

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 967 306 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.12.1999 Patentblatt 1999/52

(51) Int. Cl.⁶: **D01F 6/92**, D21F 1/00

(21) Anmeldenummer: 99112139.3

(22) Anmeldetag: 24.06.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 26.06.1998 DE 19828517

(71) Anmelder:
**Johns Manville International, Inc.
Denver, Colorado 80202 (US)**

(72) Erfinder:
• **Stiller, Joachim
86156 Augsburg (DE)**
• **Delker, Rex, Dr.
86517 Wehringen (DE)**
• **Brüning, Hans-Joachim, Dipl.-Ing.
86179 Augsburg (DE)**

(74) Vertreter:
**Luderschmidt, Schüler & Partner GbR
Patentanwälte,
John-F.-Kennedy-Strasse 4
65189 Wiesbaden (DE)**

(54) **Monofile auf der Basis von Polyethylen 2,6-naphthalat**

(57) Es werden Monofile auf der Basis von Polyethylen-2,6-naphthalat beschreiben enthaltend 60 bis 99,9 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat, 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer flüssigkristalliner Polymere, 0 bis 15 Gew.-% Polybutylenterephthalat und 0 bis 3 Gew.-% eines Verschlußmittels sowie gegebenenfalls weitere Zusätze sowie ein Schmelzspinnverfahren zur Herstellung derselben. Die Fäden zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften, insbesondere verbesserte Knotenfestigkeit und Hydrolysebeständigkeit aus. Sie sind vor allem zur Herstellung von Sieben, Filtern und Verstärkungseinlagen geeignet.

EP 0 967 306 A1

Beschreibung

5 [0001] Die Erfindung betrifft Monofile auf der Basis von Polyestern, nämlich Polyethylen-2,6-naphthalat, welche flüssigkristalline Polymere als Beimengungen enthalten, deren Herstellung sowie deren Verwendung insbesondere für die Herstellung von Papiermaschinensieben bzw. Papiermaschinensiebgebeweben.

10 [0002] Unter Monofil im Sinne der Erfindung ist ein Endlos Garn, bestehend aus einer einzelnen Endlosfaser, hergestellt im allgemeinen ohne Drehung, zu verstehen, das einen Durchmesser von mindestens 0,08 mm aufweist. Es unterscheidet sich von den Einzelfilamenten oder Kapillaren, welche ein multifiles Garn ausmachen, insbesondere durch den erheblich höheren Durchmesser; auch differieren die Eigenschaften und die Techniken zur Verarbeitung von Monofilen in vielerlei Hinsicht von den Eigenschaften und Verarbeitungsverfahren der multifilen Garne.

[0003] Monofile werden vor allem für die Herstellung von technischen Artikeln, insbesondere technisch eingesetzten Flächegebilden, verwendet, im Gegensatz zur Multifilamentgarnen, die vor allem in der Textilindustrie Einsatz finden.

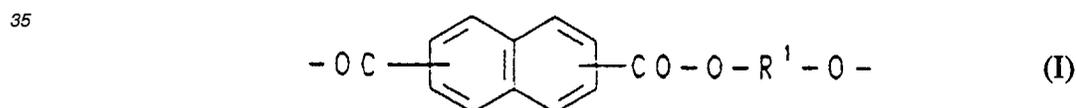
15 [0004] Monofile für technische Anwendungen sind in den meisten Fällen im Gebrauch hohen mechanischen Belastungen unterworfen. Hinzu kommen in vielen Fällen auch thermische Belastungen und Belastungen durch chemische oder andere Umgebungseinflüsse, denen das Material einen ausreichenden Widerstand entgegensetzen muß. Bei all diesen Belastungen muß das Material eine gute Dimensionsstabilität und Konstanz der Kraftdehnungseigenschaften über möglichst lange Benutzungszeiträume aufweisen.

20 [0005] Bei Einsatz von Monofilen in Papiermaschinensieben, insbesondere im Langsieb, der Preßpartie und der Trockenpartie, werden hohe Anforderungen an das monofile Material gestellt. Nicht nur hohe Anfangsmodul und hohe Reißfestigkeit, sondern auch gute Knoten- und Schlingenfestigkeit und hohe Abriebfestigkeit sind verlangt, sowie auch eine hohe Hydrolyseresistenz; ferner soll die Standzeit des Siebs möglichst lang sein.

25 [0006] Es ist bekannt, Papiermaschinensiebe aus Polyethylenterephthalatmonofilen in der Kette und einer Kombination von Polyethylenterephthalat- und Polyamid-6 oder Polyamid-6,6-Monofilamenten im Schuß herzustellen. Diese Siebe können jedoch den Nachteil haben, daß sie sich im Laufe des Sieblebens auf der Papiermaschine in Laufrichtung verlängern und daher ein Nachspannen stattfinden muß.

30 [0007] Es hat nicht an Versuchen gefehlt, synthetische Monofile herzustellen, die für die verschiedensten Einsatzzwecke geeignet sind, insbesondere auch für die Herstellung von Papiermaschinensieben. So wird in der US-PS 5,169,499 als Alternative zu Polyethylenterephthalat der Einsatz von Copolymeren auf der Basis von 1,4-Dimethylcyclohexan, Terephthalsäure und Isophthalsäure beschrieben. Diese Polymere besitzen zwar eine gute Hydrolysestabilität, zeigen aber vergleichsweise schlechte, Längs-, Knoten- und Schlingenfestigkeit.

[0008] In der EP- 0 761 847 A2 werden Papiermaschinensiebe beschrieben, welche Monofilamente aus Copolymeren enthalten, die 85 bis 99 Mol.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I



und 1 bis 15 Mol.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel II enthalten,



worin R¹ ein Rest eines zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkohols ist oder sich von Mischungen derartiger Alkohole ableitet, R² einen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder einkernigen aromatischen Dicarbonsäure darstellt oder sich von Mischungen derartiger Dicarbonsäuren ableitet, R³ eine der für R¹ definierten Bedeutungen annimmt, und die Mengenangaben auf die Gesamtmenge des Polymeren bezogen sind.

50 [0009] Die dort beschriebenen Monofile zeichnen sich durch wertvolle Eigenschaften aus, jedoch sind sie hinsichtlich des Spleißverhaltens und der Querfestigkeiten noch verbesserungsfähig.

[0010] In der US-PS 5,692,938 werden Monofile auf der Basis von Polyethylenterephthalat beschrieben, welche Beimengungen von flüssigkristallinen Polymeren enthalten. Die dort beschriebenen Monofile weisen eine verbesserte Abriebfestigkeit auf und sind insbesondere zur Herstellung von Papiermaschinensieben geeignet.

55 [0011] Problematisch ist jedoch die Verteilung der flüssigkristallinen Polymere im Polyethylenterephthalat, da die flüssigkristallinen Polymere die Neigung haben, sich in der Matrix tröpfchenförmig zu verteilen, was sich u.a. in einer verstärkten Neigung zum Spleißen ausdrückt. Man hat dieses schon seit längerem bekannte Problem u.a. nach einer Methode zu lösen versucht, wie sie in der US-PS 5,171,778 beschrieben wird, nämlich durch Verarbeiten eines

Gemischs von Polyalkylenterephthalat, eines flüssigkristallinen Polyesters sowie eines Poly(O)- oder -(N)-epoxyalkylsubstituierten cyclischen Amids, Imids oder Imidats, insbesondere Triglycidylisocyanurat.

[0012] Abgesehen davon, daß die Verarbeitung derart reaktiver Gemische Probleme aufwirft, ist ein Hinweis, derartige Gemische zu Monofilen zu verarbeiten, in dieser Patentschrift nicht zu finden.

5 **[0013]** Es besteht somit noch ein Bedürfnis nach Monofilen mit verbesserten Eigenschaften, die sich für vielfältige technische Einsatzzwecke verwenden lassen.

[0014] Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, Monofile zur Verfügung zu stellen, welche insbesondere eine verbesserte Querfestigkeit besitzen und die einen hohen Modul besitzen und weitgehend hydrolysestabil sind.

[0015] Diese Aufgabe wird durch Monofile gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

10 **[0016]** In den Patentansprüchen 2 bis 7 sind besonders vorteilhafte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Monofile wiedergegeben.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung derartiger Monofile gemäß Patentanspruch 8.

15 **[0018]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Monofile bzw. erfindungsgemäß hergestellten Monofile gemäß den Ansprüchen 9 bis 13.

[0019] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Monofile kann auf folgende Weise geschehen:

20 **[0020]** Die Ausgangsprodukte, nämlich Polyethylen-2,6-naphthalat sowie das flüssigkristalline Polymer sowie gegebenenfalls Polybutylenterephthalat und Verschlußmittel sowie weitere Zusätze werden unmittelbar vor dem Verspinnen getrocknet, vorzugsweise durch Erwärmen in einer trockenen Atmosphäre unter Vakuum. Diese Rohstoffe werden homogen miteinander vermischt und dann in einem Extruder bei einer Schmelzetemperatur von 270 bis 320°C, vorzugsweise 290 bis 305°C, aufgeschmolzen, in einem Spinnpack filtriert und durch eine Spinnöse versponnen.

25 **[0021]** Nach Verlassen der Spinnöse werden die heraustretenden Schmelzefäden (Monofile) in einem Spinnbad bei ca. 70°C Wassertemperatur abgekühlt (abgeschreckt) und mit einer Geschwindigkeit aufgewickelt oder abgezogen, die größer ist als die Spritzgeschwindigkeit der Schmelze. Der Spinnverzug beträgt 1:1,5 bis 1:6,0, vorzugsweise 1:3 bis 1:5, die Spinnabzugsgeschwindigkeit 5 bis 30 m/min, vorzugsweise 10 bis 20 m/min.

[0022] Anschließend wird der so hergestellte Spinnfaden (Monofilament) nachverstreckt, vorzugsweise in mehreren Stufen, insbesondere ein-, zwei- oder dreistufig nachverstreckt, mit einem Gesamtverstreckverhältnis von 1:4 bis 1:8, vorzugsweise 1:5 bis 1:7 und anschließend bei Temperaturen von 190 bis 250°C thermofixiert, vorzugsweise 200 bis 230°C.

30 **[0023]** Mittels der Verstreckung können die mechanischen Eigenschaften wie Anfangsmodul, Höchstzugkraft, Höchstzugkraftdehnung, aber auch noch die Schlingfestigkeit und die Knotenfestigkeit sowie der Schrumpf beeinflußt werden. Selbstverständlich hängt auch der Titer des entstehenden Monofils von der Verstreckung ab. Fördermenge und Verstreckung werden so aufeinander abgestimmt, daß die entstehenden Monofile am Schluß einen Durchmesser von mindestens 0,08 mm aufweisen. Erfindungsgemäß können Durchmesser von beispielsweise 0,08 bis 1,5 mm eingestellt werden.

35 **[0024]** Das eingesetzte Polyethylen-2,6-naphthalat hat im allgemeinen ein Molekulargewicht von 25.000 bis 30.000 g/mol entsprechend einer relativen Viskosität von 1,80 bis 1,90, gemessen als 1 Gew.-%ige Lösung in Di-Chlor-Essigsäure.

40 **[0025]** Durch den Zusatz von Verschlußmitteln ist es möglich, die Endgruppen des eingesetzten Polyesters zu verkappen und damit das Polymer zu stabilisieren. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn die hergestellten Monofile zur Herstellung von Papiermaschinensieben bzw. Papiermaschinensiebweben eingesetzt werden, so insbesondere an die Hydrolysestabilität hohe Anforderungen gestellt werden.

45 **[0026]** Durch den Zusatz von Polybutylenterephthalat ist es möglich, die mechanischen Eigenschaften wie Knotenfestigkeit noch weiter zu verbessern. Das eingesetzte Polyethylen-2,6-naphthalat hat im allgemeinen ein Molekulargewicht von 25.000 bis 30.000 g/mol entsprechend einer relativen Viskosität von 2,0 bis 2,3, gemessen als 1 Gew.-%ige Lösung in Di-Chlor-Essigsäure.

50 **[0027]** Neben den bereits erwähnten Bestandteilen kann das zu verspinnende Gemisch noch weitere Zusätze bzw. Additive enthalten. So können selbstverständlich Katalysatorrückstände von der Polykondensation herrührend, wie Antimontrioxid und Tetraalkoxytitanate, zugegen sein. Auch können Verarbeitungshilfsmittel oder Gleitmittel wie Siloxane mitverwendet werden.

[0028] Die Monofile können auch anorganische oder organische Pigmente oder Mattierungsmittel enthalten, Stabilisatoren, insbesondere auch Flammfestmittel wie entsprechende Phosphorverbindungen.

55 **[0029]** Das Verarbeiten der erfindungsgemäßen Monofile kann auf an sich übliche Weise geschehen, so können die Monofile auf herkömmlichen Breitwebmaschinen zu Papiermaschinensieben verwebt werden. Die erfindungsgemäßen Monofile können auch mit anderen Monofilen wie Polyamidmonofilen oder Polyethylen-2,6-naphthalatmonofilen zusammen verarbeitet werden.

[0030] In der folgenden Tabelle sind die Herstellungsparameter und Eigenschaften von vier Monofilen gemäß der Erfindung wiedergegeben.

Tabelle

		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
5	Rohstoff	100 % PEN	98 % PEN	93 % PEN	92,4 % PEN
	Zusatz 1		+ 2 % LCP	+ 2 % LCP	+ 2 % LCP
	Zusatz 2			+ 5 % PBT	+ 5 % PBT
10	Zusatz 3				+ 0,6 % Carbodiimid
	Durchmesser	[mm]	0,50	0,50	0,50
	Förderung	[g/min]	261	261	260
	Massetemperatur	[°C]	295	295	295
15	Spinnbadtemperatur	[°C]	70	70	70
	Abzugsgeschwindigkeit	[m/min]	15	15	15
	Fördertemperatur	[°C]	220	220	220
20	Reißfestigkeit	[cN/tex]	41	44	43
	Reißdehnung	[%]	15	14	15
	Modul	[N/tex]	12	13	13
	Schrumpf bei 180°C	[%]	2,5	2,5	2,5
25	Knotenfestigkeit	[cN/tex]	8	18	23
	Schlingenfestigkeit	[cN/tex]	5	7	8
30	Reißfestigkeit nach Hydrolyse (80 Stunden bei 135°C)	[%]	75	78	66

Patentansprüche

- 35 1. Monofile auf der Basis von Polyethylen-2,6-naphthalat enthaltend 60 bis 99,9 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat, 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer flüssigkristalliner Polymere, 0 bis 15 Gew.-% Polybutylenterephthalat und 0 bis 3 Gew.-% eines Verschlußmittels sowie gegebenenfalls weitere Zusätze.
- 40 2. Monofile nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 0,5 bis 7, vorzugsweise 1 bis 5, Gew.-% flüssigkristalline Polymere, 3 bis 12, vorzugsweise 4 bis 11, Gew.-% Polybutylenterephthalat und 0,15 bis 2,25 Gew.-% Verschlußmittel enthalten.
3. Monofile nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 0,4 bis 1, vorzugsweise 0,45 bis 0,6, Gew.-% Monocarbodiimid als Verschlußmittel enthalten.
- 45 4. Monofile nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 0,15 bis 2,25, vorzugsweise 0,75 bis 1,8, Gew.-% Polycarbodiimid als Verschlußmittel enthalten.
- 50 5. Monofile nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie ein Gemisch aus Monocarbodiimid und Polycarbodiimid als Verschlußmittel enthalten.
- 55 6. Monofile nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als flüssigkristallines Polymer ein Polykondensationsprodukt auf der Basis p-Hydroxybenzoesäure und 2,6-Hydroxynaphthoesäure enthalten.
7. Monofile nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polykondensationsprodukt aus 70 bis 80, vorzugsweise 72 bis 74, Mol-% p-Hydroxybenzoesäure und 20 bis 30, vorzugsweise 26 bis 28, Mol-% 2,6-Hydroxynaphthoesäure aufgebaut ist.

EP 0 967 306 A1

- 5 8. Verfahren zur Herstellung von Monofilen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Polyethylen-2,6-naphthalat, ein oder mehrere flüssigkristalline Polymere, sowie gegebenenfalls Polybutylenterephthalat, Verschußmittel und weitere Zusätze miteinander vermischt, als Schmelze zu Monofilen verformt, die Monofile nach Verlassen der Spinnöse abkühlt und verstreckt, wobei Extrusion und Verstreckung so aufeinander abgestimmt sind, daß Monofile mit einem Durchmesser von 0,08 bis 1,5 mm entstehen.
9. Verwendung der Monofile nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Sieben oder Filtern.
- 10 10. Verwendung der Monofile nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Papiermaschinensieben bzw. Papiermaschinen- siebgeweben.
11. Verwendung der Monofile nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 zur Verstärkung von Elastomeren.
- 15 12. Verwendung der Monofile nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Förderbandgeweben.
- 20 13. Verwendung nach Anspruch 9 oder 12 zur Herstellung von Förderbandgeweben, Sieben oder Filtern für die Lebensmittelindustrie.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 2139

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	WO 96 38504 A (EASTMAN CHEM CO) 5. Dezember 1996 (1996-12-05) * das ganze Dokument * ---	1-13	D01F6/92 D21F1/00
A	US 5 607 757 A (DALTON JAMES S N) 4. März 1997 (1997-03-04) * das ganze Dokument * ---	1-13	
D,A	EP 0 761 847 A (HOECHST TREVIRA GMBH & CO KG) 12. März 1997 (1997-03-12) * das ganze Dokument * ---	1-13	
D,A	US 5 692 938 A (REITHER JOHN R) 2. Dezember 1997 (1997-12-02) * das ganze Dokument * -----	1-13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) D01F D21F
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 8. Oktober 1999	Prüfer Tarrida Torrell, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 2139

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-10-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9638504 A	05-12-1996	DE 69602262 D	02-06-1999
		DE 69602262 T	23-09-1999
		EP 0828793 A	18-03-1998
		JP 11506487 T	08-06-1999
		US 5804626 A	08-09-1998
US 5607757 A	04-03-1997	KEINE	
EP 0761847 A	12-03-1997	DE 19525629 A	23-01-1997
		AU 5948496 A	23-01-1997
		BR 9603102 A	05-05-1998
		CA 2181322 A	18-01-1997
		CN 1146513 A	02-04-1997
		JP 9119089 A	06-05-1997
		NZ 286998 A	22-09-1997
US 5736471 A	07-04-1998		
US 5692938 A	02-12-1997	AU 5453698 A	17-07-1998
		CA 2219385 A	20-06-1998
		NO 992953 A	17-06-1999
		WO 9828472 A	02-07-1998

EPO FORM P0461

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