältnis von großer Achse zu kleiner Achse bis zu 10:1 beträgt und  $n \geq 4$ , vorzugsweise 4 bis 8, ist.

23. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Anfangsmodul bei 25° C von über 10, vorzugsweise von über 12 N/tex und/oder eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von über 18 cN/tex, vorzugsweise von 20 bis 45 cN/tex und/oder einen Trockenhitzeschrumpf, gemessen bei 180°C von über 0,5 %, vorzugsweise von 1 bis 25 % aufweisen.



24. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns und/oder die Polyestermischung des Mantels bis zu 10 Gew% von nicht-polymere-  
5 Stoffen, wie Modifizierungszusätzen, Füllmitteln, Mattierungsmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, Stabilisatoren, wie UV-Absorbern, Antioxydantien, Hydrolyse-, Licht- und Temperatur-Stabilisatoren und/oder Verarbeitungshilfs-  
mitteln enthält.
25. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns und/oder die Polyestermischung des Mantels unterschiedlich gefärbt sind.
- 10 26. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns und/oder die Polyestermischung des Mantels unterschiedliche Farbstoffe enthalten.
- 15 27. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß entweder der Polyester des Kerns oder die Polyestermischung des Mantels bis zu 5 Gew% eines Farbstoffs enthalten und der andere Filamentbestandteil naturfarben ist.
- 20 28. Verfahren zur Herstellung der Kern/Mantel-Monofilamente des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein spinnbarer thermoplastischer Polyester für den Kern, gemäß Definition in Anspruch 1, und eine Polyestermischung für den Mantel, gemäß Definition im Anspruch 1, in je einem Extruder getrennt aufgeschmolzen, und bei Schmelz-  
25 zetemperaturen von 185 bis 320°C mit einem Spinnverzug von 1:1,5 bis 1:5, vorzugsweise 1:2 bis 1:3, ausgesponnen, in einem Spinnbad abgekühlt und aufgewickelt oder abgezogen wird, der so hergestellte Spinnfaden anschließend einer Nachverstreckung im Gesamt-Verstreckverhältnis von 1:4 bis 1:8 unterworfen, und anschließend bei Temperaturen von 160 bis 250°C, bei konstanter Länge oder unter Zulassung von 2 bis 30 % Schrumpf thermofixiert wird.
- 30 29. Verfahren gemäß Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß den Polyestern des Kerns und der Polyestermischung des Mantels vor dem Verspinnen das 1,0- bis 1,2-fache der Menge, die der darin enthaltenen Menge an freien Carboxylendgruppen äquivalent ist, an Mono-, Bis- und/oder Polycarbodiimiden zusetzt.
- 30 30. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 28 und 29, dadurch gekennzeichnet, daß den Polyestern des Kerns und der Polyestermischung des Mantels vor dem Verspinnen eine Menge von höchstens 0.6 Gew.-% eines Mono- und/oder Biscarbodiimids und mindestens 0,05 Gew.-% eines Polycarbodiimids zusetzt.
- 35 31. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 28 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß Polyester eingesetzt werden, die Baugruppen der Formel VIII enthalten.
32. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 28 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Schmelz-  
40 temperatur im Bereich von 210 bis 250°C gesponnen wird.
33. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 28 bis 32, dadurch gekennzeichnet daß die Monofilamente mit einer Spinnabzugsgeschwindigkeit von 5 bis 30 m pro Minute abgezogen werden.
34. Verwendung der Monofilamente des Anspruchs 1 zur oder bei der Herstellung von textilen Flächengebilden mit  
45 hoher mechanischer und chemischer Beständigkeit.
35. Verwendung der Monofilamente des Anspruchs 1 zur oder bei der Herstellung von Papiermaschinen-sieben.
36. Verwendung der Monofilamente des Anspruchs 1 zur oder bei der Herstellung von Spiralsieben.
- 50 37. Verwendung der Monofilamente des Anspruchs 1 zur oder bei der Herstellung von Siebdruckgeweben.
38. Verwendung der Monofilamente des Anspruchs 1 zur Herstellung von technischen Filtergeweben.
- 55 39. Verwendung der Monofilamente des Anspruchs 1 zur oder bei der Herstellung von Förderbändern.
40. Textiles Flächengebilde mit hoher mechanischer und chemischer Beständigkeit, dadurch gekennzeichnet daß es Kern/Mantel-Monofilamente des Anspruchs 1 enthält oder daraus besteht.

## EP 0 735 166 A2

41. Papiermaschinen Sieb, dadurch gekennzeichnet, daß es Kern/Mantel-Monofilamente des Anspruchs 1 enthält oder daraus besteht.

5

42. Spiralsieb, dadurch gekennzeichnet, daß es Kern/Mantel-Monofilamente des Anspruchs 1 enthält oder daraus besteht.

43. Siebdruckgewebe, dadurch gekennzeichnet, daß es Kern/Mantel-Monofilamente des Anspruchs 1 enthält oder daraus besteht.

10

44. Technisches Filtergewebe, dadurch gekennzeichnet, daß es Kern/Mantel-Monofilamente des Anspruchs 1 enthält oder daraus besteht.

45. Förderband, dadurch gekennzeichnet, daß es Kern/Mantel-Monofilamente des Anspruchs 1 enthält oder daraus besteht.

15

20

25

30

35

40

45

50

55