(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 244 829 B1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
11.02.2004 Patentblatt 2004/07

(21) Anmeldenummer: **00972531.8**

(22) Anmeldetag: **14.11.2000**

(51) Int Cl.[7]: **D01F 6/62**, D01F 1/10

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/CH2000/000606

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2001/040554 (07.06.2001 Gazette 2001/23)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HYDROLYSESTABILISIERTEN MONOFILAMENTEN AUS POLYESTER UND DEREN VERWENDUNG**

METHOD FOR THE PRODUCTION OF HYDROLYSIS STABILIZED POLYESTER MONOFILAMENTS AND USE THEREOF

PROCEDE DE FABRICATION DE MONOFILAMENTS DE POLYESTER STABILISES PAR HYDROLYSE ET UTILISATION DESDITS FILAMENTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

(30) Priorität: **03.12.1999 CH 222899**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.10.2002 Patentblatt 2002/40

(73) Patentinhaber: **Rhodia Industrial Yarns AG**
6021 Emmenbrücke (CH)

(72) Erfinder: **SAMELI, Werner**
CH-6020 Emmenbrücke (CH)

(74) Vertreter: **Herrmann, Peter Johannes, Dr. et al**
Rhodia Industrial Yarns AG
Patentabteilung MB
6021 Emmenbrücke (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 1 929 149
DE-A- 19 526 405
US-A- 4 171 422

- **DATABASE CHEMABS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SHIMA, TAKEO ET AL: "Polyesters with low carboxy end group contents" retrieved from STN Database accession no. 81:153481 XP002134472 & JP 48 041713 B (TEIJIN LTD.) 7. Dezember 1973 (1973-12-07)**

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).

EP 1 244 829 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrolysestabilisierten Monofilamenten aus einem nachkondensierten Polyestergranulat mit einem Viskositätsindex (VI) von wenigstens 90 ml/g und deren Verwendung in Geweben für die Lebensmittel-, Pharma und Papierindustrie.

[0002] Zur Herstellung von Transportbändern und zur Filtration in der Lebensmittelindustrie werden aus wirtschaftlichen Gründen vorwiegend Gewebe aus Polyester eingesetzt. Moderne Produktionsanlagen in der Lebensmittelindustrie werden schneller und bei erhöhten Temperaturen gefahren. Die Bedingungen, unter denen die Transportbänder oder Filtergewebe eingesetzt werden, erfordern wegen der oft hohen Temperaturen und der hohen Feuchtigkeit eine gute Hydrolysebeständigkeit der Materialien. Es ist bekannt, daß reines, nachkondensiertes Polyethylenterephthalat in feucht heißem Medium nicht hydrolysebeständig ist und somit den Anforderungen der Lebensmittelindustrie nur teilweise genügt. Außerdem dürfen die Monofilamente aus Polyester keine toxischen Zusätze enthalten.

[0003] Unter Polyester (PET) sind Thermoplaste zu verstehen, welche wenigstens 95 Gew.-% Polyethylenterephthalat-, Polybutylenterephthalat- und Polynaphthalat-Einheiten aufweisen.

[0004] Die Erhöhung der Hydrolysebeständigkeit von Polyethylenterephthalat durch Zugabe von Carbodiimiden ist lange bekannt. Sie führen auch zu einer zufriedenstellenden Hydrolysebeständigkeit des Polyesters, sind aber toxisch, führen zu Hautreizungen und zu einer Verschlechterung des Weissgrads.

[0005] Aus der DE-A-19 526 405 ist ein Verfahren zur Reduzierung der Carboxylendgruppen von Polyester bekannt. Beim bekannten Verfahren wird Alkylencarbonat mit Allyltriphenylphosphoniumbromid als Katalysator vorzugsweise in die Zuleitung zum Nachkondensationsreaktor gearbeitet. Im resultierenden nachkondensierten Polyester soll ein möglichst geringer Viskositätsabbau stattfinden. Das bekannte Verfahren dient zur Thermostabilisierung und Farbstabilisierung eines Polysters. Das bekannte nachkondensierte Polyestergranulat soll zur Herstellung von hochfesten Garnen für Reifencord geeignet sein, welche in der Regel aus Multifilamenten bestehen. Solche Garne müssen zwar während des Vulkanisierens thermostabil sein und die Farbe möglichst wenig verändern, sind aber feuchter Hitze kaum ausgesetzt. Erst das nachkondensierte Polyestergranulat ist als Ausgangsmaterial zur Herstellung von hochfesten Garnen vorgesehen. Allerdings werden keine Angaben über die Herstellung der Garne und deren Reisskraft gemacht. Die Herstellung von Monofilamenten wird nicht offenbart.

[0006] Das bekannte Verfahren hat den Nachteil, daß das nachkondensierte Polyestergranulat zur Herstellung von Garnen erneut aufgeschmolzen werden muß. Dabei erfolgt in Gegenwart von Polycarbonat mit Katalysator ein thermischer Abbau unter Bildung von Gasblasen, welche in einem Faden, insbesondere in einem Monofilament zu einer Störung der Polyesterstruktur und damit zu Unhomogenität führen kann. Weiter werden als Katalysatoren Halogenide eingesetzt, die den Nachteil aufweisen, daß sie auch in kleinsten Mengen eine Verfärbung bewirken und bei der Entsorgung durch Verbrennen giftige Säuregase bilden (HCl, HBr).

[0007] Aus der US-A-3 657 191 ist ein Verfahren zur Verminderung der Carboxyl-Endgruppen von Polyester zur Herstellung auch von Monofilamenten bekannt. Darin wird die Möglichkeit der Verwendung von Ethylencarbonat genannt, ohne daß Ausführungsbeispiele beschrieben werden. Alle Beispiele wurden mit monofunktionalem Glycidilether ausgeführt. Das bekannte Verfahren läßt keinen Vergleich mit den erhaltenen Ergebnissen zu. Ein Nachteil im bekannten Verfahren sind die langen Reaktionszeiten zur Blockierung der Carboxyl-Endgruppen.

[0008] Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung von hydrolysebeständigen, atoxischen, homogene Monofilamente, die keine Einschlüsse oder Dickstellen aufweisen, aus Polyestern für den Einsatz in der Lebensmittel-, Pharma- und Papierindustrie.

[0009] Eine weitere Aufgabe ist es, ein Monofilament aus Polyester herzustellen, das eine über dem Stand der Technik verbesserte Hydrolysebeständigkeit aufweist.

[0010] Noch eine weitere Aufgabe ist die Verwendung des hydrolysestabilisierten Polyestermonofilaments zur Herstellung von Geweben für Transportbänder und Filtergewebe für die Lebensmittel- und Pharmazeutischen-, und Papierindustrie.

[0011] Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, daß einem Polyestergranulat mit einem Viscositätsindex (VI) von wenigstens 90 ml/g ein flüssiges Additivgemisch aus Ethylencarbonat und einem Alkylphosphoniumsalz unmittelbar vor dem Extruder kontinuierlich zudosiert wird. Die kontinuierliche Zudosierung zum Granulat gewährleistet eine gute Homogenisierung bei einer überraschend kurzen Reaktionszeit.

[0012] Als Ethylencarbonat(EC) (1,3-Dioxalan-2-on) wird das handelsübliche Produkt mit einem Schmelzpunkt von etwa 39°C verwendet. Die Herstellung erfolgt aus Ethylenoxid und flüssigem Kohlenstoffdioxid. Ethylencarbonat gilt nach Angaben des "Registry of toxic Effekts of Chemical Substances" vom US Department of Health, Education and Welfare als ungefährlich. Außerdem wird bei der Reaktion im Polyester nur CO_2-Gas frei. Der verbleibende Glykolrest wird an der Polyesterendgruppe angelagert.

[0013] Als Katalysatoren sind Alkyl phosphoniumsalze geeignet, wie Tetrabutylphosphonium-acetat (TBPA). Sie dienen als Katalysatoren zur Blockierung der Carboxylendgruppen des Polyesters.

[0014] Das zuverwendende flüssige Additiv besteht aus 0.15 Gew.-% bis 0.5 Gew.-% Ethylencarbonat und 0.005 Gew.-% bis 0.025 Gew.-%, insbesondere 0.010

Gew.-% bis 0.020 Gew.-%, bevorzugt 0.11 Gew.-% bis 0.15 Gew.-% eines Alkylphosphoniumsalzes, bezogen auf das Polyestergranulat. Bei weniger als 0.005 Gew.-% des Katalysators ist die Restreisskraft zu gering; bei mehr als 0.025 Gew.-% ist die Restreisskraft ebenfalls zu gering und das Monofilament für technische Zwecke nicht brauchbar.

[0015] Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polyestermonofilament weist eine Restreisskraft nach einer Behandlung von 6 Tagen in Wasser bei einer Temperatur von 125°C von mehr als 55 % und einen Viskositätsindex von wenigsten 75 ml/g auf, was eine wesentliche Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit von Monofilamenten gegenüber dem Stand der Technik bedeutet.

Messmethoden:

[0016]

Viskositätsindex nach ISO-Norm 1628

Reisskraft gemessen als Höchstzugkraft in N nach DIN 53 834, Teil 1, S. 177.

Restreisskraft : eiskraft des behandelten Fadens in % bezogen auf die Reiskraft des unbehandelten Fadens.

Hydrolysebeständigkeit :

[0017] Die Monofilamente wurden zwischen 3 und 8 Tagen in einem Autoklaven bei 125°C in Wasser behandelt. Nach der Hydrolyse wurde die Temperatur auf unter 100°C abgesenkt, die Fäden entnommen und die Restreisskraft bestimmt.

[0018] Die Verwendung der hydrolysebeständigen Monofilamente aus Polyester ist insbesondere zur Herstellung von Geweben zum Einsatz in der Lebensmittel,- Pharma- und Papier-industrie geeignet.

[0019] Der Einsatz von hydrolysebeständigem Polyester beschränkt sich nicht nur auf die Herstellung von Monofilamenten, sondern kann allgemein für technische Garne erfolgen.

[0020] Die Erfindung soll anhand von Beispielen näher beschrieben werden:

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

[0021] Als Ausgangspolymer für alle Beispiele dient ein nachkondensiertes Polyethylenterephthalat in Granulatform mit einer Granulatviskosität VI von 98 ml/g. Dieses Granulat wird in einem Extruder aufgeschmolzen und durch Spinndüsen zu Monofilamenten mit einem Durchmesser von 0.50 mm extrudiert. Die Monofilamente wurden auf herkömmliche Weise in Wasser abgekühlt, verstreckt, relaxiert, mit einem Präparationsmittel versehen und aufgewickelt.

Beispiel 2

[0022] 0.23 Gew.-% Ethylencarbonat puriss. (EC) werden mit 0.011 Gew.-% Tetra-n-butylphosphoniumactetat (TBPA), bezogen auf Polyethylenterephthalat (PET) vermischt, aufgeschmolzen und flüssig bei 50°C vor dem Extruder dem PET-Granulat zudosiert. Weiterverarbeitung analog Beispiel 1.

Beispiel 3

[0023] 0.25 Gew.-% Ethylencarbonat puriss. (EC) werden mit 0.015 Gew.-% Tetra-n-butylphosphoniumactetat (TBPA), bezogen auf Polyethylenterephthalat (PET) vermischt, aufgeschmolzen und flüssig bei 50°C vor dem Extruder dem PET-Granulat zudosiert. Weiterverarbeitung analog Beispiel 1.

[0024] Die Ergebnisse der Bestimmung der Hydrolysebeständigkeit sind in Diagrammen graphisch dargestellt. Es zeigen:

Fig. 1 Verlauf der Restreisskraft (RK%) mit und ohne erfindungsgemässes Additiv.

Fig. 2 Restreisskraft in Funktion der Katalysatormenge nach 6 Tagen Behandlung in Wasser bei 125°C und 1.5 bar.

[0025] Bei Figur 1 zeigt Kurve 1 den Verlauf der Restreisskraft [%] eines bekannten Polyestermonofilaments ohne Zusatz im Verlauf der Zeit; Kurve 2 den Verlauf des erfindungsgemässen Monofilaments.

[0026] In Fig. 2 ist die Restreisskraft in Funktion der Katalysatormenge nach einer Behandlung in Wasser bei 125°C und 1.5 bar während 6 Tagen aufgezeichnet. Die Hydrolysebeständigkeit, ausgedrückt in Prozent Restreisskraft in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration, durchläuft bei etwa 0.14 g/kg ein Maximum und entspricht somit der optimalen Menge.

Beständigkeitstest des Additivgemisches

[0027] 2,5 g Ethylencarbonat und als Katalysator 0,214 g Tetrabutylphosphoniumphosphat, in 70% Methanol, wurde im Wasserbad bei ca.50 °C aufgeschmolzen, homogenisiert und je 0,2 g in Schraubdeckelreagenzgläser dosiert. Letztere wurden unterschiedlich lange bei 120° C im Trockenschrank exponiert, anschließend gekühlt und mit 10 ml Methanol gelöst. Nach vergleichender GC-Analyse fand keine Reaktion statt, d. h. Ethylencarbonat wurde durch die Hitze nicht verändert.

[0028] Ethylencarbonat zur Veresterung der COOH-Gruppen des Polyesters ergaben überraschend tiefe COOH-Werte und gute Farbe am Monofil.

[0029] Die erfindungsgemässen Monofilamente aus Polyester weisen in überraschender Weise nach der Behandlung in Wasser bei 125°C nach 6 Tagen eine we-

sentlich verbesserte Reisskraft gegenüber bekannten nicht hydrolysestabilisierten Monofilamenten auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hydrolysestabilisierten Monofilamente aus einem nachkondensierten Polyestergranulat mit einem Viskositätsindex (VI) von wenigstens 90 ml/g und mit einem Durchmesser 0.12 - 0.80 mm durch Schmelzspinnen, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem nachkondensierten Polyestergranulat ein flüssiges Additivgemisch aus 0.15 Gew.-% bis 0.5 Gew.-% Ethylencarbonat und 0.005 Gew.-% (50 ppm) bis 0.025 Gew.-% (250 ppm) eines Alkylphosphoniumsalzes, bezogen auf das Polyestergranulat als Katalysator unmittelbar vor dem Extruder dem Polyestergranulat kontinuierlich zudosiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Alkylphosphoniumsalz Tetra-n-butylphosphoniumactetat (TBPA) verwendet wird.

3. Monofilament, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, **gekennzeichnet durch** eine Restreisskraft nach einer Behandlung 6 Tagen in Wasser bei einer Temperatur von 125°C von mehr als 55 % und einem Viskositätsindex von wenigsten 75 ml/g.

4. Verwendung der Monofilamente nach Anspruch 3 zur Herstellung von technischen Geweben zum Einsatz in der Lebensmittel-, Pharma- und Papierindustrie.

Claims

1. A method for the preparation of hydrolysis-stabilized monofilaments from a post-condensed polyester granulate with a viscosity index (VI) of at least 90mL/g and with a diameter of 0.12 - 0.80 mm by melt spinning, wherein a liquid mixture of the additives comprising 0.15% by weight to 0.5% by weight of ethylene carbonate and 0.005% by weight (50 ppm) to 0.025% by weight (250 ppm) of an alkyl phosphonium salt as catalyst, based on the polyester granulate, is added continuously to the post-condensed polyester granulate before it enters the extruder.

2. The method of claim 1, wherein tetra-n-butyl phosphonium acetate (TBPA) is used as alkyl phosphonium salt.

3. A monofilament, prepared by the method of claim 1, wherein the residual tensile strength after a treatment of 6 days in water at a temperature of 125°C is more than 55% and the viscosity is at least 75mL/g.

4. Use of the monofilaments of claim 2 for the preparation of industrial fabrics for use in the food, pharmaceutical and paper industries.

Revendications

1. Procédé permettant de fabriquer, par filage par fusion, des monofilaments stabilisés vis-à-vis de l'hydrolyse, à partir d'un granulé de polyester post-condensé possédant un indice de viscosité (IV) d'au moins 90 ml/g et avec un diamètre de 0,12 à 0,80 mm, **caractérisé en ce que**, au granulé de polyester post-condensé, on ajoute en continu, immédiatement avant l'extrudeuse, en une quantité dosée, un mélange d'additifs liquide constitué de 0,15 % en poids à 0,5 % en poids de carbonate d'éthylène et de 0,005 % en poids (50 ppm) à 0,025 % en poids (250 ppm) d'un sel d'alkylphosphonium en tant que catalyseur, rapportés au granulé de polyester.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on utilise, comme sel d'alkylphosphonium, de l'acétate de tétra-n-butylphosphonium (TBPA).

3. Monofilament fabriqué selon le procédé conforme aux revendications 1 et 2, **caractérisé par** une résistance à la traction résiduelle supérieure à 55 %, après un traitement de 6 jours dans l'eau à une température de 125 °C, et par un indice de viscosité d'au moins 75 ml/g.

4. Utilisation des monofilaments selon la revendication 3 pour la fabrication de tissus techniques destinés à être employés dans l'industrie des produits alimentaires, l'industrie pharmaceutique ou l'industrie du papier.

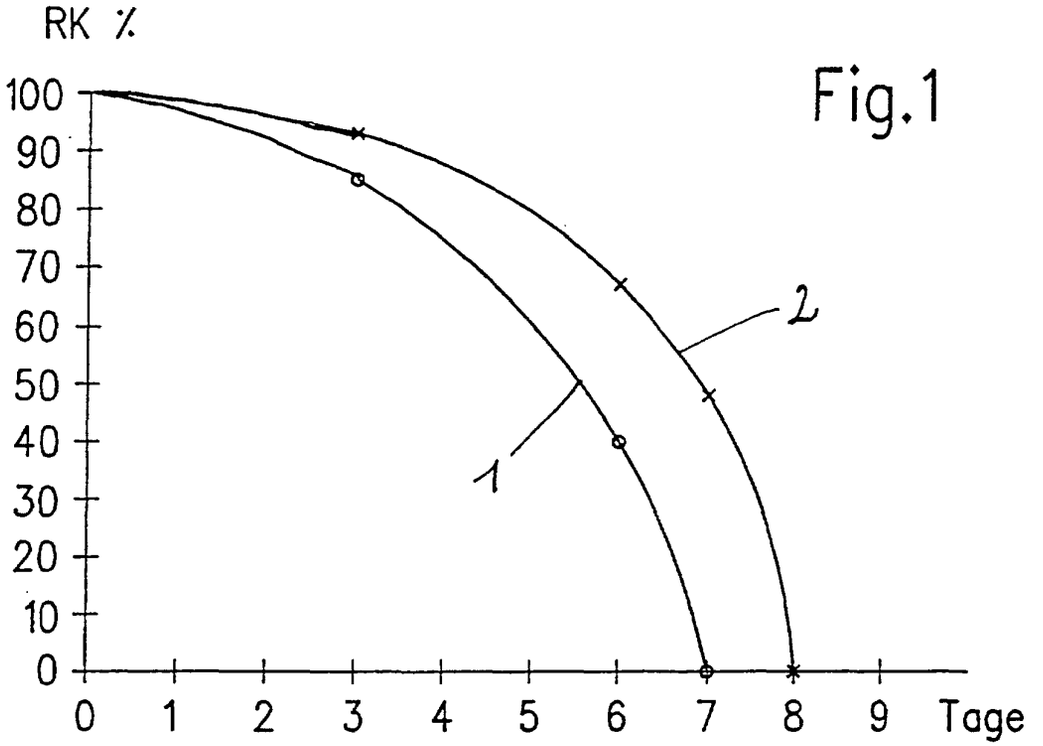

RK %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 Tage
1
2

Fig.1

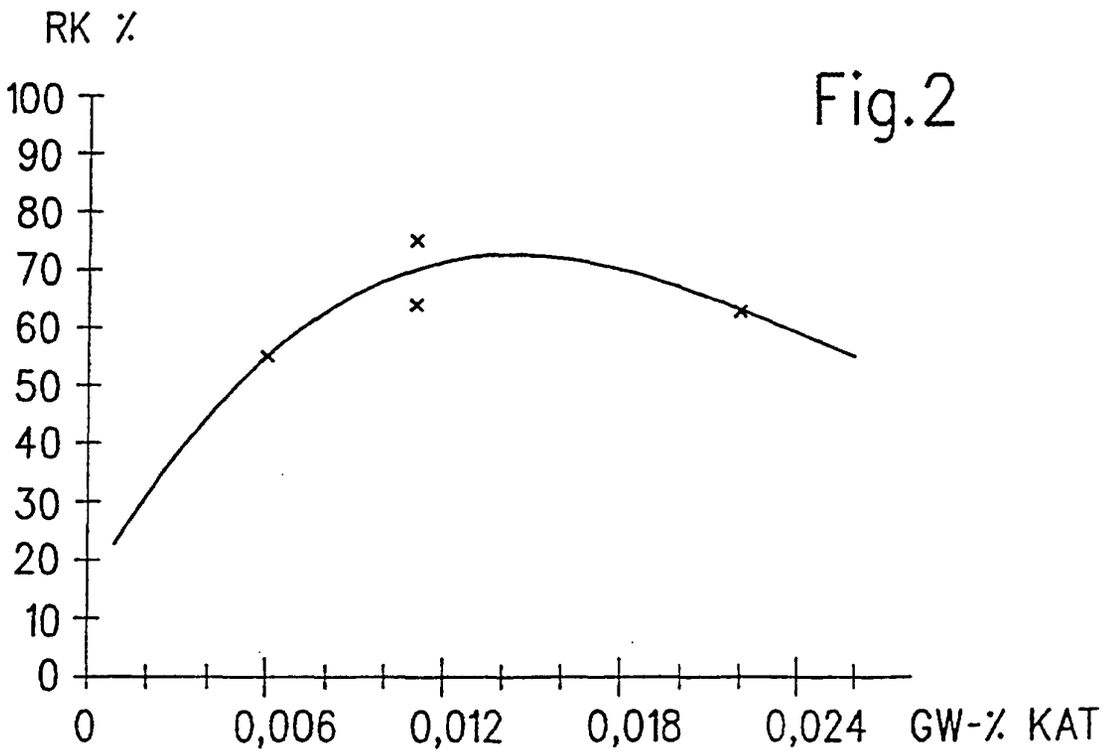

RK %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0 0,006 0,012 0,018 0,024 GW-% KAT

Fig.2