

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 987 353 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
05.11.2003 Patentblatt 2003/45

(51) Int Cl.7: **D01F 6/92**

(21) Anmeldenummer: **99117671.0**

(22) Anmeldetag: **07.09.1999**

(54) **Polyesterfasern und -filamente sowie Verfahren zu deren Herstellung**

Polyester fibres and filaments and process for their production

Fibres et filaments en polyester et procédé pour les produire

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES IE IT

(30) Priorität: **16.09.1998 DE 19842463**
27.07.1999 DE 19935145

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.03.2000 Patentblatt 2000/12

(73) Patentinhaber: **Röhm GmbH & Co. KG**
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• **Schwarz, Raimund**
7418 Tomils (CH)

- **Stibal, Werner**
7000 Chur (CH)
- **Schütze, Gustav**
7014 Trin (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 047 464 WO-A-99/47735

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 987 353 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polyesterfasern und -filamente, welche im geringen Umfang weitere Zusatzmittel aufweisen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Es ist bekannt, daß sich Fasern bzw. Filamente, welche kleine Mengen an Zusatzstoffen enthalten, je nach Zusammensetzung der Mischung, über Schmelzspinnen verarbeiten lassen und teilweise bei gleicher Abzugsge-
 schwindigkeit einen Anstieg in der Reißdehnung im unverstreckten Garn hervorbringen können.

[0003] Der EP 0 047 464 B1 ist zu entnehmen, daß Polymethylmethacrylat (im folgenden kurz PMMA genannt) prinzipiell zur Erhöhung der Reißdehnung bei höheren Spinn-
 geschwindigkeiten eingesetzt werden kann.

[0004] In diesem Dokument wird die Verwendung von in Schmelze gemischtem, umgranuliertem Material, bestehend aus Polyester mit Zusatz von Polymethylmethacrylat, beschrieben. Bei dieser Vorgehensweise handelt es sich um die optimalste Art einer Vormischung zur Erreichung eines homogenen Produktes. Wie aber aus der EP 0 047 464 B1 hervorgeht, kommt es beim Einsatz von Polymethylmethacrylaten mit hohen Molekulargewichten als Zusatzmittel zu Problemen im Spinnprozeß (vgl. Seite 5, Zeilen 11 bis 13).

[0005] EP 0 631 638 B1 beschreibt ebenso wie EP 0 047 464 B1, daß Polymethylmethacrylat eine begrenzte Spinn-
 barkeit aufweist. EP 0 631 638 B1 beschreibt nämlich ein Faserpolymer, welches zu 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Faserpolymer, eines zu 50 bis 90 % imidisierten Polymethacrylsäurealkylesters, im wesentlichen in Form von Einlagerungen, enthält. Ein wesentlicher Nachteil von imidisierten Polymethacrylsäurealkylester-Zusätzen ist aber der relativ hohe Preis des Zusatzmittels. Die Kosten des imidisierten Polymethacrylsäurealkylesters zeigen, daß die Wirt-
 schaftlichkeit eines Prozesses, welcher das genannte Additiv benötigt, nicht gegeben ist. Darüber hinaus ist das be-
 schriebene Zusatzmittel nicht in großem Maßstab erhältlich, und es ist zusätzlich eine Abhängigkeit von wenigen Her-
 stellern gegeben. Ein weiterer Nachteil ist, wie oben beschrieben wurde, daß die Spinnbarkeit begrenzt ist. Es
 kommt mit der Verwendung dieses Materials als Zusatzmittel vermehrt zu Fadenbrüchen.

[0006] Die in EP 0 047 464 B1 beschriebenen Molekulargewichte betragen maximal 16.000 g/mol (vgl. Seite 9, Tabelle 5). Darüber hinaus wird in diesem Dokument erwähnt, daß bei PMMA-Tropfendurchmessern in der Polyester-
 Matrix von mehr als einem µm der Dehnungszuwachs nicht mehr optimal ist. Auf die Morphologie der Einlagerungen
 wird ansonsten nicht weiter eingegangen.

[0007] Normalerweise treten, wie auch in EP 0 047 464 B1 und in "HP5, The Highly Economical POY Process for Polyester, Fiber Producer Conference, Greenville, 1998" beschrieben, derartige unverträgliche Einlagerungen im un-
 orientierten Polyester-Gewölle, d.h. im aus der Spinn-
 düse extrudierten unorientierten Schmelzefaden, in Form von Kugeln bzw. Tropfen auf. In der EP 0 047 464 B1 ist auf Seite 4, Zeilen 13 bis 15, sowie auf Seite 5, Zeilen 8 und 9, angegeben, daß die Einlagerungen möglicherweise (ähnlich wie bei einem Kugellager) einen "Roll-Effekt" in Faden-
 laufrichtung bewirken, der zu einer verzögerten Deformation des Polyesters führt.

[0008] Ein möglicher Zusammenhang spezieller Formen und Größen von Additiveinlagerungen im noch unorientier-
 ten Polyester-Gewölle zu den hier benötigten speziellen Eigenschaften des Endproduktes und zum für einen industriell
 einsetzbaren Prozeß essentiell wichtigen Spinnverhalten wurde dagegen nicht erkannt.

[0009] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Polymermischungen für die Herstellung von Polyester-
 fasern und -filamenten zur Verfügung zu stellen, die gut spinnbar sind und nicht mehr als 4 Gew.-% Zusatzmittel ent-
 halten, wobei das Herstellverfahren durch die geringe Zusatzmenge, eine breite Verfügbarkeit des Zusatzmittels und
 durch eine starke Erhöhung der Reißdehnung eine hohe Wirtschaftlichkeit aufweisen soll.

[0010] Diese Aufgabe wird durch die Fasern und die Filamente gemäß Anspruch 1 bzw. durch das Verfahren nach
 Anspruch 8 gelöst.

[0011] In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten.

[0012] Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß aus Polymermischungen aus Polyester, d.h. insbesondere Po-
 lyethylenterephthalat (PET) und geringen Zusatzmengen von Polymethylmethacrylat (PMMA) herstellbare Fasern bzw.
 Filamente sehr hohe Reißdehnungen, vor allem bei hohen Spinn-
 geschwindigkeiten, hervorbringen können und gleich-
 zeitig ein hervorragendes Spinnverhalten zeigen. Mischungen aus Polyester, d.h. insbesondere PET und Polymethyl-
 methacrylat und die dehnungserhöhende Wirkung des Polymethylmethacrylats sind zwar bekannt, aber ebenso be-
 kannt ist die Neigung zu Fadenbrüchen bei Verspinnung der Mischung, was umso deutlicher zutage tritt, wenn sehr
 hohe Polymethylmethacrylat-Molekulargewichte verwendet werden.

[0013] So wird in der EP 0 047 464 B1, wie schon oben erwähnt, beschrieben, daß die Erhöhung des Polymethyl-
 methacrylat-Molekulargewichtes zwar eine Verstärkung des dehnungserhöhenden Effektes hervorbringt, aber auch,
 daß gleichzeitig Spinnprobleme auftreten, d.h. die verstärkte dehnungserhöhende Wirkung bei sehr hohen Molekular-
 gewichten des Polymethylmethacrylats können aufgrund der damit verbundenen Neigung zu vermehrten Fadenbrü-
 chen überhaupt nicht zum Tragen kommen. Die Wirtschaftlichkeit eines industriellen Verfahrens auf Basis des in EP
 0 047 464 B1 beschriebenen Produktes ist somit limitiert.

[0014] Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß bei der vorliegenden Erfindung die im noch unorientierten Poly-
 ester-Gewölle eingelagerten Zusatzstoffe nicht, wie in EP 0 047 464 B1 und in "HP5, The Highly Economical POY

Process for Polyester, Fiber Producer Conference, Greenville, 1998" beschrieben, eine tropfen- bzw. kugelförmige Gestalt aufweisen, sondern, wie in Abbildungen 1, 2 und 3 zu erkennen ist, ein neuartiges, stäbchenförmiges bzw. wurmartig gestrecktes Aussehen hervorbringen. Der Erfindung liegt daher die Erkenntnis zugrunde, daß gerade diese neuen charakteristischen Strukturen der PMMA-Einlagerungen zur verbesserten Spinnbarkeit führen, und dies insbesondere bei sehr hohen Polymethylmethacrylat-Molekulargewichten, wie im erfindungsgemäßen Beispiel, beschrieben ist.

[0015] Bemerkenswert ist ebenfalls, daß die lateralen Durchmesser der neuartigen stäbchenförmigen Gebilde sehr klein sind. Die im Beispiel dargestellten stäbchenartigen Einlagerungen weisen beispielsweise einen lateralen Durchmesser von etwa 300 bis 400 nm auf, gemessen in den aus der Spinn Düse extrudierten, noch unorientierten Schmelzefäden, dem sogenannten Gewölle.

[0016] Wichtig ist, daß der Durchmesser kleiner als 800 nm ist. Bevorzugt ist eine Größe von weniger als 600 nm, besonders bevorzugt von weniger als 400 nm.

[0017] Die innerhalb der vorliegenden Erfindung beschriebene "stäbchenartige" Struktur der Polymethylmethacrylat-Einlagerungen in der noch unorientierten Polyester-Matrix hat jedoch mit den Beobachtungen, welche in EP 0 047 464 B1 beschrieben wurden, nichts gemeinsam. Die gemäß vorliegender Erfindung festgestellten "stäbchenförmigen" Strukturen müssen, wie auch immer, einem im Vergleich zu dem in EP 0 047 464 B1 beschriebenen Prinzip anderen Mechanismus gehorchen. Sehr wahrscheinlich liegt hierin die Ursache in dem deutlich besseren Laufverhalten im Rahmen der vorliegenden Erfindung.

[0018] So ist vorstellbar, daß tropfen- bzw. kugelförmige Einlagerungen in einer Polyester-Matrix zwar eine orientierungsreduzierende Wirkung aufweisen, aber auch aufgrund der hier zu erwartenden Molekülbewegungen der Polyester-Matrix quer zur Fadenausbreitungsrichtung der Spinnprozeß mehr oder weniger gestört wird.

[0019] Im Falle der erfindungsgemäß erstmalig festgestellten stäbchenartigen Einlagerungen sollten die Ausbreitungskomponenten der Polyester-Moleküle quer zum Faden reduziert sein, was die Verbesserung im Spinnverhalten erklären würde.

[0020] Die erfindungsgemäß eingesetzte PMMA-enthaltende Polymermischung kann auch bei hohen Spinn Geschwindigkeiten problemlos mittels einer konventionellen Querstromanblasung versponnen werden.

[0021] Gut geeignet sind aber auch andere bekannte Abkühlvorrichtungen, wie z.B. Vorrichtungen zur passiven Abkühlung durch Luftansaugung der schnelllaufenden Fäden oder Anblasvorrichtungen, die im Zentrum des Fadenbündels angeordnet sind.

[0022] Generell ist die vorliegende Erfindung sowohl für die Herstellung von teilweise orientierten Garnen (POY) geeignet (wie im Beispiel erläutert), als auch für die Herstellung von Fasern (d.h. Stapelfasern), bei der deutlich langsamer gesponnen (abgezogen), dafür anschließend viel stärker verstreckt wird (wie dem Fachmann aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A10, Fibers, 3. General Production Technology, Seiten 550 bis 561, bekannt ist). Der wirtschaftliche Gewinn bei der vorliegenden Erfindung äußert sich im Fall der Faserherstellung vor allem in einem deutlich erhöhten Streckverhältnis auf der Faserstraße, neben dem entsprechend höheren Durchsatz beim Schmelzspinnen.

[0023] Bei der Herstellung von Fasern mit der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise eine Abzugsgeschwindigkeit im Bereich von 800 bis 2.400 m/min gewählt, bei der Herstellung von teilweise orientierten Filamentgarnen (POY) eine Abzugsgeschwindigkeit von 3.000 bis 8.000 m/min.

[0024] Als Zusatzmittel hat sich das im Handel befindliche Polymethylmethacrylat-Produkt DEGALAN® der Firma DEGUSSA als vorteilhaft erwiesen. Trotz des hohen Molekulargewichts der Type DEGALAN® G8E von 126.580 g/mol (Gewichtsmittel gemäß nachfolgend beschriebener Meßmethode), hat sich dieses als hervorragend geeignet herausgestellt. Das sehr hochmolekulare Material bringt in der Mischung mit Polyester überraschenderweise neben einer enormen Dehnungserhöhung bei hohen Spinn Geschwindigkeiten auch eine hervorragende Spinnbarkeit mit sich. Da sich selbst die Mischung aus dem sehr hochmolekularen DEGALAN® G8E und Polyethylenterephthalat (PET) hervorragend verspinnen läßt, ist auch davon auszugehen, daß die Typen mit geringerem Molekulargewicht (20.000 - 120.000 g/mol) als dem eingesetzten im Vergleich zum Stand der Technik ebenfalls zu einem verbesserten Spinnverhalten führen.

[0025] Darüber hinaus ist Polymethylmethacrylat im Vergleich zu der in EP 0 631 638 B1 beschriebenen Additivkomponente (Polymethylmethacrylimid) deutlich billiger und gut verfügbar.

[0026] In bezug auf den dehnungserhöhenden Effekt sind erfindungsgemäß Polymethylmethacrylat-Molekulargewichte (Gewichtsmittel) zwischen 20.000 und 200.000 g/mol geeignet. Bevorzugt geeignet sind Molekulargewichte zwischen 50.000 und 160.000 g/mol. Ganz besonders bevorzugt geeignet sind Molekulargewichte zwischen 80.000 und 140.000 g/mol.

[0027] Die Molekulargewichtsangaben zum PMMA beziehen sich auf folgende Meßmethode (interne Analysenvorschrift Nr. LC 012 der EMS-CHEMIE AG):

Die Molekulargewichtsverteilung und das Gewichtsmittel (M_w) der Molmasse von PMMA werden mittels der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt, d.h. mit einem GPC-Meßgerät mit den für eine Flüssigkeitschromatogra-

phie bekannten Apparatur-Grundkomponenten Pumpe, Chromatographiesäule und Detektor. Für die Messungen wird ein Gerät der Firma WATERS, Typ GPC 150A mit IR-Detektor, verwendet. Als Säule werden vier Einzelsäulen der Dimension 250 mm x 7 mm (Durchmesser) in Serie zu einer Gesamtsäulenlänge von 1 m hintereinandergeschaltet. Die Säulen sind gefüllt mit MERCK LiChrogel® 10 µm, und zwar in der Kombination PS4000, PS400, PS20 und PS4 (kennzeichnend für die Porengröße) für die vier einzelnen Abschnitte, so daß jede Molekulargewichtsfraction des PMMA optimal aufgetrennt wird. Als Stammlösung für die PMMA-Proben dient Chloroform, mit 0,1% 1,2-Dichlorbenzol als Flowmarker. Als Eluent wird Chloroform in einer Flußrate von 1 ml/min verwendet. Zur Probenvorbereitung werden jeweils 50 mg PMMA in ein verschließbares 20 ml-Glas eingewogen, mit Stammlösung bis zur Marke aufgefüllt und bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt. Genau gleich werden zunächst auch mindestens 5 PMMA Standards aus dem Bereich $5.720 < M_w < 360.000$ g/mol zubereitet, die von der Firma POLYMER LABORATORIES bezogen werden. Mit den Standards wird die Molekulargewichtsmessung kalibriert. Das Injektionsvolumen der Probenlösungen beträgt jeweils 200 µl. Alle Temperatureinstellungen sind auf 30 °C. Die Auswertung der Messungen (Chromatogramme) erfolgt mit Hilfe der GPC-Software MILLENIUM (von WATERS) nach der Methode des Narrow Standards.

[0028] Die Menge des zugemischten PMMA liegt im Bereich von 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf den Polyester als fadenbildendes Polymer. Bevorzugt ist der Bereich von 0,2 bis 3 Gew.-%; besonders bevorzugt ist eine PMMA-Menge im Bereich von 0,3 bis 2 Gew.-%.

[0029] Die Beimischung des Polymethylmethacrylats als Additiv zu PET kann beispielsweise über das sogenannte "Melt Conditioning"-Verfahren zur kontinuierlichen Modifizierung von Polymerschmelzen erfolgen (DE 40 39 857 C2). Dort wird ein Teil der Schmelze, die direkt aus einer Polykondensation oder von einer Aufschmelzung kommen kann, aus dem Hauptschmelzestrom abgezweigt. Dieser Teilstrom wird in einen Seitenstromextruder eingespeist und dort mit dem Additiv, welches in Granulat-, Pulver- oder bevorzugt Perlenform vorliegt, beaufschlagt und anschließend dispergiert. Das dispergierte und gemischte Schmelzekonzentrat wird danach zurück in die Hauptschmelzeleitung geführt und dort auf die Endkonzentration verdünnt.

[0030] Anstatt des "Melt Conditioning"-Verfahrens ist es beispielsweise ebenfalls möglich, mittels eines Aufschmelzextruders eine reine Additivschmelze zu erzeugen und in den Hauptschmelzestrom zu injizieren. Eine entsprechende Anordnung an Mischelementen sorgt danach für eine Homogenisierung und Dispergierung des Additives im fadenbildenden Matrixpolymer (Polyethylenterephthalat).

[0031] In dem Fall, wenn von PET-Granulat ausgegangen und dieses in einem Spinnextruder aufgeschmolzen wird, ist es weiter möglich, das PMMA als Additiv (in Granulat-, Pulver- oder Perlenform) direkt zum PET-Granulat in den Spinnextruder einzudosieren, dort das Additiv im Polyethylenterephthalat zu dispergieren und anschließend die Schmelzemischung zu verspinnen. Auch bei dieser Beimischungsvariante ist wie beim "Melt Conditioning"-Verfahren die Ausgangsform des PMMA als Perlen bevorzugt, weil dies eine feine Verteilung in der PET-Schmelze begünstigt und zudem die PMMA-Handelsprodukte in der Regel ohnehin auch in dieser Form erhältlich sind. Diese Perlen kann man sich als kleine Kügelchen mit einem Durchmesser von etwa 0,3 mm vorstellen; sie werden gelegentlich auch als Grieß bezeichnet.

[0032] Das Additiv kann sowohl als reine Substanz als auch in Masterbatchform zugegeben werden. Zusätzlich können auch weitere Zusatzstoffe oder Additive einverleibt und mit versponnen werden. Das Polyethylenterephthalat selber kann auch bereits die üblichen Zusatzstoffe wie Mattierungsmittel (Titandioxid), Stabilisatoren, Katalysatoren etc. enthalten. Im Zusammenhang dieser Anmeldung versteht man unter "Polyethylenterephthalat" (PET) oder "Polyester" die Polyester, die mindestens 80 % Polyethylenterephthalat-Einheiten und maximal 20 % Einheiten enthalten, stammend von einem anderen Diol als Ethylenglykol wie z.B. Diethylenglykol, Tetramethylenglykol oder einer anderen Dicarbonsäure als Terephthalsäure, beispielsweise Isophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Dibenzoesäure.

[0033] Man kann Polyethylenterephthalat gegebenenfalls mit geringen Molmengen eines Verzweigungsmittels mit 3 bis 4 funktionellen Alkohol- oder Säuregruppen, Trimethylpropan, Trimethyloletan, Pentaerythrit, Glycerin, Trimesinsäure, Trimellitsäure oder Pyromellitsäure, modifizieren.

[0034] Der Ausgangspolyester kann aber auch bekannte Zusätze enthalten, um die Fähigkeit der Färbung zu modifizieren, wie z.B. Natrium-3,5-dicarboxybenzolsulfonat.

[0035] In der Schmelzeleitung besteht z.B. die Möglichkeit, weitere dynamische und/oder statische Mischer einzusetzen. Dazu können auch dynamische und/oder statische Mischer direkt vor dem Spinnpaket platziert werden.

[0036] Bei einer besonderen Ausführungsart der Erfindung wird die gebrauchsfertig dispergierte Schmelzemischung, die nach irgendeiner der beschriebenen Beimischungsvarianten hergestellt werden kann, zunächst nicht zu Fäden versponnen, sondern granuliert. Dieses Hochleistungsgranulat kann später an herkömmlichen Spinnmaschinen mit Aufschmelzextruder weiterverarbeitet, d.h. zu Fasern oder Filamenten versponnen werden. Dabei hat der Weiterverarbeiter, beispielsweise ein Kunde des Granulatherstellers, alle Vorteile des erfindungsgemäß modifizierten Polyesters, ohne daß er hierzu seine konventionelle Spinnmaschine mit teuren Dosierungs- und Mischeinrichtungen nachrüsten und ein separates Additiv zukaufen muß. Das ganze Handling ist also auf diese Weise für einen Weiterverarbeiter so einfach wie mit normalem PET-Granulat.

[0037] Die Figuren 1, 2 und 3 zeigen REM-Querschnittsaufnahmen eines erfindungsgemäßen Schmelzefadens im

Matrix-Polymer (PET), der unter der Düsenplatte im unorientierten Zustand entnommen wurde. Insbesondere ist aus Fig. 3 ("Stäbchen", seitlich angeschnitten) die axiale Einlagerung des PMMA-Additivs ersichtlich (Erstreckung in Fadenachse).

[0038] Die Erfindung wird nun anhand des folgenden Beispiels näher erläutert, ohne sie darauf einzuschränken.

[0039] Verwendet wurden übliche, dem Fachmann bekannte Spinnmaschinen, wie sie z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol. A10, Fibers, 3. General Production Technology, Seite 535, Figure 26, beschrieben sind.

Beispiel:

[0040] Die Ergebnisse der in der Tabelle 1 aufgeführten Versuche wurden an einer 6-fädigen Produktionsspinnstelle erhalten. Tabelle 1 zeigt Resultate aus Spinnversuchen bei einer Aufwickelgeschwindigkeit (Vwick) von 4,950 m/min. Die Spinn temperatur betrug 285 °C, wobei der Bereich von 280 °C bis 295 °C bevorzugt ist. Zur Abkühlung der Filamente kam eine passive Abkühlung zum Einsatz, wie sie z.B. in DE 197 16 394 C1 beschrieben ist. Nach Durchlaufen der Abkühlstrecke wurde das Garn über ein kaltes Galetten-Duo geführt und anschließend aufgewickelt. Die Galetten- bzw. Abzugsgeschwindigkeit, d.h. die eigentliche Spinn geschwindigkeit, betrug bei allen Varianten, außer bei der Nullprobe "Null-2", 5.000 m/min. Bei der Variante "Null-2" (konventionell, ohne Additive) belief sich die Galettengeschwindigkeit auf 3.225 m/min. Verwendet wurde zur Additiv-Einmischung das "Melt Conditioning"-Verfahren (DE 40 39 857 C2), welches üblicherweise zur Schmelzomodifizierung in kontinuierlichen Polyester-Polykondensationsanlagen mit direkt angeschlossener Spinnerei verwendet wird. Zur Herstellung der Garne wurde ein gewöhnliches, für textile Einsatzzwecke übliches, mattiertes Polyethylenterephthalat der Firma EMS-CHEMIE AG mit der Typenbezeichnung Grilene® M764 verwendet. Der eingesetzte Zusatzstoff war ein Polymethylmethacrylat der Firma DEGUSSA mit der Typenbezeichnung DEGALAN® G8E mit einem Molekulargewicht von 126.580 g/mol (Gewichtsmittel). Die Konzentration belief sich auf 0,65 bis 0,90 Gewichtsprozent. Die mittleren lateralen Durchmesser der Polymethylmethacrylat-Einlagerungen (s. Abb. 1, 2, 3) betrugen weniger als 400 nm.

Das Spinnverhalten war sehr gut. Es wurden ausschließlich Vollspulen hergestellt.

[0041] Tabelle 2 zeigt textile Daten des Texturgarnes. Die mit dem modifizierten Polyester erreichten Qualitätsdaten entsprechen demjenigen von gutem, konventionell hergestelltem Texturgarn. Der Gewinn liegt aber in der enormen Produktivitätssteigerung in der Spinnerei, wenn man bedenkt, daß normales POY-Garn nur bei ca. 3.200 m/min gesponnen wird.

Tabelle 1

6-fädige Position einer Produktionsanlage					
Add.-Typ	G8E	G8E	G8E	Null-1	Null-2
Menge (%)	0,65	0,76	0,90	-	-
RD (%)	120,6	126,6	134,1	64,7	121,8
RF (cN/dtex)	2,4	2,24	2,01	3,07	2,31
Titer (dtex)	129,7	131,2	129,7	124,9	125,3
Vwick (m/min)	4950	4950	4950	4950	3170
Spinnverhalten	sehr gut	sehr gut	sehr gut	gut	sehr gut
Durchmesser (nm)*	kleiner 400	kleiner 400			

*:mittlerer lateraler "Stäbchendurchmesser" unter der Spinndüse

Tabelle 2

Strecktexturierung				
Add.-Typ	G8E	G8E	Null-2	
Menge (%)	0,65	0,76	-	
RD (%)	21,3	21,7	21,4	
RF (cN/dtex)	4,08	4,06	4,1	
Titer (dtex)	80,7	77,1	75,8	

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Strecktexturierung				
Add.-Typ	G8E	G8E	Null-2	
Vtex (m/min)	800	800	800	
Verstreckverhältnis	1,68	1,74	1,695	
Laufverhalten	sehr gut	sehr gut	sehr gut	

[0042] Die Abkürzungen in den Tabellen 1 und 2 haben folgende Bedeutungen:

G8E = PMMA-Typ der Firma DEGUSSA mit dem Handelsnamen DEGALAN® als Additiv in der angegebenen Menge dem PET zugesetzt.

Null-1 = Nullvariante (Vergleichsbeispiel) ohne Additivzusatz, nur PET vom Typ Grilene® M764 der EMS-CHEMIE AG (relative Viskosität = 1,64 gemessen 1 %-ig in m-Kresol)

Null-2 = wie Null-1, aber mit tieferer Spinn- und Aufwickelgeschwindigkeit

RD = Reißdehnung

RF = Reißfestigkeit

Patentansprüche

1. Fasern und Filamente aus überwiegend Polyethylenterephthalat als fadenbildendem Polymer, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie 0,1 bis 4 Gew.-% bezogen auf das fadenbildende Polymer, Polymethylmethacrylat mit einem gewichtsmäßig mittleren Molekulargewicht von zwischen 20.000 bis 200.000 g/mol als weiteres Polymer, überwiegend in Form von stäbchenförmigen Einlagerungen, gemessen in den aus der Spinn- und Aufwickelgeschwindigkeit extrudierten, noch unorientierten Schmelzefäden, enthalten, wobei die laterale Teilchengröße der stäbchenförmigen Einlagerungen des weiteren Polymers kleiner als 800 nm ist, und wobei die Abzugsgeschwindigkeit der Spinnfäden bei der Herstellung bis zu 8.000 m/min beträgt, mit der Maßgabe, daß Polymethylmethacrylat mit einer Formbeständigkeits-temperatur in dem Bereich von 105 bis 130°C ausgeschlossen ist.
2. Fasern bzw. Filamente gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die stäbchenförmigen Polymethylmethacrylat-Einlagerungen einen mittleren lateralen Durchmesser kleiner 600 nm aufweisen.
3. Fasern bzw. Filamente gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die stäbchenförmigen Polymethylmethacrylat-Einlagerungen einen mittleren lateralen Durchmesser von kleiner 400 nm aufweisen.
4. Fasern bzw. Filamente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polymethylmethacrylat ein gewichtsmäßig mittleres Molekulargewicht von zwischen 50.000 und 160.000 g/mol aufweist.
5. Fasern bzw. Filamente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polymethylmethacrylat ein gewichtsmäßig mittleres Molekulargewicht von zwischen 80.000 und 140.000 g/mol aufweist.
6. Fasern bzw. Filamente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie 0,2 bis 3 Gew.-% Polymethylmethacrylat enthalten.
7. Fasern bzw. Filamente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie 0,3 bis 2 Gew.-% Polymethylmethacrylat enthalten.
8. Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen aus Polyethylenterephthalat bestehenden schmelzgesponnenen Fasern und Filamenten durch Polykondensation oder Aufschmelzen des fadenbildenden Polymers und anschließendem Schmelzspinnen, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem fadenbildenden Polymer 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das fadenbildende Polymer, eines Polymeren aus im wesentlichen Polymethylmethacrylat mit einem ge-

wichtsmäßig mittleren Molekulargewicht von zwischen 20.000 und 200.000 g/mol vor dem Schmelzspinnen zugemischt und darin dispergiert werden und beim Schmelzspinnen eine Abzugsgeschwindigkeit der Fäden von bis zu 8.000 m/min eingestellt wird, wobei durch die Dispergierung in den aus der Spinn Düse extrudierten, noch unorientierten Schmelzefäden stäbchenförmige Einlagerungen des PMMA mit einer lateralen Teilchengröße von kleiner als 800 nm erhalten werden, mit der Maßgabe, daß Polymethylmethacrylat mit einer Formbeständigkeitstemperatur in dem Bereich von 105 bis 130°C ausgeschlossen ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** man dem fadenbildenden Polymer 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das fadenbildende Polymer, des Polymethylmethacrylats zumischt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** man dem fadenbildenden Polymer 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das fadenbildende Polymer, des Polymethylmethacrylats zumischt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** man zur kontinuierlichen Modifizierung der Polyethylenterephthalatschmelze einen Teil der Schmelze aus dem Hauptschmelzestrom abzweigt, diesen Teilstrom in einen Seitenstrom-Extruder einspeist, dort mit dem Polymethylmethacrylat beaufschlagt und dieses darin dispergiert, das dispergierte und gemischte Schmelzekonzentrat aus dem Seitenstrom zurück in die Hauptschmelzeleitung führt, dort auf die Endkonzentration verdünnt und anschließend die Schmelzemischung verspinnt.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** mittels eines Aufschmelzextruders eine PMMA-Schmelze erzeugt und diese in den Hauptschmelzestrom aus Polyethylenterephthalat injiziert wird, danach mit Hilfe einer Mischeinrichtung homogenisiert und im Matrix-Polymer dispergiert und anschließend die Schmelzemischung versponnen wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** von Polyethylenterephthalat-Granulat ausgegangen und dieses in einem Spinnextruder aufgeschmolzen wird, und daß das PMMA direkt zum Polyethylenterephthalat-Granulat in den Spinnextruder zudosiert und dort im Polyethylenterephthalat dispergiert wird, und man anschließend die Schmelzemischung verspinnt.

14. Verfahren nach Anspruch 11 oder Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polymethylmethacrylat in Perlenform zudosiert wird.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** gleichzeitig mit dem Polymethylmethacrylat noch weitere Zusatzstoffe oder Additive zudosiert und dem fadenbildenden Polymer beigemischt werden.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** die gebrauchsfertig dispergierte Schmelzemischung nicht unmittelbar anschließend zu Fäden versponnen, sondern zunächst granuliert und später an einer Spinnmaschine mit Aufschmelzextruder weiterverarbeitet wird.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei der Herstellung von Fasern die Abzugsgeschwindigkeit 800 bis 2.400 m/min beträgt.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei der Herstellung von teilweise orientierten Filamentgarnen die Abzugsgeschwindigkeit 3.000 bis 8.000 m/min beträgt.

Claims

1. Fibres and filaments predominantly consisting of polyethylene terephthalate as the thread-forming polymer, **characterised in that** they contain 0.1 to 4 wt.%, based on the thread-forming polymer, of polymethyl methacrylate with a weight-average molecular weight of between 20,000 and 200,000 g/mol as additional polymer, predominantly in the form of rod-shaped inserts, the lateral particle size of the rod-shaped inserts of additional polymer being less than 800 nm, measured in the as yet unoriented molten threads extruded from the spinneret and, and the speed of withdrawal of the spinning fibres during production being up to 8000 m/min, with the proviso that polymethyl methacrylate having a heat distortion temperature in the range from 105 to 130°C is excluded.

2. Fibres or filaments according to claim 1, **characterised in that** the rod-shaped inserts of polymethyl methacrylate have an average lateral diameter of less than 600 nm.
- 5 3. Fibres or filaments according to claim 1, **characterised in that** the rod-shaped inserts of polymethyl methacrylate have an average lateral diameter of less than 400 nm.
4. Fibres or filaments according to one of claims 1 to 3, **characterised in that** the polymethyl methacrylate has a weight-average molecular weight of between 50,000 and 160,000 g/mol.
- 10 5. Fibres or filaments according to one of claims 1 to 4, **characterised in that** the polymethyl methacrylate has a weight-average molecular weight of between 80,000 and 140,000 g/mol.
6. Fibres or filaments according to one of claims 1 to 5, **characterised in that** they contain 0.2 to 3 wt.% of polymethyl methacrylate.
- 15 7. Fibres or filaments according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** they contain 0.3 to 2 wt.% of polymethyl methacrylate.
- 20 8. Process for preparing melt-spun fibres and filaments consisting essentially of polyethylene terephthalate, by polycondensation or fusion of the thread-forming polymer followed by melt spinning, **characterised in that** 0.1 to 4 wt.%, based on the thread-forming polymer, of a polymer essentially consisting of polymethyl methacrylate with a weight-average molecular weight of between 20,000 and 200,000 g/mol is mixed into the thread-forming polymer before the melt spinning and is dispersed therein and, during the melt spinning, a withdrawal speed of the filaments of up to 8,000 m/min is set, while as a result of the dispersion, rod-shaped inserts of PMMA with a lateral particle size of less than 800 nm are obtained in the as yet unoriented molten threads extruded from the spinneret, with the proviso that polymethyl methacrylate with a heat distortion temperature in the range from 105 to 130°C is excluded.
- 25 9. Process according to claim 8, **characterised in that** 0.2 to 3 wt.%, based on the thread-forming polymer, of the polymethyl methacrylate are mixed into the thread-forming polymer.
- 30 10. Process according to one of claims 8 or 9, **characterised in that** 0.3 to 2 wt.%, based on the thread-forming polymer, of the polymethyl methacrylate are mixed into the thread-forming polymer.
- 35 11. Process according to one or more of claims 8 to 10, **characterised in that**, in order to carry out continuous modification of the polyethylene terephthalate melt, some of the melt is diverted out of the main flow of melt, this partial flow is fed into a lateral flow extruder, where it is acted upon by the polymethyl methacrylate and the latter is dispersed therein, the dispersed and mixed molten concentrate is passed back from the lateral flow into the main melt line, where it is diluted to the final concentration and then the molten mixture is spun.
- 40 12. Process according to one or more of claims 8 to 10, **characterised in that** a PMMA melt is produced by means of a melting extruder and this is injected into the main melt flow of polyethylene terephthalate, then homogenised using a mixer and dispersed in the matrix polymer and then the molten mixture is spun.
- 45 13. Process according to one or more of claims 8 to 10, **characterised in that** polyethylene terephthalate granules are used as starting materials and these are melted in a spinning extruder, and the PMMA is metered directly into the polyethylene terephthalate granules in the spinning extruder and is dispersed in the polyethylene terephthalate therein, and subsequently the molten mixture is spun.
- 50 14. Process according to claim 11 or claim 13, **characterised in that** the polymethyl methacrylate is added in bead form in metered amounts.
- 55 15. Process according to one or more of claims 8 to 14, **characterised in that** at the same time as the polymethyl methacrylate other supplements or additives are metered in and mixed with the thread-forming polymer.
16. Process according to one of more of claims 8 to 15, **characterised in that** the dispersed molten mixture ready for use is not immediately spun into filaments but is first granulated and later processed further in a spinning machine with a melting extruder.

17. Process according to one or more of claims 8 to 16, **characterised in that**, during the production of threads, the speed of withdrawal is 800 to 2,400 m/min.

18. Process according to one or more of claims 8 to 16, **characterised in that** in the production of partially oriented filament yarns the speed of withdrawal is 3,000 to 8,000 m/min.

Revendications

1. Fibres et filaments constitués principalement de polytéréphthalate d'éthylène comme polymère qui forme les fils, **caractérisés en ce qu'**

ils contiennent de 0,1 à 4 % en poids rapporté au polymère qui forme les fils, de polyméthacrylate de méthyle ayant un poids moléculaire moyen en poids, compris entre 20.000 et 200.000 g/mol comme autre polymère, principalement sous la forme d'insertions en forme de bâtonnets, mesuré dans les fils de fusion extrudés de la buse de filage non encore orientés, dans lesquels la taille de particules latérale des insertions en forme de bâtonnets de l'autre polymère est plus petite que 800 nm et dans lesquels la vitesse d'écoulement des fils de filage lors de la production s'élève jusqu'à 8000 m/min. Avec la précision que le polyméthacrylate de méthyle est exclus avec une température de stabilité de forme dans la plage de 105 à 130°C.

2. Fibres ou filaments conformément à la revendication 1, **caractérisés en ce que** les insertions de polyméthacrylate de méthyle en forme de bâtonnets, possèdent un diamètre latéral moyen inférieur à 600 nm.

3. Fibres ou filaments conformément à la revendication 1, **caractérisés en ce que** les insertions de polyméthacrylate de méthyle en forme de bâtonnets, possèdent un diamètre latéral moyen inférieur à 400 nm.

4. Fibres ou filaments conformément à l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisés en ce que** le polyméthacrylate de méthyle possède un poids moléculaire moyen en poids, compris entre 50.000 et 160.000 g/mol.

5. Fibres ou filaments conformément à l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisés en ce que** le polyméthacrylate de méthyle possède un poids moléculaire moyen en poids compris entre 80.000 et 140.000 g/mol.

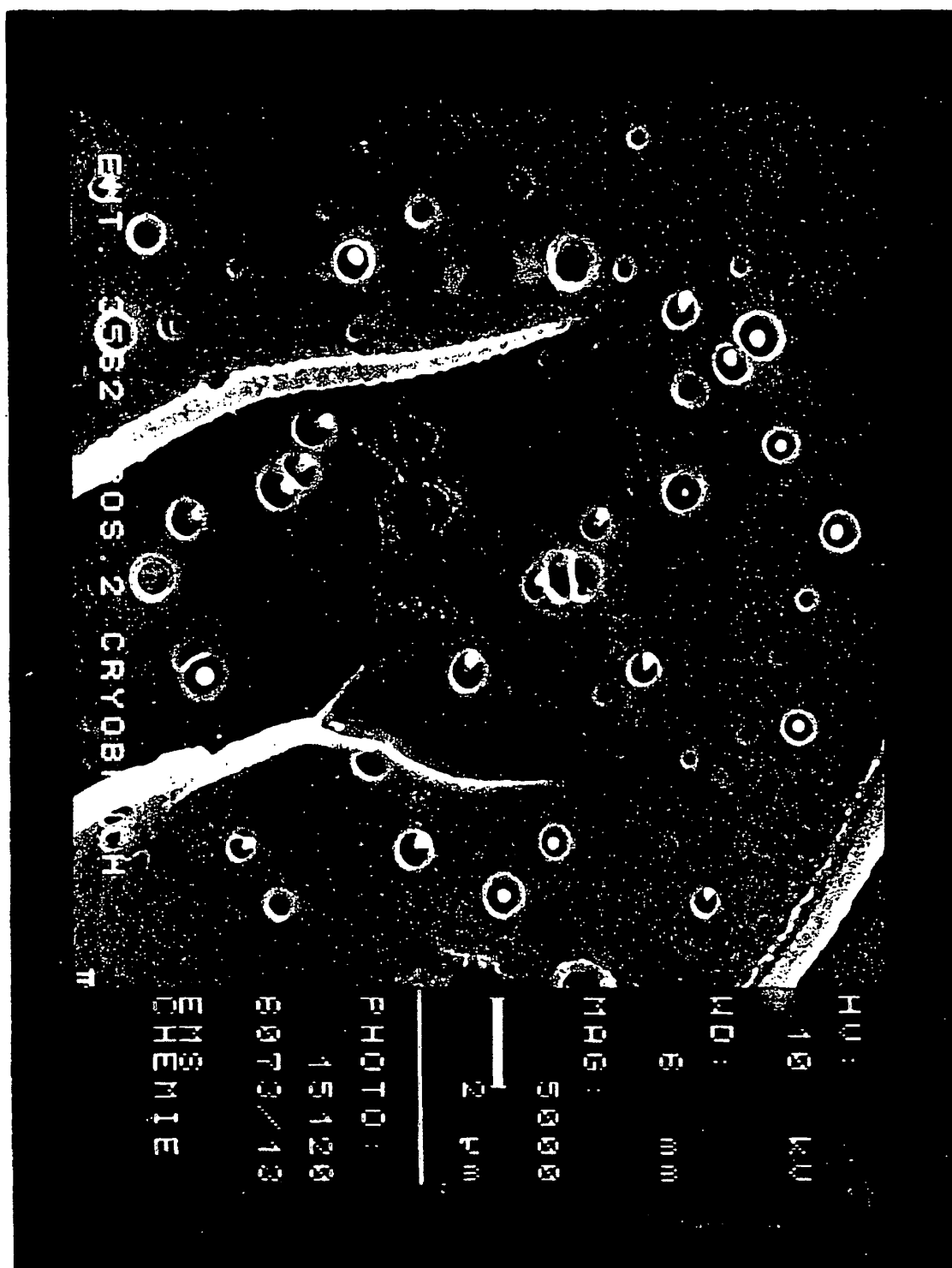
6. Fibres ou filaments conformément à l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisés en ce qu'** ils renferment de 0,2 à 3 % en poids de polyméthacrylate de méthyle.

7. Fibres ou filaments conformément à l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisés en ce qu'** ils renferment de 0,3 à 2 % en poids de polyméthacrylate de méthyle.

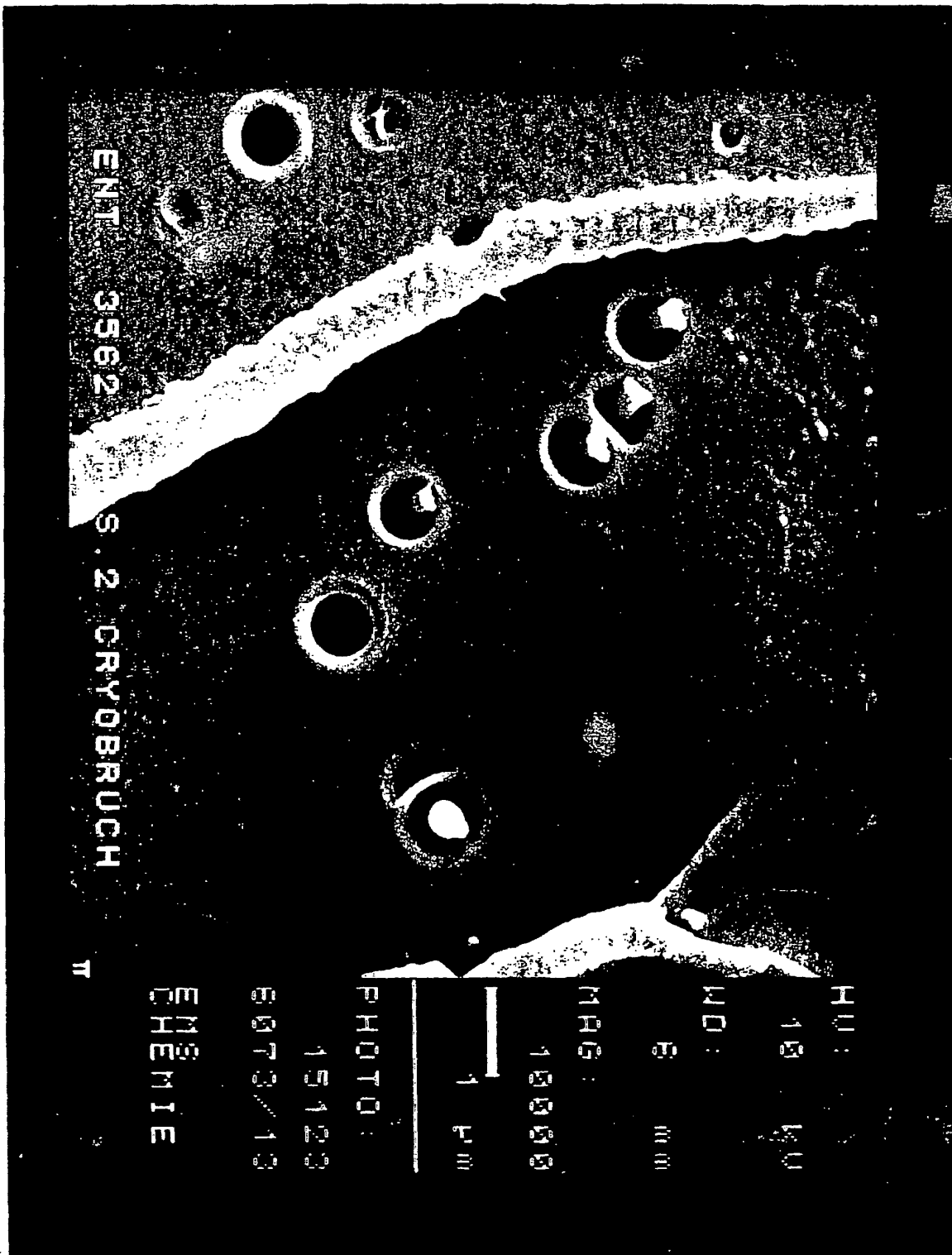
8. Procédé de production de fibres et de filaments consistant essentiellement en du polytéréphthalate d'éthylène, filés par fusion, par polycondensation ou mise en fusion du polymère qui forme les fibres et filage par fusion, consécutif, **caractérisé en ce qu'**

on mélange au polymère qui forme les fibres de 0,1 à 4 % en poids, rapporté au polymère qui forme les fibres, d'un polymère à base essentiellement de polyméthacrylate de méthyle ayant un poids moléculaire moyen en poids compris entre 20.000 et 200.000 g/mol avant le filage par fusion et on l'y met en dispersion et **en ce qu'** on règle lors du filage par fusion une vitesse d'écoulement des fils de jusqu'à 8.000 m/min, grâce à quoi, par la mise en dispersion dans les fibres de fusion extrudés de la buse de filage encore non orientées, on obtient des insertions en forme de bâtonnets de PMMA ayant une taille latérale de particules inférieure à 800 nm, avec la précision que le polyméthacrylate de méthyle est éliminé avec une température de stabilité de forme dans la plage de 105 à 130°C.

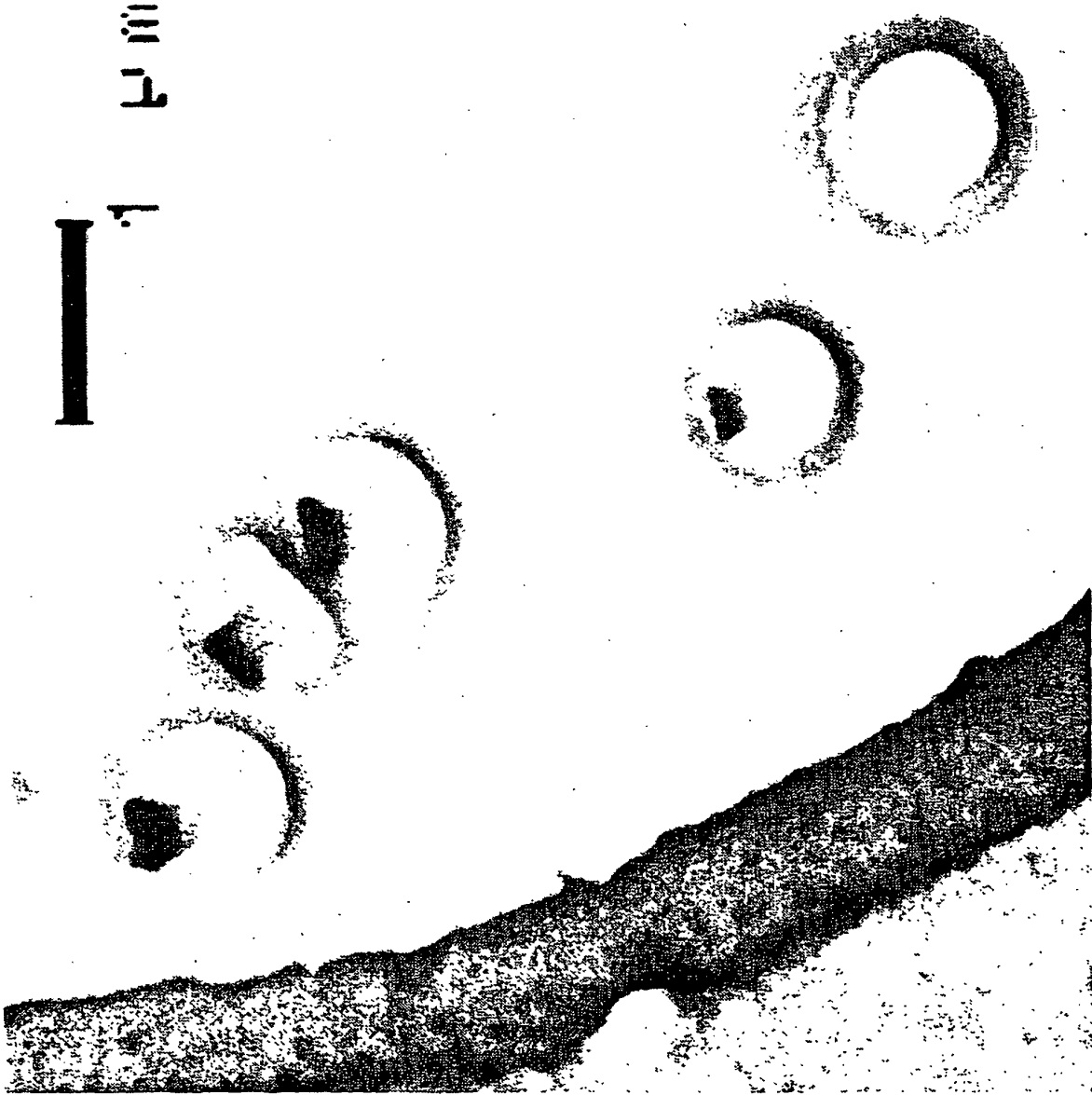
9. Procédé selon la revendication 8,
caractérisé en ce qu'
 on mélange au polymère qui forme les fils de 0,2 à 3 % en poids rapporté au polymère qui forme les fils, de polyméthacrylate de méthyle.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9,
caractérisé en ce qu'
 on mélange au polymère qui forme les fils, de 0,3 à 2 % en poids, rapporté au polymère qui forme les fils de polyméthacrylate de méthyle.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10,
caractérisé en ce qu'
 on branche en vue de la modification continue du produit de fusion de polytéréphtalate d'éthylène, une partie du produit de fusion provenant du courant de fusion principal, on injecte ce courant partiel dans une extrudeuse à courant latéral, on y met en contact avec le polyméthacrylate de méthyle et on y met en dispersion celui-ci, on ramène le concentré de produit de fusion mis en dispersion et mélangé provenant du courant latéral dans la conduite de fusion principale, où on le dilue à la concentration finale et ensuite on file le mélange de fusion.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10,
caractérisé en ce qu'
 on obtient à l'aide d'une extrudeuse de mise en fusion, un produit de fusion de PMMA et on injecte celui-ci dans le courant de fusion principal à base de polytéréphtalate d'éthylène, ensuite on homogénéise à l'aide d'un dispositif de mélange et on met en dispersion dans le polymère de matrice et ensuite on file le mélange de produits de fusion.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10,
caractérisé en ce qu'
 on part du granulé de polytéréphtalate d'éthylène et on met en fusion celui-ci dans une extrudeuse de filage, on ajoute par doses le PMMA directement au granulé de polytéréphtalate d'éthylène dans l'extrudeuse de filage où on le met en dispersion dans le polytéréphtalate d'éthylène, et on file ensuite le mélange de produits de fusion.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 ou 13,
caractérisé en ce que
 le polyméthacrylate de méthyle est ajouté par doses sous forme de perles.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 14,
caractérisé en ce qu'
 on ajoute par dose en même temps que le polyméthacrylate de méthyle encore d'autres produits additionnels ou additifs, et on les mélange au polymère qui forme les fils.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 15,
caractérisé en ce que
 le mélange de produits de fusion mis en dispersion, prêt à l'emploi n'est pas filé directement ensuite en fils, mais est en premier lieu granulé et ensuite transformé sur une machine de filage, avec une extrudeuse de mise en fusion.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 16,
caractérisé en ce que
 lors de la production des fibres, la vitesse d'écoulement s'élève de 800 à 2400 m/min.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 16,
caractérisé en ce que
 lors de la production de fils de filament partiellement orientés, la vitesse d'écoulement s'élève de 3000 à 8000 m/min.



Figur 1



Figur. 2



Figur 3