

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. November 2001 (29.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/90454 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: D01F 6/92 (74) Anwälte: MAI, Peter usw.; John-F.-Kennedy-Strasse 4, 65189 Wiesbaden (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05851 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Mai 2001 (22.05.2001) (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 22 889.5 25. Mai 2000 (25.05.2000) DE  
101 15 203.5 27. März 2001 (27.03.2001) DE

(71) Anmelder: RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE];  
Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE). ZIMMER AG  
[DE/DE]; Borsigallee 1, 60388 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: SCHWIND, Helmut; Treuenerstrasse 5, 63457  
Hanau (DE). UDE, Werner; Birngartenweg 115, 64293  
Darmstadt (DE). JANAS, Wolfgang; Am Borngraben  
6, 63826 Geilsebach (DE). KLEIN, Alexander; Im Bi-  
enengarten 4, 55218 Ingelheim (DE). KRETSCHMANN,  
Bernd; Dolmenweg 7, 63755 Alzenau (DE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SYNTHETIC FIBRES FROM A FIBRE-FORMING POLYMER-BASED MELT BLEND

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SYNTHETISCHEN FÄDEN AUS EINER AUF FASERBILDENDEN POLYMEREN BASIERENDEN SCHMELZE-MISCHUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing synthetic fibres from a melt blend that is based on fibre-forming matrix polymers. According to said method, at least one second amorphous additive polymer is added to the fibre-forming matrix polymers, said additive polymer being incompatible with the fibre-forming matrix polymer, in a quantity of 0.05 to 5 wt.-%, relative to the combined total weight of fibre-forming matrix polymer and the additive polymer with which it is incompatible. The method is characterized in that an additive polymer, which can be obtained by multiple initiation, is added. The invention also relates to synthetic fibres obtained by said method and to the further processing of the same.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Fäden aus einer auf faserbildenden Matrix-Polymeren basierenden Schmelze-Mischung, bei welchem Verfahren dem faserbildenden Matrix-Polymeren wenigstens ein zweites amorphes Additiv-Polymer, welches mit dem faserbildenden Matrix-Polymer unverträglich ist, in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an faserbildendem Matrix-Polymer und mit diesem unverträglichen Additiv-Polymer, zugesetzt wird, welches Verfahren sich dadurch auszeichnet, dass man ein Additiv-Polymer zusetzt, das durch mehrfache Initiierung erhältlich ist. Weiterhin bezieht sich die vorliegende Erfindung auch auf die durch das Verfahren erhältlichen synthetischen Fäden sowie ihre Weiterverarbeitung.



WO 01/90454 A1

Verfahren zur Herstellung von synthetischen Fäden  
aus einer auf faserbildenden Polymeren basierenden Schmelze-Mischung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von synthetischen Fäden aus einer auf faserbildenden Polymeren basierenden Mischung. Die Fäden können einerseits als Endlosfäden verwendet oder aber zu Stapelfasern weiterverarbeitet werden.

10

Das Verspinnen von Polymermischungen zu synthetischen Fäden ist bereits bekannt. Es hat das Ziel, bei einer bestimmten Spinnengeschwindigkeit eine höhere Reißdehnung im Spinnfaden zu erhalten als ohne Modifizierung durch Zusatz-Polymer. Dadurch soll ein höheres Verstreckverhältnis zur Herstellung des Endgarns möglich sein, was eine höhere Produktivität der Spinnereinheit bewirken soll.

15

Die Produktionssteigerung zielt auf eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Herstellungsprozesses. Diese wird durch Produktionserschwerisse und teurere Hochgeschwindigkeitseinrichtungen in gewissem Maße wieder geschmälert. Wesentlich von Einfluß sind die zusätzlichen Kosten für das Additiv-Polymer, so daß es in Abhängigkeit von der Zugabemenge sogar einen Nullpunkt für die Wirtschaftlichkeit gibt. Auch spielt die Verfügbarkeit der Additiv-Polymere am Markt eine wichtige Rolle. Aus diesen Gründen scheiden eine Vielzahl der in der Literatur beschriebenen Additive für die großtechnische Umsetzung aus.

20

25

Der Produzent oder Verfahrensgeber muß die gesamte Produktionskette berücksichtigen und kann an der Produktionssteigerung eines Teilschrittes (z. B. der Spinnerei) nicht haltmachen. Die Folgeprozesse dürfen nicht beeinträchtigt werden.

Inbesondere ist es ein Hauptziel dieser Erfindung, die Weiterverarbeitungsbedingungen in den Folgeschritten nicht zu schmälern, bevorzugt zu verbessern, und das trotz erhöhter Spinnengeschwindigkeit.

- 5 So werden beispielweise für die Herstellung von POYs im Stand der Technik für Polymermischungen sehr hohe Reißdehnungen auch für hohe Spinnengeschwindigkeiten genannt, die eine starke Reduzierung des Orientierungsgrades kennzeichnen. Derartige Spinnfäden sind bekannterweise nicht lagerstabil und lassen sich in Strecktexturierprozessen bei hohen Geschwindigkeiten nicht anlegen und verarbeiten.
- 10 Bei hohen Spinnengeschwindigkeiten angegebene Reißdehnungen < 70 % wiederum weisen auf einen erheblichen Kristallisationsgrad hin, der die erzielbaren Festigkeiten im Texturierprozeß reduziert.

- Erste Ansätze zur Lösung dieser Probleme werden in den Druckschriften
- 15 EP 0 047 464 B (Teijin), DE 197 07 447 (Zimmer), DE 199 37 727 (Zimmer), DE 199 37 728 (Zimmer) und WO 99/07 927 (Degussa) offenbart. EP 0 047 464 B betrifft ein unverstrecktes Polyester-Garn, wobei durch Zusatz von 0,2 - 10 Gew.-% eines Polymeren des Typs  $-(\text{-CH}_2\text{-CR}_1\text{R}_2\text{-})_n\text{-}$ , wie Poly(4-methyl-1-penten) oder Polymethylmethacrylat, eine verbesserte Produktivität durch Erhöhung der
- 20 Reißdehnung des Spinnfadens bei Geschwindigkeiten zwischen 2500 - 8000 m/min und entsprechend höheren Verstreckverhältnissen erhalten wird. Notwendig ist eine feine und gleichmäßige Dispersion des Additiv-Polymers durch Mischen, wobei der Teilchendurchmesser  $\leq 1 \mu\text{m}$  zur Vermeidung von Fibrillenbildung sein muß.
- Maßgebend für die Wirkung soll das Zusammenwirken dreier Eigenschaften sein - die
- 25 chemische Additivstruktur, die ein Verdehnen der Additivmoleküle kaum zuläßt, die geringe Mobilität und die Kompatibilität von Polyester und Additiv. Die Maßnahmen dienen der Produktivitätssteigerung. Anforderungen für das Strecktexturieren sind nicht offenbart. Die Nacharbeitung der technischen Lehre im Rahmen von WO

99/07927 ergab einen hohen Additivverbrauch und damit verbunden eine Beeinträchtigung der Qualität und Weiterverarbeitbarkeit.

- DE 197 07 447 (Zimmer) betrifft die Herstellung von Polyester- oder Polyamid-
- 5 Filamenten mit einer Reißdehnung  $\leq 180$  %. Die Zugabe von 0,05 bis 5 Gew.-% eines Copolymers aus 0 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure-alkylester, 0 bis 40 Gew.-% Maleinsäure(anhydrid) und 5 bis 85 Gew.-% Styrol zum Polyester oder Polyamid ermöglicht eine deutliche Erhöhung der Spinnabzugsgeschwindigkeit.
- 10 In der Druckschrift DE 199 37 727 (Zimmer) wird die Herstellung von Polyester-Stapelfasern aus einer Polymermischung offenbart, die 0,1 bis 2,0 Gew.-% eines inkompatiblen, amorphen, polymeren Additivs enthält, welches eine Glasumwandlungstemperatur im Bereich von 90 bis 170°C aufweist. Dabei soll das Verhältnis der Schmelzeviskosität des polymeren Additivs zur Schmelzeviskosität der
- 15 Polyesterkomponente 1:1 bis 10:1 betragen.

- DE 199 37 728 (Zimmer) bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von HMLS-Fäden aus Polyester, polymeren Additiv und gegebenenfalls Zusatzstoffen mit einer Spinnabzugsgeschwindigkeit von 2500 bis 4000 m/min. Dabei soll das polymere
- 20 Additiv eine Glasumwandlungstemperatur im Bereich von 90 bis 170°C aufweisen und das Verhältnis der Schmelzeviskosität des polymeren Additivs zur Schmelzeviskosität der Polyesterkomponente 1:1 bis 7:1 betragen.

- WO 99/07 927 betrifft die Herstellung von POYs durch Verspinnen von
- 25 Polymermischungen auf Polyesterbasis mit einer Abzugsgeschwindigkeit  $v$  von mindestens 2500 m/min, wobei dem Polyester ein zweites, amorphes, thermoplastisch verarbeitbares Copolymer mit einer Glasumwandlungstemperatur von mehr als 100 °C zugesetzt wird. Dabei beträgt das Verhältnis der Schmelzeviskosität des Copolymers zur Schmelzeviskosität des Polyesters 1 : 1 bis 10 : 1. Dem Polyester

werden mindestens 0,05 Gew.-% Copolymer zugesetzt und die dem Polyester zugesetzte maximale Menge  $M$  des Copolymers hängt von der Abzugsgeschwindigkeit  $v$  ab und beträgt

$$M = \left[ \frac{1}{1600} \cdot v \left( \frac{m}{\text{min}} \right) - 0,8 \right] \quad [\text{Gew.-%}].$$

- 5 Obwohl die zuletzt genannten Verfahren (Zimmer AG) schon gute und praxistaugliche Fadenbruchraten während dem Verspinnen derartiger Polymermischungen zeigen, werden von der Technik dennoch Verfahren zum Verspinnen von Polymermischungen mit einer noch geringeren Anzahl an Fadenbrüchen gefordert, um die Effizienz des Spinnverfahrens weiter zu steigern.
- 10 Weiterhin soll auch das Weiterverhaltensverhalten der synthetischen Fäden, insbesondere bei der Strecktexturierung verbessert werden.

- Bei den genannten Verfahren werden die eingesetzten Dehnungserhöhungsmittel vor der Zudosierung zum Polyester üblicherweise granuliert, um die Rieselfähigkeit des
- 15 Additivpolymers zu erhöhen. Jedoch läßt sich auch das granuliert Additivpolymer aufgrund seiner großen Korngröße nur relativ schlecht und ungleichmäßig dosieren. Dies führt zu einer Verschlechterung der Garnkennwerte, insbesondere der Gleichmäßigkeit der synthetischen Fäden (z. B. Anfärbeverhalten). Da darüber hinaus der Granulierungsschritt des Dehnungserhöhungsmittels zeit- und kostenintensiv ist,
- 20 werden von der Anwendung Verfahren zum Schmelzspinnen von Polymermischungen gefordert, die den Einsatz von nicht granulierten Dehnungserhöhungsmitteln ermöglichen.

Dabei sollen die Dehnungserhöhungsmittel gleichmäßig und kontinuierlich zudosierbar sein.

- 25 In Anbetracht des Standes der Technik war es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Fäden aus einer auf faserbildenden Matrix-Polymeren basierenden Mischung zur Verfügung zu stellen,

welches die Herstellung synthetischer Fäden mit einer geringeren Fadenbruchrate auf einfache Art und Weise ermöglicht. Insbesondere sollte das Verfahren die Herstellung von POYs auf Polyesterbasis mit Reißdehnungswerten im Bereich von 90 % – 165 %, einer hohen Gleichmäßigkeit bezüglich der Filament-Kennwerte sowie einen geringen  
5 Kristallisationsgrad ermöglichen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war auch darin zu erblicken, ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Fäden aus einer auf faserbildenden Matrix-Polymeren basierenden Mischung zur Verfügung zu stellen, welches den Einsatz von nicht granulierten Dehnungserhöhungsmitteln erlaubt, und somit wesentlich  
10 kostengünstiger als aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren ist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zum Spinnen von synthetischen Fäden anzugeben, das großtechnisch und kostengünstig durchführbar ist. Insbesondere sollte das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung von POYs mit möglichst hohen Abzugsgeschwindigkeiten, vorzugsweise  $\geq 2500$   
15 m/min ermöglichen.

Erfindungsgemäß sollten die synthetischen Fäden auf einfache Art und Weise weiterverarbeitet werden können. Insbesondere sollten die erfindungsgemäß erhältlichen POYs eine Weiterverarbeitung in einem Streck- oder einem  
20 Strecktexturierungsprozeß, vorzugsweise bei hohen Verarbeitungsgeschwindigkeiten, mit einer geringen Anzahl an Fadenbrüchen ermöglichen.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannten Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder  
25 erschließbar sind, durch ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Fäden mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen

Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Der durch das Verfahren erhältliche synthetische Faden wird im unabhängigen Produktanspruch beschrieben. Die Weiterverarbeitung des synthetischen Fadens in einem Streck- oder einem Strecktexturierprozeß wird im Anspruch 12 geschützt, wohingegen sich Anspruch 13 auf die Verwendung des synthetischen Fadens zur Herstellung von Stapelfasern bezieht.

Dadurch, daß man bei einem Verfahren zur Herstellung von synthetischen Fäden aus einer auf faserbildenden Matrix-Polymeren basierenden Schmelze-Mischung, bei welchem Verfahren dem faserbildenden Matrix-Polymer wenigstens ein zweites amorphes Additiv-Polymer, welches mit dem faserbildenden Matrix-Polymer unverträglich ist, in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an faserbildendem Matrix-Polymer und mit diesem unverträglichem Additiv-Polymer, zugesetzt wird, wobei das Additiv-Polymer durch mehrfache Initiierung erhältlich ist, gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise, ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Fäden aus einer auf faserbildenden Matrix-Polymeren basierenden Mischung zur Verfügung zu stellen, welches die Herstellung synthetischer Fäden mit einer geringeren Fadenbruchrate auf einfache Art und Weise ermöglicht. Insbesondere ist für das erfindungsgemäße Verfahren eine Granulierung des Dehnungserhöhungsmittels nicht mehr erforderlich.

Zugleich besitzt das erfindungsgemäße Verfahren eine Reihe weiterer Vorteile. Hierzu gehören unter anderem:

- Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig durchführbar. Insbesondere erlaubt das Verfahren das Spinnen und Aufspulen bei hohen Abzugsgeschwindigkeiten.

- Aufgrund der hohen Gleichmäßigkeit des durch das Verfahren erhältlichen synthetischen Fadens ist es auf einfache Art und Weise möglich, einen guten Spulenaufbau einzustellen, der eine gleichmäßige und nahezu fehlerfreie Anfärbung und Weiterverarbeitung des synthetischen Fadens erlaubt.
- 5 • Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere zur Herstellung von POYs auf Polyesterbasis mit Reißdehnungswerten im Bereich von 90 % – 165 %, einer hohen Gleichmäßigkeit bezüglich der Filament-Kennwerte sowie einem geringen Kristallisationsgrad geeignet.
- 10 • Die durch das Verfahren erhältlichen synthetischen Fäden können auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig weiterverarbeitet werden. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen POYs bei hohen Geschwindigkeiten und einer geringen Anzahl an Fadenbrüchen gestreckt oder strecktexturiert werden.
- 15 Das Verfahren der vorliegenden Erfindung betrifft die Herstellung von synthetischen Fäden aus einer auf faserbildenden Matrix-Polymeren basierenden Schmelze-Mischung.

Das Verspinnen kann sowohl durch ein Direktspinnverfahren, bei welchem das  
20 Dehnungserhöhungsmittel in Form einer Schmelze zur Schmelze des Matrix-Polymeren zudosiert wird, als auch durch ein Extruderspinnverfahren, bei welchem das Dehnungserhöhungsmittel als Feststoff zum Matrix-Polymer zudosiert und daran anschließend aufgeschmolzen wird, erfolgen. Weitere Details zu den genannten  
Verfahren können dem Stand der Technik, beispielsweise den Druckschriften EP 0  
25 047 464 B, WO 99/07 927, DE 100 49 617 und DE 100 22 889 entnommen werden, auf deren Offenbarung hiermit explizit bezug genommen wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen synthetische Fäden alle Arten von Fäden, die durch Verspinnen thermoplastisch verarbeitbarer Mischungen von synthetischen Polymere erhältlich sind. Sie umfassen unter anderem Stapelfasern (Spinnfasern), textile Filamente, wie Glattgarne, POYs, FOYs, und technische  
5 Filamente.

Weitere Details zu synthetischen Fäden sowie zu den genannten Gruppen, insbesondere bezüglich ihrer Materialeigenschaften und den üblichen Herstellungsbedingungen können aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus  
10 Fourné „Synthetische Fasern: Herstellung, Maschinen und Apparate, Eigenschaften; Handbuch für Anlagenplanung, Maschinenkonstruktion und Betrieb“ München, Wien; Hanser Verlag 1995, sowie den Druckschriften DE 199 37 727 (Stapelfasern), DE 199 37 728 und DE 199 37 729 (technische Garne) und WO 99/07 927 (POYs) entnommen werden. Auf den Offenbarungsgehalt dieser Schriften wird daher explizit  
15 bezug genommen.

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Stapelfasern, Glattgarnen, POYs, FOYs oder technischen Filamenten eingesetzt. Dabei hat es sich  
20 für die Herstellung von POYs als ganz besonders geeignet erwiesen.

Als faserbildende Matrix-Polymere kommen erfindungsgemäß thermoplastisch verarbeitbare Polymere, vorzugsweise Polyamide, wie Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und Polyester in Frage. Auch Mischungen verschiedener Polymere sind denkbar.  
25 Dabei werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyester bevorzugt, insbesondere Polyethylterephthalat (PET), Polyethylennaphthalat, Polytrimethylterephthalat (PTMT) und Polybutylterephthalat (PBT). In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Matrix-

Polymer Polyethylenterephthalat, Polytrimethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat, insbesondere Polyethylenterephthalat.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Homopolymere. Es kommen aber auch

- 5 Copolymere, vorzugsweise Polyester-Copolymere mit einem Anteil bis zu etwa 15 Mol-% üblicher Comonomerer, wie z. B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Polyethylenglykol, Isophthalsäure und/oder Adipinsäure, in Frage.
- 10 Die erfindungsgemäßen Polymere können als weitere Bestandteile Additive enthalten, wie sie für thermoplastische Formmassen üblich sind und zur Verbesserung der Polymereigenschaften beitragen. Als solche seien beispielsweise genannt: Antistatika, Antioxidantien, Flammschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Lichtstabilisatoren, Polymerisationskatalysatoren und -hilfsmittel, Haftvermittler, Mattierungsmittel
- 15 und/oder organische Phosphite. Diese Zusatzstoffe werden in üblicher Menge, vorzugsweise in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt < 1 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Polymermischung, eingesetzt.

- Wird beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Polyester eingesetzt, so kann dieser auch einen geringen Anteil (maximal 0,5 Gew.-%) an Verzweigerkomponenten
- 20 enthalten, also z. B. polyfunktionelle Säuren, wie Trimellitsäure, Pyromellitsäure, oder tri- bis hexavalente Alkohole, wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Glycerin, oder entsprechende Hydroxysäuren.

- Erfindungsgemäß wird dem Matrix-Polymer ein Additiv-Polymer in einer Menge von
- 25 mindestens 0,05 Gew.-% zugesetzt, wobei das Additiv-Polymer amorph und in dem Matrix-Polymer weitgehend unlöslich sein muß. Im wesentlichen sind die beiden Polymere miteinander nicht kompatibel und bilden zwei Phasen, die mikroskopisch unterschieden werden können. Weiterhin muß das Additiv-Polymer eine

Glasumwandlungstemperatur (bestimmt durch DSC mit 10 °C/min Aufheizrate) von mehr als 100 °C haben und thermoplastisch verarbeitbar sein.

Die Schmelzeviskosität des Additiv-Polymers ist dabei so zu wählen, daß das Verhältnis seiner auf die Meßzeit Null extrapolierten Schmelzeviskosität, gemessen bei einer Oszillationsrate von 2,4 Hz und einer Temperatur, die gleich der Schmelztemperatur des Matrix-Polymers plus 34,0 °C ist (für Polyethylterephthalat 290 °C) relativ zu derjenigen des Matrix-Polymers, gemessen unter gleichen Bedingungen, zwischen 1 : 1 und 10 : 1 liegt. D. h. die Schmelzeviskosität des Additiv-Polymers ist mindestens gleich oder bevorzugt höher als die des Matrix-Polymers.

Bevorzugt liegt das Verhältnis der Schmelzeviskosität des Copolymers zu der des Matrix-Polymers unter oben genannten Bedingungen zwischen 1,4 : 1 und 8 : 1.

Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis der Schmelzeviskositäten zwischen 1,7 : 1 und 6,5 : 1. Unter diesen Bedingungen beträgt die mittlere Teilchengröße des Additivpolymers 140 - 350 nm.

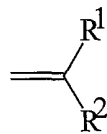
Die dem Matrix-Polymer zuzusetzende Menge des Additiv-Polymers beträgt zwischen 0,05 Gew.-% und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymermischung. Für viele Anwendungen, beispielsweise für die Herstellung von POYs genügen Zugabemengen von weniger als 1,5 %, bei Abzugsgeschwindigkeiten über 3500 und bis zu 6000 m/min und mehr, sogar oftmals weniger als 1,0 %, was ein erheblicher Kostenvorteil ist.

Die Vermischung des Additiv-Polymers mit dem Matrix-Polymer erfolgt auf an sich bekannte Weise. Sie wird beispielsweise in der WO 99/07 927 oder der DE 100 22 889 beschrieben, auf deren Offenbarung hiermit explizit bezug genommen wird.

Das Verspinnen der Polymermischung erfolgt bei Temperaturen, je nach Matrix-Polymer, im Bereich von 220 bis 320 °C.

Die im Rahmen der Erfindung dem faserbildenden Polymer zuzusetzenden Additiv-  
 5 Polymere können, sofern sie vorstehend genannte Eigenschaften besitzen, eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen. Erfindungsgemäß besonders geeignete Additiv-Polymere umfassen die nachfolgend genannten Polymere und/oder Copolymere:

- 10 1. Ein Polymer, das durch Polymerisation von Monomeren der allgemeinen Formel (I):



(I)

- erhältlich ist, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Substituenten bestehend aus den optionalen  
 15 Atomen C, H, O, S, P und Halogenatomen sind und die Summe des Molekulargewichts von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> mindestens 40 beträgt. Beispielhafte Monomereinheiten umfassen Acrylsäure, Methacrylsäure, und CH<sub>2</sub> = CR – COOR', wobei R ein H-Atom oder eine CH<sub>3</sub>-Gruppe und R' ein C<sub>1-15</sub>-Alkylrest oder ein C<sub>5-12</sub>-Cycloalkylrest oder ein C<sub>6-14</sub>-Arylrest ist, sowie Styrol und C<sub>1-3</sub>-alkylsubstituierte Styrole.  
 20

2. Ein Copolymer, welches folgende Monomereinheiten enthält:

A = Acrylsäure, Methacrylsäure oder CH<sub>2</sub> = CR – COOR', wobei R ein H-  
 25 Atom oder eine CH<sub>3</sub>-Gruppe und R' ein C<sub>1-15</sub>-Alkylrest oder ein C<sub>5-12</sub>-Cycloalkylrest oder ein C<sub>6-14</sub>-Arylrest ist,

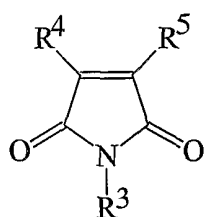
B = Styrol oder C<sub>1,3</sub>-alkylsubstituierte Styrole,

wobei das Copolymer aus 60 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 40 Gew.-% B,  
 vorzugsweise aus 83 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 17 Gew.-% B, und besonders  
 5 bevorzugt aus 90 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 10 Gew.-% B (Summe = 100  
 Gew.-%) besteht.

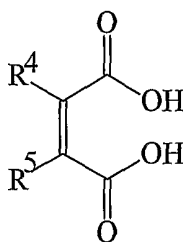
3. Ein Copolymer, welches folgende Monomereinheiten enthält:

10 C = Styrol oder C<sub>1,3</sub>-alkylsubstituierte Styrole,

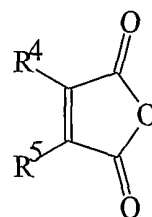
D = eines oder mehrere Monomere der Formel II, III oder IV



(II)



(III)



(IV)

wobei R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> jeweils ein H-Atom oder ein C<sub>1-15</sub>-Alkylrest oder  
 ein C<sub>6-14</sub>-Arylrest oder ein C<sub>5-12</sub>-Cycloalkylrest sind,

15

wobei das Copolymer aus 15 bis 95 Gew.-% C und 2 bis 80 Gew.-% D,  
 vorzugsweise aus 50 bis 90 Gew.-% C und 10 bis 50 Gew.-% D und besonders  
 bevorzugt aus 70 bis 85 -% C und 15 bis 30 Gew.-% D besteht, wobei die  
 Summe aus C und D zusammen 100 Gew.-% ergibt.

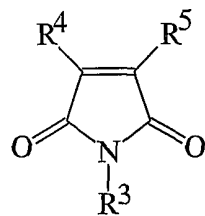
20

4. Ein Copolymer, welches folgende Monomereinheiten enthält:

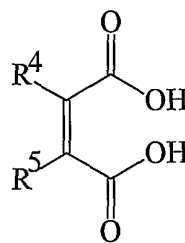
- E = Acrylsäure, Methacrylsäure oder  $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{COOR}'$ , wobei R ein H-Atom oder eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe und R' ein  $\text{C}_{1-15}$ -Alkylrest oder ein  $\text{C}_{5-12}$ -Cycloalkylrest oder ein  $\text{C}_{6-14}$ -Arylrest ist,
- F = Styrol oder  $\text{C}_{1-3}$ -alkylsubstituierte Styrole,

5

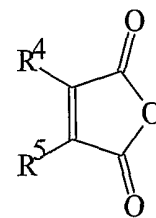
- G = eines oder mehrere Monomere der Formel II, III oder IV



(II)



(III)



(IV)

10

wobei  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  jeweils ein H-Atom oder ein  $\text{C}_{1-15}$ -Alkylrest oder ein  $\text{C}_{5-12}$ -Cycloalkylrest oder ein  $\text{C}_{6-14}$ -Arylrest sind,

15

- H = eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter mit E und/oder mit F und/oder G copolymerisierbarer Monomere aus der Gruppe, welche aus  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylacetat, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, die von E verschieden sind, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, halogensubstituierten Styrolen, Vinylethern, Isopropenylethern und Dienen besteht,

20

wobei das Copolymer aus 30 bis 99 Gew.-% E, 0 bis 50 Gew.-% F, 0 bis 50 Gew.-% G und 0 bis 50 Gew.-% H, vorzugsweise aus 45 bis 97 Gew.-% E, 0 bis 30 Gew.-% F, 3 bis 40 Gew.-% G und 0 bis 30 Gew.-% H und besonders bevorzugt aus 60 bis 94 Gew.-% E, 0 bis 20 Gew.-% F, 6 bis 30 Gew.-% G

und 0 bis 20 Gew.-% H besteht, wobei die Summe aus E, F, G und H zusammen 100 Gew.-% ergibt.

Es handelt sich bei der Komponente H um eine optionale Komponente. Obwohl die  
5 erfindungsgemäß zu erzielenden Vorteile bereits durch Copolymere, welche  
Komponenten aus den Gruppen E bis G aufweisen, erreicht werden können, treten die  
erfindungsgemäß zu erzielenden Vorteile auch auf, wenn am Aufbau des  
erfindungsgemäß einzusetzenden Copolymere weitere Monomere aus der Gruppe H  
beteiligt sind.

10 Die Komponente H wird vorzugsweise so ausgewählt, daß sie keinen nachteiligen  
Effekt auf die Eigenschaften des erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymers hat.

Die Komponente H kann u. a. deswegen eingesetzt werden, um die Eigenschaften des  
Copolymeren auf erwünschte Weise zu modifizieren, beispielsweise durch  
Steigerungen oder Verbesserungen der Fließeigenschaften, wenn das Copolymer auf  
15 die Schmelztemperatur erhitzt wird, oder zur Reduzierung einer Restfarbe im  
Copolymer oder durch Verwendung eines polyfunktionellen Monomeren, um auf  
diese Art und Weise ein gewisses Maß an Vernetzung in das Copolymer einzuführen.

Daneben kann H auch so gewählt werden, daß eine Copolymerisation von  
Komponenten E bis G überhaupt erst möglich oder unterstützt wird, wie im Fall von  
20 MSA und MMA, die an sich nicht copolymerisieren, jedoch bei Zusatz einer dritten  
Komponente wie Styrol problemlos copolymerisieren.

Zu den für diesen Zweck geeigneten Monomeren gehören u. a. Vinylester, Ester der  
Acrylsäure, beispielsweise Methyl- und Ethylacrylat, Ester der Methacrylsäure, die  
sich von Methylmethacrylat unterscheiden, beispielsweise Butylmethacrylat und  
25 Ethylhexylmethacrylat, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylchlorid,  
Vinylidenchlorid, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und die verschiedenen halogensubstituierten

Styrole, Vinyl- und Isopropenylether, Diene, wie beispielsweise 1,3-Butadien und Divinylbenzol. Die Farbverminderung des Copolymeren kann beispielsweise besonders bevorzugt durch Einsatz eines elektronenreichen Monomeren, wie beispielsweise eines Vinylethers, Vinylacetat, Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, erreicht werden.

Besonders bevorzugt unter den Verbindungen der Komponente H sind aromatische Vinylmonomere, wie beispielsweise Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Additiv-Polymeren ist an sich bekannt. Sie können in Substanz-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Hilfreiche Hinweise finden sich hinsichtlich der Substanzpolymerisation bei Houben-Weyl, Band E20, Teil 2 (1987), Seite 1145ff. Hinweise zur Lösungspolymerisation findet man eben dort auf Seite 1156ff. Die Suspensionspolymerisationstechnik wird eben dort auf Seite 1149ff beschrieben, während die Emulsionspolymerisation eben dort auf Seite 1150ff ausgeführt und erläutert wird.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der Erfindung Perlpolymerisate, deren Teilchengröße in einem besonders günstigen Bereich liegt. Besonders bevorzugt liegen die erfindungsgemäß durch beispielsweise Einmischen in die Schmelze der Faserpolymeren zu verwendenden Additiv-Polymeren in Form von Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 1,0 mm vor. Es sind jedoch auch größere oder kleinere Perlen einsetzbar.

Sämtliche erfindungsgemäßen Copolymeren sind im Handel erhältlich oder nach einem für den Fachmann geläufigen Verfahren herstellbar.

Für Polymermischungen aus Polyethylterephthalat für textile Anwendungen, wie POYs mit einer Grenzviskositätszahl von etwa 0,55 bis 0,75 dl/g und Additiv-

Polymeren des Typs 1, 2, 3 oder 4 werden Additiv-Polymere mit Viskositätszahlen im Bereich von 70 bis 130 cm<sup>3</sup>/g bevorzugt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Additiv-Polymer zusetzt, welches durch mehrfache Initiierung erhältlich ist. Dabei umfaßt der Begriff „mehrfache Initiierung“  
5 sowohl eine ein- oder mehrfache Nachinitiierung einer radikalischen Polymerisation, d. h. die ein- oder mehrfache erneute Zugabe von Initiator zu späteren Reaktionszeiten, als auch die radikalische Polymerisation in Gegenwart von einem Gemisch umfassend mindestens zwei Initiatoren mit abgestuften Halbwertszeiten, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt wird. Abgestufte  
10 Halbwertszeit bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß die mindestens zwei Initiatoren jeweils für sich bei einer bestimmten Temperatur unterschiedliche Halbwertszeiten besitzen bzw. die gleiche Halbwertszeit aufweisen, jedoch in unterschiedlichen Temperaturbereichen. Vorzugsweise werden Initiatoren verwendet, die jeweils eine Halbwertszeit von einer Stunde in Temperaturbereichen aufweisen,  
15 die mindestens 10 °C auseinander liegen. Als Initiator aus den einzelnen Temperaturbereichen können jeweils eine einzelne Verbindung als Initiator verwendet werden, es ist jedoch auch möglich, jeweils zwei oder mehrere Initiatoren mit den entsprechenden Halbwertszeiten aus den entsprechenden Temperaturbereichen einzusetzen.

20 Derartige Polymerisationen werden beispielsweise in den Druckschriften US 4 588 798, US 4 605 717, EP 489 318, DE 199 17 987 und den darin zitierten Schriften beschrieben . Auf den Offenbarungsgehalt der genannten Druckschriften wird hiermit explizit Bezug genommen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als besonders zweckmäßig  
25 erwiesen, ein Initiatorengemisch zu verwenden, welches einen Initiator I<sub>1</sub> mit einer Halbwertszeit T<sub>1</sub> von einer Stunde im Bereich 70 bis 85°C und einen weiteren Initiator I<sub>2</sub> mit einer Halbwertszeit T<sub>2</sub> von einer Stunde im Bereich 85 bis 100°C

aufweist. Weitere Initiatoren  $I_n$ , die gegebenenfalls eingesetzt werden können, besitzen vorzugsweise Zerfallstemperaturen  $T_n$  zwischen  $T_1$  und  $T_2$  auf.

Die Menge des zu verwendenden Initiatorgemischs kann in verhältnismäßig weiten  
5 Grenzen variiert werden; es kann damit die Polymerisationszeit gesteuert werden, auch läßt sich die Polymerisationstemperatur durch die Menge der verwendeten Initiatoren beeinflussen. Die erfindungsgemäß verwendeten Mengenangaben sind in Gewichtsteile Initiator pro 100 Gewichtsteile Monomere angegeben. Vorteilhaft ist es, eine Gesamtmenge an Initiatorgemisch von etwa 0,05 bis 1,0 Gewichtsteile pro 100  
10 Gewichtsteile Monomere einzusetzen, zweckmäßigerweise 0,05 bis 0,5 Gewichtsteile, insbesondere 0,15 bis 0,4 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Monomere.

Das Gewichtsverhältnis der einzelnen Initiatoren zueinander im Initiatorgemisch kann ebenfalls innerhalb verhältnismäßig weiten Grenzen variiert werden; bevorzugt  
15 liegt das Gewichtsverhältnis der einzelnen Initiatoren zueinander im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 4. Geeignete Mengen und Mischungsverhältnisse können anhand einfacher Vorversuche bestimmt werden.

Geeignete Initiatoren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, umfassen die  
20 an sich üblichen Initiatoren, die für die Radikalbildung bei radikalisch initiierten Polymerisationen verwendet werden. Dazu gehören Verbindungen wie organische Peroxide, wie Dicumylperoxid, Diacylperoxide, wie Dilauroylperoxid, Peroxydicarbonate wie Diisopropylperoxydicarbonat, Perester wie tert. Butylperoxy-2-ethylhexanoat und dergleichen. Auch weitere Verbindungstypen, welche Radikale  
25 bilden können, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet. Hierzu gehören insbesondere Azo-Verbindungen wie 2,2'-Azobisisobutyronitril und 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril).

Besonders bewährt haben sich Initiatorengemische, deren Komponenten ausgewählt sind aus den folgenden Initiatoren:

- tert. Amylperoxy-pivalat Halbwertszeit T (1 Stunde) = 71°C,  
 5 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril) T (1 Stunde) = 71°C,  
 Di-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxid T (1 Stunde) = 72°C,  
 tert. Butylperoxy-pivalat T (1 Stunde) = 74°C,  
 2,2'-Azobis-(2-amidinopropane)-dihydrochlorid T (1 Stunde) = 74°C,  
 Di-(3, 5, 5-trimethyl-hexanoyl)-peroxid T (1 Stunde) = 78°C,  
 10 Dioctanoylperoxid T (1 Stunde) = 79 °C ,  
 Dilauroylperoxid T (1 Stunde) = 80 °C,  
 Didecanoylperoxid T (1 Stunde) = 80 °C,  
 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylenisobutyramidine) T (1 Stunde) = 80°C,  
 Di-(2-methylbenzoyl)-peroxid T (1 Stunde) = 81°C,  
 15 2,2'-Azobisisobutyronitril T (1 Stunde) = 82°C,  
 Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat T (1 Stunde) = 83°C,  
 2,2'-Azobis-(2-methylbutyronitril) T (1 Stunde) = 84°C,  
 2,5-Dimethyl-2,5-di-(2-ethylhexanoylperoxy)-hexan T (1 Stunde) = 84°C,  
 4,4'-Azobis-(cyanopentansäure) T (1 Stunde) = 86°C ,  
 20 Di-(4-methylbenzoyl)-peroxid T (1 Stunde) = 89°C,  
 Dibenzoyl-peroxid T (1 Stunde) = 91°C,  
 tert. Amylperoxy-2-ethylhexanoat T (1 Stunde) = 91°C,  
 tert. Butylperoxy-2-ethylhexanoat T (1 Stunde) = 92 °C,  
 tert. Butylperoxy-isobutyrat T (1 Stunde) = 96°C.

25

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden peroxidische Initiatoren.

Die Polymerisation kann weitgehend oder über weite Bereiche unter isothermen Bedingungen durchgeführt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform

der vorliegenden Erfindung erfolgt die Polymerisation in mindestens zwei Schritten. In einem ersten Schritt wird zunächst bei einer niedrigeren Temperatur, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 60 und weniger als 85°C, polymerisiert. In einem zweiten Schritt wird die Polymerisation bei einer höheren Temperatur, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 85 und 120°C, fortgesetzt.

Vorzugsweise weist das Additiv-Polymer einen Restmonomergehalt von kleiner 0,62 Gew.-%, zweckmäßigerweise kleiner 0,47 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 0,42 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Additiv-Polymers, auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Restmonomergehalt des Additiv-Polymers kleiner 0,37 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 0,30 Gew.-%, zweckmäßigerweise kleiner 0,25 Gew.-%, insbesondere kleiner 0,20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Additiv-Polymers.

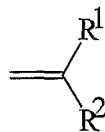
Dabei bezeichnet erfindungsgemäß der Restmonomergehalt im Additiv-Polymer die Menge an Monomer, die nach der Polymerisation und Polymerisolierung im Additiv-Polymer verbleibt. Üblicherweise liegt er bei durch radikalische Polymerisation hergestellten Polymeren im Bereich von 0,65 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers. Verfahren zur Reduzierung des Restmonomergehaltes eines Polymers sind aus dem Stand der Technik bekannt. Beispielsweise kann er durch Entgasen der Polymerschmelze, vorzugsweise im Extruder direkt vor dem Spinnen erniedrigt werden. Darüber hinaus ist es auch durch geeignete Wahl der Polymerisationsparameter möglich, Polymere mit einem reduzierten Restmonomergehalt zu erhalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es weiterhin überaus vorteilhaft, dem Additiv-Polymer eine Rieselhilfe beizumischen. Dabei bezeichnen Rieselhilfen alle Hilfsmittel, die pulverförmigen oder granulierten, insbesondere hygroskopischen Substanzen in geringen Mengen beigemischt werden, um deren Verklumpen oder

Zusammenbacken zu verhindern und so dauerhaftes freies Fließen zu gewährleisten. Als solche auch Antikleber, Antibackmittel oder Fluidifikantien genannte Rieselhilfen kommen wasserunlösliche, hydrophobierende oder Feuchtigkeit adsorbierende Pulver von Kieselgur, pyrogenen Kieselsäuren, Tricalciumphosphat, Calciumsilicaten,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
 5  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , Stearaten, Fettaminen (s. CD Römpf Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995) in Frage. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben sich derartige Rieselhilfen als nur bedingt geeignet erwiesen, da sie für das Spinnverfahren nachteilig sind. Zum einen können sie sich in der Spinnvorrichtung ablagern und auf diese Weise zu Verstopfungen der Leitungen  
 10 und Düsen und somit zu Betriebsstörungen führen. Weiterhin besteht die Gefahr, durch die „Fremdstoffe“ die Materialeigenschaften der resultierenden synthetischen Fäden zu verschlechtern und die Fadenbruchrate während dem Spinnen zu erhöhen.

Erfindungsgemäß werden daher Polymere und/oder Copolymere als Rieselhilfen  
 15 besonders bevorzugt. Dabei haben sich die nachfolgend genannten Polymere und/oder Copolymere als ganz besonders zweckmäßig erwiesen:

1. Ein Polymer, das durch Polymerisation von Monomeren der allgemeinen Formel (I):



20

(I)

erhältlich ist, wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  Substituenten bestehend aus den optionalen Atomen C, H, O, S, P und Halogenatomen sind und die Summe des Molekulargewichts von  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  mindestens 40 beträgt. Beispielhafte  
 25 Monomereinheiten umfassen Acrylsäure, Methacrylsäure, und  $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{COOR}'$ , wobei R ein H-Atom oder eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe und R' ein  $\text{C}_{1-15}$ -Alkylrest

oder ein C<sub>5-12</sub>-Cycloalkylrest oder ein C<sub>6-14</sub>-Arylrest ist, sowie Styrol und C<sub>1-3</sub>-alkylsubstituierte Styrole.

2. Ein Copolymer, welches folgende Monomereinheiten enthält:

5

A = Acrylsäure, Methacrylsäure oder  $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{COOR}'$ , wobei R ein H-Atom oder eine CH<sub>3</sub>-Gruppe und R' ein C<sub>1-15</sub>-Alkylrest oder ein C<sub>5-12</sub>-Cycloalkylrest oder ein C<sub>6-14</sub>-Arylrest ist,

B = Styrol oder C<sub>1-3</sub>-alkylsubstituierte Styrole,

10

wobei das Copolymer aus 60 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 40 Gew.-% B, vorzugsweise aus 83 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 17 Gew.-% B, und besonders bevorzugt aus 90 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 10 Gew.-% B (Summe = 100 Gew.-%) besteht.

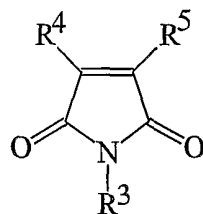
15

3. Ein Copolymer, welches folgende Monomereinheiten enthält:

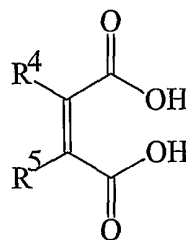
C = Styrol oder C<sub>1-3</sub>-alkylsubstituierte Styrole,

20

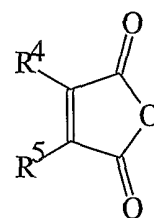
D = eines oder mehrere Monomere der Formel II, III oder IV



(II)



(III)



(IV)

wobei R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> jeweils ein H-Atom oder ein C<sub>1-15</sub>-Alkylrest oder ein C<sub>6-14</sub>-Arylrest oder ein C<sub>5-12</sub>-Cycloalkylrest sind,

wobei das Copolymer aus 15 bis 95 Gew.-% C und 2 bis 80 Gew.-% D, vorzugsweise aus 50 bis 90 Gew.-% C und 10 bis 50 Gew.-% D und besonders bevorzugt aus 70 bis 85 -% C und 15 bis 30 Gew.-% D besteht, wobei die Summe aus C und D zusammen 100 Gew.-% ergibt.

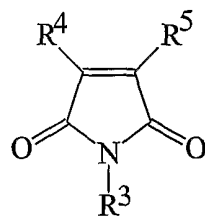
5

4. Ein Copolymer, welches folgende Monomereinheiten enthält:

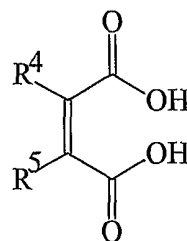
E = Acrylsäure, Methacrylsäure oder  $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{COOR}'$ , wobei R ein H-Atom oder eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe und R' ein  $\text{C}_{1-15}$ -Alkylrest oder ein  $\text{C}_{5-12}$ -Cycloalkylrest oder ein  $\text{C}_{6-14}$ -Arylrest ist,

10 F = Styrol oder  $\text{C}_{1-3}$ -alkylsubstituierte Styrole,

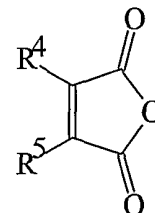
G = eines oder mehrere Monomere der Formel II, III oder IV



(II)



(III)



(IV)

15 wobei  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  jeweils ein H-Atom oder ein  $\text{C}_{1-15}$ -Alkylrest oder ein  $\text{C}_{5-12}$ -Cycloalkylrest oder ein  $\text{C}_{6-14}$ -Arylrest sind,

H = eines oder mehrerer etyhlenisch ungesättigter mit E und/oder mit F und/oder G copolymerisierbarer Monomere aus der Gruppe, welche

20

aus  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylacetat, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, die von E verschieden sind, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid,

halogensubstituierten Styrolen, Vinylethern, Isopropenylethern und  
Dienen besteht,

5 wobei das Copolymer aus 30 bis 99 Gew.-% E, 0 bis 50 Gew.-% F, 0 bis 50  
Gew.-% G und 0 bis 50 Gew.-% H, vorzugsweise aus 45 bis 97 Gew.-% E, 0  
bis 30 Gew.-% F, 3 bis 40 Gew.-% G und 0 bis 30 Gew.-% H und besonders  
bevorzugt aus 60 bis 94 Gew.-% E, 0 bis 20 Gew.-% F, 6 bis 30 Gew.-% G  
und 0 bis 20 Gew.-% H besteht, wobei die Summe aus E, F, G und H  
zusammen 100 Gew.-% ergibt.

10

Es handelt sich bei der Komponente H um eine optionale Komponente. Obwohl die  
erfindungsgemäß zu erzielenden Vorteile bereits durch Copolymere, welche  
Komponenten aus den Gruppen E bis G aufweisen, erreicht werden können, treten die  
erfindungsgemäß zu erzielenden Vorteile auch auf, wenn am Aufbau des  
15 erfindungsgemäß einzusetzenden Copolymere weitere Monomere aus der Gruppe H  
beteiligt sind.

Die Komponente H wird vorzugsweise so ausgewählt, daß sie keinen nachteiligen  
Effekt auf die Eigenschaften des erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymers hat.

20 Die Komponente H kann u. a. deswegen eingesetzt werden, um die Eigenschaften des  
Copolymeren auf erwünschte Weise zu modifizieren, beispielsweise durch  
Steigerungen oder Verbesserungen der Fließeigenschaften, wenn das Copolymer auf  
die Schmelztemperatur erhitzt wird, oder zur Reduzierung einer Restfarbe im  
Copolymer oder durch Verwendung eines polyfunktionellen Monomeren, um auf  
25 diese Art und Weise ein gewisses Maß an Vernetzung in das Copolymer einzuführen.

Daneben kann H auch so gewählt werden, daß eine Copolymerisation von  
Komponenten E bis G überhaupt erst möglich oder unterstützt wird, wie im Fall von

MSA und MMA, die an sich nicht copolymerisieren, jedoch bei Zusatz einer dritten Komponente wie Styrol problemlos copolymerisieren.

Zu den für diesen Zweck geeigneten Monomeren gehören u. a. Vinylester, Ester der Acrylsäure, beispielsweise Methyl- und Ethylacrylat, Ester der Methacrylsäure, die  
5 sich von Methylmethacrylat unterscheiden, beispielsweise Butylmethacrylat und Ethylhexylmethacrylat, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und die verschiedenen halogensubstituierten Styrole, Vinyl- und Isopropenylether, Diene, wie beispielsweise 1,3-Butadien und Divinylbenzol. Die Farbverminderung des Copolymeren kann beispielsweise  
10 besonders bevorzugt durch Einsatz eines elektronenreichen Monomeren, wie beispielsweise eines Vinylethers, Vinylacetat, Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, erreicht werden.

Besonders bevorzugt unter den Verbindungen der Komponente H sind aromatische Vinylmonomere, wie beispielsweise Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol.

15 Die Herstellung der genannten Rieselhilfen ist an sich bekannt. Sie können in Substanz-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Hilfreiche Hinweise finden sich hinsichtlich der Substanzpolymerisation bei Houben-  
Weyl, Band E20, Teil 2 (1987), Seite 1145ff. Hinweise zur Lösungspolymerisation findet man eben dort auf Seite 1156ff. Die Suspensionspolymerisationstechnik wird  
20 eben dort auf Seite 1149ff beschrieben, während die Emulsionspolymerisation eben dort auf Seite 1150ff ausgeführt und erläutert wird. Gegebenenfalls müssen die Polymere noch gemahlen werden.

Erfindungsgemäß werden insbesondere Rieselhilfen bevorzugt, deren Teilchengröße in einem besonders günstigen Bereich liegt. Besonders bevorzugt liegen die in Form

von Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 0,01 bis kleiner 100  $\mu\text{m}$  vor. Es sind jedoch auch Rieselhilfen mit größeren oder kleineren Teilchengrößen einsetzbar.

Die imidisierten Copolymertypen 3 und 4 können sowohl aus den Monomeren unter Verwendung eines monomeren Imids hergestellt werden als auch durch nachträgliche  
5 vollständige oder bevorzugt partielle Imidisierung eines das entsprechende Maleinsäurederivat enthaltenden Copolymers. Erhalten werden diese Rieselhilfen beispielsweise durch vollständige oder bevorzugt partielle Umsetzung des entsprechenden Copolymers in der Schmelzphase mit Ammoniak oder einem  
primären Alkyl- oder Arylamin, beispielsweise Anilin (Encyclopedia of Polymer  
10 Science and Engineering Vol. 16 [1989], Wiley-Verlag, Seite 78). Die resultierenden Copolymere müssen gegebenenfalls noch gemahlen werden.

Sämtliche erfindungsgemäßen Copolymere als auch, soweit gegeben, deren nicht imidisierte Ausgangscopolymere sind im Handel erhältlich oder nach einem für den  
15 Fachmann geläufigen Verfahren herstellbar.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben sich Rieselhilfen besonders bewährt, die eine weitgehend identische chemische Zusammensetzung wie das verwendete Additiv-Polymer aufweisen. Vorteilhafterweise weisen die Rieselhilfe und das  
20 verwendete Additiv-Polymer zu mindestens 50 Gew.-%, zweckmäßigerweise zu mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Rieselhilfe bzw. des verwendeten Additiv-Polymers, die gleichen Wiederholungseinheiten auf. In diesem Zusammenhang kennzeichnen die Wiederholungseinheiten die sich von den  
25 ursprünglich eingesetzten Monomeren ableitenden wiederkehrenden Einheiten im Polymer.



- Erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Ergebnisse können erzielt werden, wenn die Rieselhilfe und das verwendete Additiv-Polymer zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 95 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 97 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Rieselhilfe bzw. des verwendeten
- 5 Additiv-Polymers, die gleichen Wiederholungseinheiten aufweisen. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stimmen die Polymerzusammensetzung der Rieselhilfe und die des verwendeten Additiv-Polymer bezüglich der Wiederholungseinheiten vollständig überein.
- 10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es darüber hinaus zweckmäßig eine Rieselhilfe einzusetzen, die ein ähnliches Gewichtsmittel des Molekulargewicht wie das verwendete Additiv-Polymer aufweist. Vorzugsweise weicht das Gewichtsmittel des Molekulargewichts von der Rieselhilfe um weniger als 50 %, zweckmäßigerweise um weniger als 30 %, insbesondere um weniger als 20 %, von dem des verwendeten
- 15 Additiv-Polymers ab.

Der bevorzugte Konzentrationsbereich der Rieselhilfe im Additiv-Polymer liegt bei 0,05 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,05 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Additiv-Polymer und Rieselhilfe, und hängt von der Oberfläche

20 und damit vom mittleren Durchmesser der Additiv-Polymere ab. Bei einem Perlpolymerisat der mittleren Korngröße von 0,7 mm wird eine Konzentration der Rieselhilfe von 0,05 bis 0,3 Gew.-% bevorzugt. Mit abnehmendem Durchmesser der Perlen nimmt die für den fließfördernden Effekt erforderliche Konzentration der Rieselhilfe zu. Bei zu geringer Konzentration der Rieselhilfe ist der fließfördernde

25 Effekt unvollständig, während bei zu hohen Konzentrationen der Rieselhilfe keine weitere Verbesserung des Fließverhaltens erreicht wird, dafür aber eine starke, technisch unerwünschte Staubbildung durch das überschüssige, feinteilige Rieselhilfepulver eintritt.

Zweckmäßigerweise wird die Rieselhilfe durch ein Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt und durch Sprühtrocknung isoliert. Die Sprühtrocknung kann dabei auf an sich bekannte Weise erfolgen. Beispielhafte Beschreibungen der Sprühtrocknung sind DE 332 067 oder Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 5. Auflage (1988), B 2, Seite 4-23 zu entnehmen. Je nach Sprühaggregat (Einstoffdüse, Zweistoffdüse oder Zerstäuberscheibe) werden Teilchen mit einem mittleren Korndurchmesser von 20 bis 300 µm erhalten.

Das Mischen von Additiv-Polymer und Rieselhilfe zur Herstellung eines möglichst gleichmäßigen (homogenen) Dehnungserhöhungsmittel kann auf an sich bekannte Weise erfolgen. Weitere Details sind beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 5. Auflage (1988) sowie in Römpps Chemie Lexikon (CD) – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995 beschrieben.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als überaus vorteilhaft erwiesen, das vorzugsweise unter Verwendung eines Wirbelbett-Trockners getrocknete Additiv-Polymer und die sprühgetrocknete Rieselhilfe unter Verwendung eines Wirbelbett-Trockners zu mischen. Details zum Wirbelbett-Verfahren können ebenfalls der Fachliteratur, beispielsweise Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 5. Auflage (1988) sowie Römpps Chemie Lexikon (CD) – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995 entnommen werden.

Das erfindungsgemäß zu verwendende Dehnungserhöhungsmittel wird im Unterschied zum Stand der Technik nicht granuliert. Dabei bezeichnet Granulieren in diesem Zusammenhang die Herstellung sogenannter Pellets (Granulate) gleicher Gestalt und Größe. Das zu granulierende Polymer wird üblicherweise in einem Ein- oder Doppelschneckenextruder aufgeschmolzen und einer Pelletisiermaschine zugeführt. Die Zerkleinerung kann sowohl durch Kalt-Pelletisierung als auch durch Heiß-Pelletisierung erfolgen. Beim Kalt-Pelletisieren werden durch die Granulierdüse

Stränge, Streifen oder dünne Folien hergestellt, die nach Erstarren mittels rotierender  
Messer zerkleinert werden. Beim Heiß-Pelletisieren wird das plastifizierte Polymer  
durch die Düse gepreßt und der austretende Strang mittels einem rotierendem Messer,  
welches üblicherweise auf der Düsenplatte befestigt ist, zerkleinert. Die Abkühlung  
5 der Schmelze erfolgt nach dem Pelletisieren üblicherweise entweder mit Luft oder  
Wasser.

Die Herstellung der synthetischen Fäden aus den erfindungsgemäßen  
Polymermischungen durch Schmelzspinnen geschieht unter Verwendung an sich  
10 bekannter Spinnrichtungen, wie sie beispielsweise in den Druckschriften DE 199  
37 727 (Stapelfasern), DE 199 37 728 und DE 199 37 729 (technische Garne) und  
WO 99/07 927 (POYs) beschrieben werden. Auf den Offenbarungsgehalt dieser  
Schriften wird daher explizit Bezug genommen.

Da sich das erfindungsgemäße Verfahren für die Herstellung von POYs als ganz  
15 besonders zweckmäßig erwiesen hat, wird im folgenden eine besonders bevorzugte  
Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von POYs  
beschrieben. Die Übertragung der erfindungsgemäßen Lehre auf Verfahren zur  
Herstellung anderer synthetischer Fäden ist dem Fachmann unmittelbar  
offensichtlich.

20

Das Schmelzspinnen von POYs erfolgt vorzugsweise bei  
Spinnabzugsgeschwindigkeiten von mindestens 2500 m/min. Hierbei wird das  
Filterpaket nach dem bekannten Stand der Technik mit Filtereinrichtungen und/oder  
losen Filtermedien (z. B. Stahlsand) bestückt.

25

Die geschmolzene Polymermischung wird nach erfolgter Scher- und  
Filtrationsbehandlung im Düsenpaket durch die Bohrungen der Düsenplatte gepreßt.  
In der anschließenden Kühlzone werden die Schmelzefäden mittels Kühlluft unter  
ihre Erweichungstemperatur abgekühlt, so daß ein Verkleben oder Aufstauchen an

dem folgenden Fadenleitorgan vermieden wird. Die Ausbildung der Kühlzone ist unkritisch, sofern ein homogener, das Filamentbündel gleichmäßig durchdringender Luftstrom gewährleistet ist. So kann direkt unterhalb der Düsenplatte eine Luftruhezone zur Verzögerung der Abkühlung vorgesehen sein. Die Kühlluft kann  
5 durch Quer- oder Radialanblasung aus einem Klimasystem zugeführt werden oder mittels eines Kühlrohres aus der Umgebung durch Selbstansaugung entnommen werden.

Nach Abkühlung werden die Filamente gebündelt und mit Spinnöl beaufschlagt. Dazu werden Ölersteine verwendet, denen das Spinnöl als Emulsion von Dosierpumpen  
10 zugeführt wird. Der präparierte Faden durchläuft vorteilhafterweise eine Entanglingeinrichtung (Verschlingeinrichtung) zur Verbesserung des Fadenschlusses. Auch können Handhabungs- und Sicherheitsorgane angebracht sein, bevor der Faden zum Wickelaggregat gelangt und dort auf zylindrische Spulenkörper zu Paketen aufgespult wird. Die Umfangsgeschwindigkeit des Fadenpaketes wird automatisch  
15 geregelt und ist gleich der Aufspulgeschwindigkeit. Die Abzugsgeschwindigkeit des Fadens kann aufgrund seiner Changierbewegung um 0,2 - 2,5 % höher sein als die Aufspulgeschwindigkeit. Optional können nach der Präparierung oder vor der Aufspulung angetriebene Galetten angewendet werden. Die Umfangsgeschwindigkeit des ersten Galettensystems wird als Abzugsgeschwindigkeit bezeichnet. Weitere  
20 Galetten können zum Verstrecken oder Relaxieren angewendet werden.

Die Inkompatibilität der beiden Polymere bewirkt, daß das Additivpolymer unmittelbar nach Austritt der Polymermischung aus der Spinndüse überwiegend in Fadenaufrichtung radialsymmetrische länglich verformte Teilchen im Matrixpolymer bildet. Bevorzugt beträgt das Längen-/Durchmesser-Verhältnis  $> 2$ . Dabei wurde der  
25 Durchmesser (d) senkrecht und die Länge parallel zur Fadenaufrichtung ermittelt. Beste Bedingungen ergaben sich, wenn der mittlere Teilchendurchmesser

(arithmetisches Mittel)  $d_{50} \leq 400$  nm war, und der Anteil von Teilchen  $> 1000$  nm in einem Probenquerschnitt unter 1 % lag.

Die Beeinflussung dieser Teilchen durch den Spinnverzug konnte analytisch nachgewiesen werden. Untersuchungen der Spinnfäden nach dem TEM-Verfahren (Transmissions-Elektronenmikroskopie) haben gezeigt, daß dort eine fibrillenartige Struktur vorliegt. Der mittlere Durchmesser der Fibrillen wurde mit ca. 40 nm abgeschätzt. Das Längen-/Durchmesserverhältnis der Fibrillen war dabei  $> 50$ . Werden diese Fibrillen nicht gebildet oder sind die Additivteilchen nach Austritt aus der Spinn Düse im Durchmesser zu groß oder ist die Größenverteilung zu ungleichmäßig, was bei ungenügendem Viskositätsverhältnis der Fall ist, so geht der Wirkungseffekt verloren.

Die in der Literatur beschriebene Rollenwirkung konnte mit dem Additivpolymer gemäß der Erfindung nicht nachvollzogen werden. Die Auswertung mikroskopischer Untersuchungen von Faserquer- und -längsschnitten legt nahe, daß die Spinnverzugsspannung auf die sich bildenden Additivfibrillen geleitet wird und sich die Polymermatrix spannungsarm verzieht. Dadurch erfolgt die Deformation der Matrix unter Bedingungen, die eine Reduzierung der Orientierung und Unterdrückung spinninduzierter Kristallisation zur Folge hat. Sinnvollerweise erfolgt die Bewertung des Effekts an der Spinnfadenausbildung und dem Verarbeitungsverhalten

Ferner ist für die Wirksamkeit der Additive gemäß dieser Erfindung eine Fließaktivierungsenergie der Copolymere von mindestens 80 kJ/mol, also eine höhere Fließaktivierungsenergie als die der Polymermatrix vorteilhaft. Unter dieser Voraussetzung ist es möglich, daß die Additivfibrillen vor der Polyester matrix erstarren und einen erheblichen Anteil der anliegenden Spinnspannung aufnehmen. Somit kann der gewünschte Kapazitätswachstums der Spinnanlage auf einfache Art erzielt werden.

Die vorstehend beschriebene bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in gleicher Weise zum Schnellspinnen von POY-Fäden mit einem POY-Filament-Titer von  $> 3$  dtex bis 20 dtex und mehr, wie auch von POY-Filamenttitern  $< 3$  dtex, insbesondere Mikrofilamenten mit 0,2 bis 2,0 dtex  
5 geeignet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist infolge des zugesetzten Additiv-Polymer, welches durch mehrfache Initiierung erhältlich ist, die Fadenbruchrate gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren deutlich erniedrigt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist bei der Herstellung von  
10 POYs mit einem Titer  $> 3$  dtex die Fadenbruchrate kleiner als 0,75 Brüchen pro Tonne Polymermischung, zweckmäßigerweise kleiner als 0,5 Brüchen pro Tonne Polymermischung, vorzugsweise kleiner als 0,4 Brüchen pro Tonne Polymermischung.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen synthetischen Fäden können  
15 in der vorliegenden Form direkt eingesetzt oder aber auf an sich bekannte Weise weiterverarbeitet werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden sie zur Herstellung von Stapelfasern verwendet. Dabei können weitere Einzelheiten zur Herstellung von Stapelfasern dem Stand der Technik, beispielsweise der Druckschrift DE 199 37 727 und der in ihr zitierten  
20 Schriften entnommen werden.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte POYs gestreckt oder strecktexturiert. Dabei ist für die weitere Verarbeitung des Spinnfadens im Strecktexturierungsprozeß bei hohen Geschwindigkeiten folgendes wichtig: Spinnfäden  
25 gemäß dieser Erfindung als Vorgarn für das Strecktexturieren - üblicherweise als POY bezeichnet - werden vorzugsweise mit Abzugsgeschwindigkeiten  $\geq 2500$  m/min,

bevorzugt > 3500 m/min, besonders bevorzugt > 4000 m/min, hergestellt. Diese  
Garne müssen eine physikalische Struktur aufweisen, die durch einen spezifischen  
Orientierungsgrad und eine geringe Kristallisation gekennzeichnet ist. Bewährt haben  
sich zu dessen Charakterisierung die Kenngrößen Reißdehnung, Doppelbrechung,  
5 Kristallisationsgrad und Kochschrumpf. Die erfindungsgemäße Polymermischung auf  
Polyesterbasis ist gekennzeichnet durch eine Reißdehnung der Polymer-Spinnfäden  
(POY) von mindestens 85 % und maximal 180 %. Der Kochschrumpf beträgt  
32 - 69 %, die Doppelbrechung liegt zwischen 0,030 und 0,075, die Kristallinität  
beträgt weniger als 20 % und die Reißfestigkeit mindestens 17 cN/tex. Bevorzugt liegt  
10 die Reißdehnung der Polymer-Spinnfäden zwischen 85 und 160 %. Besonders  
günstige Verhältnisse liegen vor, wenn die Reißdehnung der Polymer-Spinnfäden  
zwischen 109 und 146 % liegt, die Reißfestigkeit gleichzeitig mindestens 22 cN/tex  
und der Uster-Wert maximal 0,7 % beträgt.

Die derart erhältlichen synthetischen POYs sind für die Weiterverarbeitung in einem  
15 Streck- oder Strecktexturierprozeß besonders geeignet. Dabei kann auch bei der  
Weiterverarbeitung eine niedrigere Anzahl an Fadenbrüchen beobachtet werden. Das  
Strecktexturieren erfolgt je nach Filamenttiter typ bei unterschiedlichen  
Geschwindigkeiten, wobei für Normal-Titer-Filamente  $\geq 2$  dtex pro Filament  
(Endtiter) Geschwindigkeiten  $\geq 750$  m/min, bevorzugt  $\geq 900$  m/min, angewendet  
20 werden. Für Mikrofilamente und feine Titer (Endtiter)  $< 2$  dtex werden  
Geschwindigkeiten zwischen 400 und 750 m/min bevorzugt. Das Verfahren läßt sich  
vorteilhafterweise auf diese Titer und insbesondere Mikrofilamente zwischen 0,15  
und 1,10 dtex (Endtiter) pro Filament anwenden.

Die anzuwendenden Verstreckverhältnisse liegen für die spezifizierten Spinnfäden  
25 zwischen 1,35 und 2,2, wobei für geringeren Orientierungsgrad bevorzugt  
Verstreckverhältnisse im oberen Bereich und umgekehrt angewendet werden. Beim  
Strecktexturieren wird das Verstreckverhältnis durch Spannungsschwankungen

(Surging) in Abhängigkeit von der Arbeitsgeschwindigkeit beeinflusst. Besonders bevorzugt sind darum Verstreckverhältnisse gemäß der Formel:

$$\text{Verstreckverhältnis} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot w \text{ (m/min)} + b$$

wobei

5     $w$     =    Strecktexturiergeschwindigkeit in m/min

$b$     =    Konstante, die zwischen 1,15 und 1,50 liegt,

anzuwenden.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiel und Vergleichsbeispiel eingehender erläutert, ohne daß die Erfindung auf dieses Beispiel beschränkt werden soll. Dabei  
10 wurden die angegebenen Eigenschaftswerte, ebenso wie die vorstehend angegebenen Werte, wie folgt ermittelt:

Der Restmonomergehalt an Methylmethacrylat und Styrol wurde mittels der gaschromatographischen Headspace-Analyse, einer Methode zur Bestimmung verdampfbarer Bestandteile in Flüssigkeiten und Feststoffen (u.a. von Monomeren in  
15 Thermoplasten) gemessen. Der Restmonomergehalt an N-Cyclohexylmaleinimid wurde gaschromatographisch an einer Lösung des Polymers in Dichlormethan bestimmt.

Der mittlere Korndurchmesser bei der sprühgetrockneten Rieselhilfe wurde über  
20 Laserbeugungsspektroskopie mit einem Mastersizer Microplus der Fa. Malvern (Meßbereich: 0,05 – 555 µm) bestimmt.

Der mittlere Korndurchmesser der Spinnfaser-Additiv-Perlen wurde über eine Siebanalyse mit einer Alpine-Luftstrahl-Siebmaschine (Typ A 200 LS) bestimmt.

- Die intrinsische Viskosität wurde an einer Lösung von 0,5 g Polyester in 100 ml eines Gemisches aus Phenol und 1,2-Dichlorbenzol (3 : 2 Gew.-Teile) bei 25 °C bestimmt.
- 5 Die Viskositätszahl VZ (auch Staudinger Funktion) ist die konzentrationsbezogene relative Viskositätsänderung einer 0,5%igen Lösung des Copolymeren in Chloroform bezogen auf das Lösemittel, wobei die Durchlaufzeiten im Ubbelohde-Viskosimeter mit hängendem Kugelniveau, Schott Typ Nr. 53203 und Kapillare 0c nach
- 10 DIN-Norm 51562 bei 25 °C ermittelt wurden. Als Lösungsmittel diente Chloroform.

$$VZ = \left( \frac{t}{t_0} - 1 \right) \cdot \frac{1}{c}$$

wobei

- t = Durchlaufzeit der Polymerlösung in Sekunden
- t<sub>0</sub> = Durchlaufzeit des Lösemittels in Sekunden
- 15 c = Konzentration in g/100 ccm

- Zur Bestimmung der Schmelzeviskosität (Anfangsviskosität) wurde das Polymer im Vakuum auf einen Wassergehalt ≤ 1000 ppm (Polyester ≤ 50 ppm) getrocknet.
- Anschließend wurde das Polymer in einem Kegel-Platte-Rheometer, Typ UM100,
- 20 Physica Meßtechnik GmbH, Stuttgart/DE, unter Beschleierung mit Stickstoff auf die temperierte Meßplatte eingebracht. Dabei wurde der Meßkegel (MK210) nach dem Aufschmelzen der Probe, d. h. nach ca. 30 Sekunden, auf der Meßplatte positioniert. Die Messung wurde nach einer weiteren Aufheizperiode von 60 Sekunden gestartet (Meßzeit = 0 Sekunden). Die Meßtemperatur betrug 290 °C für
- 25 Polyethylenterephthalat und Additiv-Polymere, welche Polyethylenterephthalat zugesetzt werden, bzw. war gleich der Schmelztemperatur (Methode hiernach) des

betroffenen Polymers plus 34,0 °C. Die so festgelegte Meßtemperatur entspricht der typischen Verarbeitungs- oder Spinnntemperatur des jeweiligen Polymers. Die Probenmenge wurde so gewählt, daß der Rheometerspalt vollständig ausgefüllt war. Die Messung wurde in Oszillation mit der Frequenz 2,4 Hz (entsprechend einer Scherrate von 15 sec<sup>-1</sup>) und einer Deformations-Amplitude von 0,3 durchgeführt, und der Betrag der komplexen Viskosität als Funktion der Meßzeit bestimmt. Danach wurde die Anfangsviskosität durch lineare Regression auf die Meßzeit Null umgerechnet.

Für die Bestimmung der Schmelztemperatur des Polymers wurde die Polymerprobe zunächst bei 310 °C während 1 min aufgeschmolzen und unmittelbar danach auf Raumtemperatur abgeschreckt. Anschließend wurde die Schmelztemperatur durch DSC-Messung (Differential Scanning Calorimetrie) bei einer Aufheizrate von 10 °C/min bestimmt. Vorbehandlung und Messung erfolgten unter Stickstoffbeschleierung.

Der Titer wurde mit einer Präzisionswaage und einer Wägeeinrichtung in bekannter Weise ermittelt. Dabei betrug die Vorspannung zweckmäßigerweise für vororientierte Filamente (POYs) 0,05 cN/dtex und für texturiertes Garn (DTY) 0,2 cN/dtex.

Die Reißfestigkeit und die Reißdehnung wurden in einem Statimat-Meßgerät bei folgenden Bedingungen ermittelt; die Einspannlänge betrug 200 mm für POY bzw. 500 mm für DTY, die Meßgeschwindigkeit betrug 2000 mm/min für POY bzw. 1500 mm/min für DTY, die Vorspannung betrug 0,05 cN/dtex für POY bzw. 0,2 cN/dtex für DTY. Durch Division der Werte für die maximale Reißlast durch den Titer wurde die Reißfestigkeit bestimmt, und die Reißdehnung wurde bei maximaler Last ausgewertet.

## Vergleichsbeispiel

Polyethylenterephthalatschnitzel mit einem Wassergehalt von weniger als 35 ppm, der Grenzviskositätszahl von 0,64 dl/g und einer Schmelzviskosität (bei 290 °C) von 250  
5 Pas wurden in den Einzug eines Extruders geleitet. Lotrecht zur Förderrichtung der Extruderschnecke und zentrisch zum Extrudereinzug angeordnet befand sich ein Fallrohr, durch welches das auf eine Restfeuchte von < 0,1 Gew.-% getrocknete Additiv mittels eines gravimetrischen Dosiersystems im Einzugsbereich oberhalb der Extruderschnecke zu den Polyesterschnitzeln zudosiert wurde.

10

Als Additiv wurde ein in Suspension hergestelltes Perlpolymerisat auf Basis von MMA/Styrol/N-Cyclohexylmaleinimid eingesetzt. Hierbei handelte es sich um ein Terpolymeres aus 89,2 Gew.-% Methylmethacrylat, 8,8 Gew.-% Styrol und 2 Gew.-%  
15 N- Cyclohexylmaleinimid, wobei das Terpolymer eine Viskositätszahl VZ von etwa 101 cm<sup>3</sup>/g und eine Schmelzviskosität (bei 290 °C) von ca. 1400 Pas aufwies.

Das MMA/Styrol/N-Cyclohexylmaleinimid-Additiv mit VZ 101 cm<sup>3</sup>/g wurde folgendermaßen erhalten:

20 In einem 1000 l Polymerisationsgefäß mit Heiz-/Kühlmantel, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer wurde ein Gemisch aus 525 kg vollentsalztem Wasser, 0,071 kg KHSO<sub>4</sub> und 13 kg einer 13-prozentigen wässrigen Lösung einer Polyacrylsäure auf 40 °C erwärmt. Unter Rühren wurden nun 525 kg eines Gemisches aus 88,68 Gewichtsteilen Methylmethacrylat (MMA), 8,75 Gewichtsteile Styrol,  
25 1,99 Gewichtsteile N-Cyclohexylmaleinimid, 0,14 Gewichtsteile Thioglykolsäure-2-ethylhexylester, 0,09 Gewichtsteile t-Dodecylmercaptan, 0,05 Gewichtsteile Stearinsäure und 0,3 Gewichtsteile Dilauroylperoxid zugegeben. Der Ansatz wurde 130 Minuten bei 80 °C und 60 Minuten bei 98 °C polymerisiert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Polymerisatperlen wurden abfiltriert, gründlich mit

vollentsalztem Wasser ausgewaschen und in einem Wirbelbett-Trockner bei 80 °C getrocknet.

Anschließend werden die getrockneten Polymerisatperlen mit 0,1 Gewichtsteilen  
5 eines sprühgetrockneten MMA/Styrol-Emulsionspolymerisates versetzt und ca.  
5 Minuten im Wirbelbett-Trockner vermischt.

Das als Antistatikmittel oder Rieselhilfe wirkende MMA/Styrol-  
Emulsionspolymerisat wurde folgendermaßen erhalten:

- 10 In einem 500 l Polymerisationsgefäß mit Heiz-/Kühlmantel, ausgestattet mit Rührer,  
Rückflußkühler und Thermometer wurden 80 kg vollentsalztes Wasser, 0,016 kg  
75%iges Natriumdiisooctylsulfosuccinat und 0,056 kg Natriumperoxodisulfat  
vorgelegt und auf 92 °C Innentemperatur aufgeheizt. In einem zweiten mit einem  
Rührer ausgestatteten Reaktor wurde bei Raumtemperatur eine Emulsion aus 182,4 kg  
15 Methylmethacrylat, 17,6 kg Styrol, 0,080 kg Thioglykolsäure-2-ethylhexylester in  
120 kg vollentsalztem Wasser, welches 0,8 kg Natriumdiisooctylsulfosuccinat und  
0,12 kg Natriumperoxodisulfat enthielt, hergestellt. Diese Emulsion wurde mit einer  
Rate von 1,2 kg/Minute in das Polymerisationsgefäß, welches durch Heizen bzw.  
Kühlen auf einer Polymerisationstemperatur von ca. 92 °C gehalten wurde, zudosiert.
- 20 Nach Ende der Dosierung wurde der Reaktorinhalt 30 Minuten bei 92°C  
Innentemperatur nachgeheizt.

Anschließend wurde die erhaltene Polymerdispersion in einem Sprühturm der Fa.  
Niro, ausgestattet mit einer mit 15.000 Upm rotierenden Zerstäuberscheibe,  
25 sprühgetrocknet. Die zugeführte Luft hatte eine Temperatur von 180 bis 190 °C; die  
austretende Luft hatte eine Temperatur von 75 bis 80 °C. Das getrocknete  
MMA/Styrol-Copolymer hatte eine mittlere Korngröße von  $d_{50} = 14 \mu\text{m}$ .

Die VZ des sprühgetrockneten MMA/Styrol-Copolymeren betrug 97 cm<sup>3</sup>/g.

Das sprühgetrocknete MMA/Styrol-Copolymer wurde, wie bereits oben beschrieben, in einer Konzentration von 0,1 Gew.-% mit dem MMA/Styrol/N-Cyclohexylmaleinimid in einem Wirbelbett-Trockner bei Raumtemperatur 5 Minuten gemischt.

5

Dabei wurden 510 kg Polymerisatperlen mit einer Viskositätszahl nach DIN 7745 von  $101 \text{ cm}^3/\text{g}$ , einem Rest-Methylmethacrylat-Gehalt von 0,47 Gew.-% und einem mittleren Korndurchmesser von 0,75 mm erhalten. Der Rest-Styrol-Gehalt war unterhalb der Nachweisgrenze von 0,05 Gew.-%. Der Rest-N-Cyclohexylmaleinimid-

10 Gehalt war unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 Gew.-%.

Das Additiv wurde in einer Konzentration von 0,77 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polymermischung aus Polyester und Additiv, welche durch das vom Extruder gespeiste Spinnssystem abgenommen wurde, zugegeben. Die

15 Gesamtmenge der abgenommenen Polymermischung wurde durch die Anzahl der betriebenen Spinnpumpen des nachfolgend beschriebenen Spinnsystems und durch den Durchsatz der jeweiligen Spinnpumpe definiert. Waren alle Spinnpumpen in Betrieb, wurde eine Menge von insgesamt 304,5 kg/h Polymermischung vom Spinnssystem abgenommen und das Additiv wurde mit einer Menge von 2,34 kg/h

20 gravimetrisch in den Extrudereinzug zudosiert.

Bereits im Extrudereinzug kam es durch die Wellenbewegung der Extruderschnecke zu einer Vorvermischung der Additivperlen mit den Polyesterschnitzeln. Die Polyesterschnitzel und die Additivperlen wurden im Extruder, einem LTM-24D/E8

25 Spinnextruder der Barmag AG, Remscheidt/DE, gemeinsam aufgeschmolzen und vermischt. Diese erste Polymermischung wurde bei einer Temperatur von 290 °C mit einem Druck von 180 bar ausgetragen, als Schmelzestrom von 304,5 kg/h durch die Schmelzeleitung befördert und einer Filtration mit einer 20 µm Filterkerze unterzogen.

Die filtrierte erste Polymermischung wurde einem statischen Mischer vom Typ SMX der Sulzer AG mit einem Innendurchmesser von 52,5 mm und einer Länge von 525 mm zugeführt, dort zu einer zweiten Polymermischung homogenisiert und dispergiert.

5

Diese zweite Polymermischung wurde mittels Produktleitung auf zwölf Spinnpositionen, je Position enthaltend sechs Spinnpakete, verteilt, wobei die mittlere Verweilzeit der zweiten Polymermischung vom Austritt aus dem statischen Mischer bis zum Eintritt in das Spinnpaket fünf Minuten betrug. Jedes Spinnpaket enthielt eine

10 Runddüse mit 34 Löchern des Durchmessers 0,25 mm und der Länge des zweifachen Durchmessers. Das Spinnpaket enthielt oberhalb der Düsenplatte ein Spinnfilterpaket, bestehend aus einer Stahlsandpackung von 30 mm Höhe und einer Körnung von 0,5 bis 0,85 mm, sowie ein Maschengewebe von 40 µm und einem Stahlvliesfilter von 20 µm Porendurchmesser. Der Durchmesser des Spinnfilterpaketes betrug 85 mm.

15 Die Verweilzeit der Schmelze im Filterpaket betrug etwa 1,5 Minuten. Die Beheizung des Spinnpaketes wurde auf 290 °C eingestellt. Die Oberfläche der Spinndüse befand sich 30 mm oberhalb der Begrenzung des Heizkastens. Beim Durchsatz der Schmelzemischung stellte sich ein Düsendruck von 150 bar ein. Die mittlere Verweilzeit der Polymermischung aus Polyester- und Additivschmelze vom Extruder-

20 Ausgang bis zum Austritt aus den Spinnpaketen betrug etwa zehn Minuten.

Die aus den Düsenlöchern extrudierten schmelzeflüssigen Filamente wurden mittels horizontal zum Fadenlauf einströmender Blasluft einer Geschwindigkeit von 0,55 m/s und einer Temperatur von 18 °C abgekühlt und in einem Abstand von 1250 mm von

25 der Düsenplatte in einem Ölerstein zum Faden gebündelt und mit Spinnpräparation beschichtet.

Ein S-förmig umschlungenes Galettenpaar zog den Faden mit einer Geschwindigkeit von 5000 m/min ab, wobei ein Spinnverzugsverhältnis von 141 eingestellt war.

Zwischen den Galetten war eine bei normalem Fadenlauf geschlossene Verwirbelungsdüse installiert, die mit einem Luftdruck von 4,5 bar dem Faden eine Verwirbelungsknotenzahl von 13 Knoten/m einprägte. Die Einlaufspannung im Einlauf der Verwirbelungsdüse war auf 0,16 g/den eingestellt.

- 5 Jeweils sechs Fäden einer Spinnposition wurden in einem Wickler zu Spulpaketen aufgespult, wobei die Spulengeschwindigkeit von 4985 m/min derart gewählt wurde, daß die Fadenspannung vor dem Aufspulen 0,1 g/den betrug. Es wurden vororientierte (POY) Fäden erhalten, gekennzeichnet durch einen Titer von 126 den, eine Reißdehnung von 116 % und eine Reißfestigkeit von 2,4 g/den.

10

Während der Produktionsperiode von sieben Tagen betrug die Bruchrate beim Betrieb des Spinnsystems durchschnittlich 0,75 Brüche pro Tonne durchgesetzter Polymermischung.

- 15 Die erhaltenen POYs wurden mit einer Texturiermaschine vom Typ FK6 der Barmag AG/Deutschland mit einer Geschwindigkeit von 900 m/min strecktexturiert. Das Verstreckverhältnis wurde zu 1,77 und die Heizertemperaturen 1 und 2 zu 210 bzw. 170 °C gewählt. Die Bruchrate betrug durchschnittlich 21 Brüche pro Tonne texturierten Garns. Das texturierte Garn hatte einen Titer von 74 den, eine
- 20 Reißfestigkeit von 4,5 g/den, eine Reißdehnung von 18,3 % und war durch eine gute Anfärbgleichmäßigkeit charakterisiert.

Beispiel gemäß der Erfindung

- 25 Es wurde wiederum das im Vergleichsbeispiel beschriebene Spinnsystem bei gleichen Durchsätzen und Spinnbedingungen eingesetzt. Im erfindungsgemäßen Beispiel wurde ebenfalls ein Additiv bestehend aus 89,2 Gew.-% Methylmethacrylat, 8,8 Gew.-% Styrol und 2 Gew.-% N- Cyclohexylmaleinimid eingesetzt, wobei das Terpolymer eine Viskositätszahl VZ von etwa 101 cm<sup>3</sup>/g aufwies. Im Unterschied

zum Vergleichsbeispiel unter 1 hierin oben wurde jedoch ein MMA/Styrol/N-Cyclohexylmaleinimid-Additiv eingesetzt, welches durch mehrfache Initiierung wie folgt erhalten wurde:

- 5 In einem 1000 l Polymerisationsgefäß mit Heiz-/Kühlmantel, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer wurde ein Gemisch aus 525 kg vollentsalztem Wasser, 0,071 kg  $\text{KHSO}_4$  und 13 kg einer 13 prozentigen wässrigen Lösung einer Polyacrylsäure auf 40 °C erwärmt. Unter Rühren wurden nun 525 kg eines Gemisches aus 88,68 Gewichtsteilen Methylmethacrylat (MMA), 8,75 Gewichtsteile Styrol, 1,99
- 10 Gewichtsteile N-Cyclohexylmaleinimid, 0,14 Gewichtsteile Thioglykolsäure-2-ethylhexylester, 0,09 Gewichtsteile t-Dodecylmerkaptan, 0,05 Gewichtsteile Stearinsäure, 0,2 Gewichtsteile Dilauroylperoxid und 0,1 Gewichtsteile tert. Amylperoxy-2-ethylhexanoat zugegeben. Der Ansatz wurde 115 Minuten bei 80 °C und 60 Minuten bei 98 °C polymerisiert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt.
- 15 Die Polymerisatperlen wurden abfiltriert, gründlich mit vollentsalztem Wasser ausgewaschen und in einem Wirbelbett-Trockner bei 80 °C getrocknet. Anschließend wurden die getrockneten Polymerisatperlen mit 0,1 Gewichtsteilen eines sprühgetrockneten MMA/Styrol-Emulsionspolymerisates versetzt, dessen Synthese hierin oben beim Vergleichsbeispiel beschrieben ist, und ca. fünf Minuten im
- 20 Wirbelbett-Trockner vermischt.

- Es wurden 513 kg Polymerisatperlen mit einer Viskositätszahl nach DIN 7745 von 101  $\text{cm}^3/\text{g}$ , einem Rest-Methylmethacrylat-Gehalt von 0,22 Gew.-% und einem mittleren Korndurchmesser von 0,75 mm erhalten. Der Rest-Styrol-Gehalt war
- 25 unterhalb der Nachweisgrenze von 0,05 Gew.-%. Der Rest-N-Cyclohexylmaleinimid-Gehalt war unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 Gew.-%.

Das Additiv aus dem erfindungsgemäßen Beispiel hatte somit bei vergleichbarer Perlgröße und Behandlung mit MMA/Styrol-Emulsionspolymerisat im Wirbelbett-

Trockner einen deutlich geringeren Restmonomergehalt, verglichen mit dem Additiv aus dem Vergleichsbeispiel.

Das Additiv wurde in einer Menge von 0,77 Gew.-% bezogen auf die gesamte dem  
5 Spinnsystem zugeführte Menge der Polymermischung zugegeben und die Polymermischung analog zum Vergleichsbeispiel versponnen.

Es wurden wiederum während einer Produktionsperiode von sieben Tagen POY  
Fäden produziert, gekennzeichnet durch einen Titer von 126 den, eine Reißdehnung  
von 117 % und eine Reißfestigkeit von 2,4 g/den. Die Bruchrate beim Betrieb des  
10 Spinnsystems betrug dabei durchschnittlich 0,35 Brüche pro Tonne durchgesetzter Polymermischung.

Die POYs wurden analog zum Vergleichsbeispiel mit einer Geschwindigkeit von  
900 m/min strecktexturiert. Die Bruchrate betrug durchschnittlich 18 Brüche pro  
15 Tonne texturierten Garns. Das texturierte Garn hat bei gleichem Titer und gleicher Reißfestigkeit wie das texturierte Garn aus dem Vergleichsbeispiel und eine Reißdehnung von 18,6 % bei gleich guter Anfärbgleichmäßigkeit.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von synthetischen Fäden aus einer auf  
faserbildenden Matrix-Polymeren basierenden Schmelze-Mischung, bei  
5 welchem Verfahren dem faserbildenden Matrix-Polymeren wenigstens ein  
zweites amorphes Additiv-Polymer, welches mit dem faserbildenden Matrix-  
Polymer unverträglich ist, in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf  
das Gesamtgewicht an faserbildendem Matrix-Polymer und mit diesem  
unverträglichem Additiv-Polymer, zugesetzt wird, dadurch gekennzeichnet,  
10 daß man ein Additiv-Polymer zusetzt, welches durch mehrfache Initiierung  
erhältlich ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem  
faserbildenden Matrix-Polymer Additiv-Polymer zusetzt, welches durch  
radikalische Polymerisation in Gegenwart von einem Gemisch umfassend  
15 mindestens zwei Initiatoren mit abgestuften Halbwertszeiten erhältlich ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dem  
faserbildenden Matrix-Polymer ein Additiv-Polymer mit einem  
Restmonomergehalt von kleiner 0,62 Gew.-%, bezogen auf das  
Gesamtgewicht des Additiv-Polymers, zusetzt.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, daß man dem faserbildenden Matrix-Polymer ein Additiv-  
Polymer mit einem Restmonomergehalt von kleiner 0,47 Gew.-%, bezogen  
auf das Gesamtgewicht des Additiv-Polymers, zusetzt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
25 gekennzeichnet, daß man als faserbildendes Matrix-Polymer einen oder  
mehrere Polyester einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als faserbildendes Matrix-Polymer Polyethylenterephthalat (PET), Polytrimethylenterephthalat (PTMT) und/oder Polybutylenterephthalat (PBT) einsetzt.

5 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Additiv-Polymer ein oder mehrere Polymere einsetzt, die durch Polymerisation von Monomeren der allgemeinen Formel I



erhältlich sind, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden einen Substituenten bedeuten, der aus den optionalen Atomen C, H, O, S, P und Halogenatomen besteht, wobei die Summe des Molekulargewichts von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> mindestens 40 Dalton beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Additiv-Polymer Polymethylmethacrylat und/oder Polystyrol einsetzt.

15

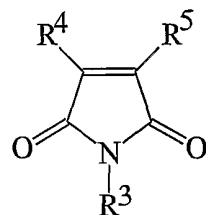
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Additiv-Polymer ein oder mehrere Polymere einsetzt, die durch die Copolymerisation erhältlich sind von E = 30 bis 99 Gew.-% Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Verbindungen der allgemeinen Formel CH<sub>2</sub> = CR - COOR', wobei R ein H-Atom oder eine CH<sub>3</sub>-Gruppe und R' ein C<sub>1-15</sub>-Alkylrest oder ein C<sub>5-12</sub>-Cycloalkylrest oder ein C<sub>6-14</sub>-Arylrest ist, mit gegebenenfalls

20

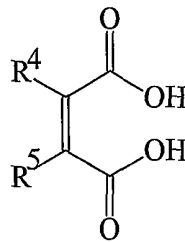
F = 0 bis 50 Gew.-% Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol und C<sub>1-3</sub>-alkylsubstituierten Styrolen,

mit

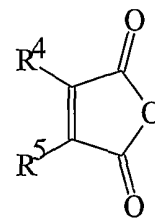
G = 0 bis 50 Gew.-% Monomeren ausgewählt aus der Gruppe von Verbindungen bestehend aus Verbindungen der Formel I, II und III



(II)



(III)



(IV)

wobei R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> jeweils ein H-Atom oder ein C<sub>1-15</sub>-Alkylrest oder ein C<sub>5-12</sub>-Cycloalkylrest oder ein C<sub>6-14</sub>-Arylrest sind, mit gegebenenfalls

H = 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter mit E und/oder mit F und/oder G copolymerisierbarer Monomeren aus der Gruppe, welche aus  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylacetat, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, die von E verschieden sind, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, halogensubstituierten Styrolen, Vinylethern, Isopropenylethern und Dienen besteht,

wobei die Summe aus E, F, G und H zusammen 100 Gew.-% der polymerisierbaren Monomere ergibt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Additiv-Polymer ein Terpolymer aus Methylmethacrylat, Styrol und N-Cyclohexylmaleinimid einsetzt.

11. Synthetischer Faden erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.
12. Weiterverarbeitung des synthetischen Fadens gemäß Anspruch 11 in einem Streck- oder Strecktexturierprozeß.
13. Verwendung des synthetischen Fadens gemäß Anspruch 11 zur Herstellung von Stapelfasern.
14. Verwendung des synthetischen Fadens gemäß Anspruch 11 als technisches Garn.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
 PCT/EP 01/05851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 D01F6/92

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 07927 A (DEGUSSA ;LURGI ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT (DE)) 18 February 1999 (1999-02-18) cited in the application the whole document	1-14
P,A	WO 01 11122 A (JANAS WOLFGANG ;LURGI ZIMMER AG (DE); MROSE WERNER (DE); ROEHM GMB) 15 February 2001 (2001-02-15) the whole document & DE 199 37 728 A 15 February 2001 (2001-02-15) cited in the application	1-14
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August 2001

Date of mailing of the international search report

23/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP 01/05851

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 01 11123 A (JANAS WOLFGANG ;LURGI ZIMMER AG (DE); MROSE WERNER (DE); ROEHM GMB) 15 February 2001 (2001-02-15) the whole document & DE 199 37 729 A 15 February 2001 (2001-02-15) cited in the application ---	1-14
P,A	WO 01 11117 A (CORDES INGO ;JANAS WOLFGANG (DE); LURGI ZIMMER AG (DE); ROEHM GMBH) 15 February 2001 (2001-02-15) the whole document & DE 199 37 727 A 15 February 2001 (2001-02-15) cited in the application ---	1-14
A	DE 31 49 198 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22 July 1982 (1982-07-22) the whole document ---	1,2
P,A	WO 00 63280 A (KRIEG MANFRED ;RAU NORBERT (DE); GEYER WERNER (DE); ROEHM GMBH (DE) 26 October 2000 (2000-10-26) the whole document & DE 199 17 987 A 26 October 2000 (2000-10-26) cited in the application -----	1,2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05851

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9907927 A	18-02-1999	DE 19733799 A	11-02-1999
		DE 19747867 A	06-05-1999
		AU 8978798 A	01-03-1999
		BR 9811834 A	15-08-2000
		CN 1268984 T	04-10-2000
		EP 1002146 A	24-05-2000
		PL 338374 A	23-10-2000
		SK 1202000 A	09-10-2000
		US 5962131 A	05-10-1999
WO 0111122 A	15-02-2001	DE 19937728 A	15-02-2001
		AU 6437200 A	05-03-2001
WO 0111123 A	15-02-2001	DE 19937729 A	15-02-2001
		AU 6986200 A	05-03-2001
WO 0111117 A	15-02-2001	DE 19937727 A	15-02-2001
		AU 6697500 A	05-03-2001
DE 3149198 A	22-07-1982	US 4328329 A	04-05-1982
		GB 2089354 A, B	23-06-1982
		JP 2016762 B	18-04-1990
		JP 57121010 A	28-07-1982
WO 0063280 A	26-10-2000	DE 19917987 A	26-10-2000
		AU 4400200 A	02-11-2000

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D01F6/92

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 07927 A (DEGUSSA ;LURGI ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT (DE)) 18. Februar 1999 (1999-02-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-14
P,A	WO 01 11122 A (JANAS WOLFGANG ;LURGI ZIMMER AG (DE); MROSE WERNER (DE); ROEHM GMB) 15. Februar 2001 (2001-02-15) das ganze Dokument & DE 199 37 728 A 15. Februar 2001 (2001-02-15) in der Anmeldung erwähnt ----- -/--	1-14

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05851

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 01 11123 A (JANAS WOLFGANG ;LURGI ZIMMER AG (DE); MROSE WERNER (DE); ROEHM GMB) 15. Februar 2001 (2001-02-15) das ganze Dokument & DE 199 37 729 A 15. Februar 2001 (2001-02-15) in der Anmeldung erwähnt -----	1-14
P,A	WO 01 11117 A (CORDES INGO ;JANAS WOLFGANG (DE); LURGI ZIMMER AG (DE); ROEHM GMBH) 15. Februar 2001 (2001-02-15) das ganze Dokument & DE 199 37 727 A 15. Februar 2001 (2001-02-15) in der Anmeldung erwähnt -----	1-14
A	DE 31 49 198 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22. Juli 1982 (1982-07-22) das ganze Dokument -----	1,2
P,A	WO 00 63280 A (KRIEG MANFRED ;RAU NORBERT (DE); GEYER WERNER (DE); ROEHM GMBH (DE) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) das ganze Dokument & DE 199 17 987 A 26. Oktober 2000 (2000-10-26) in der Anmeldung erwähnt -----	1,2

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05851

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9907927 A	18-02-1999	DE 19733799 A	11-02-1999
		DE 19747867 A	06-05-1999
		AU 8978798 A	01-03-1999
		BR 9811834 A	15-08-2000
		CN 1268984 T	04-10-2000
		EP 1002146 A	24-05-2000
		PL 338374 A	23-10-2000
		SK 1202000 A	09-10-2000
		US 5962131 A	05-10-1999
WO 0111122 A	15-02-2001	DE 19937728 A	15-02-2001
		AU 6437200 A	05-03-2001
WO 0111123 A	15-02-2001	DE 19937729 A	15-02-2001
		AU 6986200 A	05-03-2001
WO 0111117 A	15-02-2001	DE 19937727 A	15-02-2001
		AU 6697500 A	05-03-2001
DE 3149198 A	22-07-1982	US 4328329 A	04-05-1982
		GB 2089354 A, B	23-06-1982
		JP 2016762 B	18-04-1990
		JP 57121010 A	28-07-1982
WO 0063280 A	26-10-2000	DE 19917987 A	26-10-2000
		AU 4400200 A	02-11-2000