

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 735 165 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
29.09.1999 Patentblatt 1999/39

(51) Int Cl.⁶: **D01F 8/14**

(21) Anmeldenummer: **96104133.2**

(22) Anmeldetag: **15.03.1996**

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

High resistance core-sheath monofilaments for technical applications

Monofilaments âme-gaine à haute résistance pour applications techniques

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FI FR GB IE IT LI NL PT SE

(30) Priorität: **31.03.1995 DE 19511853**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.10.1996 Patentblatt 1996/40

(73) Patentinhaber: **Hoechst Trevira GmbH & Co. KG**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: **Delker, Rex, Dr.**
86517 Wehringen (DE)

(74) Vertreter: **Luderschmidt, Schüler & Partner GbR**
Patentanwälte,
Postfach 3929
65029 Wiesbaden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-83/01253 WO-A-93/02122
DE-A- 4 328 029

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 540 (C-1115), 29.September 1993 & JP 05 148769 A (TORAY MONOFILAMENT CO LTD), 15.Juni 1993,**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 430 (C-1236), 11.August 1994 & JP 06 128814 A (SAN LINE:KK), 10.Mai 1994,**

EP 0 735 165 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft hochbelastbare Kern/Mantel-Monofilamente für technische Anwendungen mit hoher Dimensionsstabilität und Abriebfestigkeit und sehr guter Wärme- und Hydrolysebeständigkeit sowie daraus hergestellte technische Erzeugnisse, insbesondere Papiermaschinensiebe, Gewebe für den Siebdruck und für technische Filtermaterialien. Die erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente haben einen Polyesterkern und einen Mantel aus einer Mischung aus einem thermoplastischen Polyester und einem thermoplastischen elastomeren Copolyether-ester.

[0002] Monofilamente für technische Anwendungen sind in den meisten Fällen im Gebrauch hohen mechanischen Belastungen unterworfen. Hinzu kommen in vielen Fällen thermische Belastungen und Belastungen durch chemische und andere Umgebungseinflüsse, denen das Material einen ausreichenden Widerstand entgegensetzen muß. Bei all diesen Belastungen muß das Material eine gute Dimensionsstabilität und Konstanz der Kraft-Dehnungseigenschaften über möglichst lange Benutzungszeiträume aufweisen.

[0003] Ein Beispiel für technische Anwendungen, bei denen eine Kombination hoher mechanischer, thermischer und chemischer Beanspruchungen vorliegt, ist der Einsatz von Monofilamenten in Papiermaschinensieben, insbesondere im sogenannten Langsieb. Dieser Einsatz verlangt ein Monofilamentmaterial mit hohem Anfangsmodul und hoher Reißfestigkeit, einer guten Knoten- und Schlingenfestigkeit und hoher Abriebsfestigkeit, um den hohen Beanspruchungen zu widerstehen, und eine ausreichende Standzeit des Siebs zu gewährleisten. In der Trockenpartie der Papiermaschine wird neben diesen Parametern zusätzlich eine hohe Hydrolyseresistenz des Monofilaments gefordert.

[0004] Ähnlich hohe Anforderungen an das Monofilamentmaterial werden gestellt beim Einsatz in Siebdruckgeweben, die unter ständiger Belastung durch die unter starkem Druck arbeitende Rakel, durch den hydrolytischen Angriff wäßriger Farbstoffe und unter dem Einfluß hochaktinischer Lichtquellen lange Standzeiten haben sollen. Dabei werden an das Siebdruckgewebe besonders hohe Anforderungen an die Dimensionsstabilität gestellt, damit die Herstellung paßgenauer Mehrfarbendrucke möglich wird.

[0005] Gegenwärtig werden Papiermaschinensiebe für die Forming- und die Trockenpartie vorwiegend aus Polyethylenterephthalat-Monofilamenten in der Kette und Schuß hergestellt.

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

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

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

[0006] Es hat seither nicht an Versuchen gefehlt, synthetische Monofilamentmaterialien herzustellen, die sich für dauerhafte Papiermaschinensiebe und Siebdruckgewebe eignen. Die Anforderungen, die an diese technischen Produkte gestellt werden, sind jedoch so vielfältig, daß bisher auf diesem Gebiet nur Teillösungen erreicht werden konnten. So ist es bekannt, für die Herstellung von Papiermaschinensieben Monofilamente aus Polyphenylensulfiden einzusetzen. Dieses Material hat eine sehr gute mechanische Beständigkeit bei ausgezeichneter Hydrolysestabilität. Dagegen weist es eine ausgesprochen geringe Resistenz gegen aktinische Strahlung auf, so daß ein solches Monofilamentmaterial zur Herstellung von Siebdruckgeweben völlig ungeeignet ist. Das Ziel, mit diesem Polymer Monofilamente herzustellen, die auf beiden technischen Gebieten einsetzbar sind, konnte daher nicht erreicht werden.

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

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

[0007] Es ist auch bekannt, daß es möglich ist, Polyesterfasern mit sehr unterschiedlichen mechanischen und textiltechnischen Eigenschaften herzustellen. Insbesondere ist es möglich, durch Variationen der Spinn- und Verstreck- und Relaxationsbedingungen aus Polyethylenterephthalat Monofilamente herzustellen, die ein breites Spektrum der

für technische Monofilamente relevanten Eigenschaften abdecken.

[0008] Die Bemühungen, ein Monofilamentmaterial zu erhalten, das gleichzeitig die für Papiermaschinensiebe erforderliche hohe Dimensionsstabilität, Abriebfestigkeit und Hydrolysebeständigkeit mit der hohen Widerstandsfähigkeit gegen aktinisches Licht, die für die Herstellung von Siebdruckgeweben erforderlich ist zu vereinen, haben jedoch

bisher nicht zu einem vollen Erfolg geführt.

[0009] In dem Bestreben, eine für möglichst viele technische Anwendungen geeignete Polyesterfaser zu finden, hat es auch nicht an Versuchen gefehlt, Polyethylenterephthalat durch andere Polyesterbausteine und durch Copolyester zu ersetzen. Als alternative Polyester sind beispielsweise bereits untersucht worden Polyethylenaphthalat und Copolyester aus 4,4'-Biphenyl-dicarbonsäure und 2,6-Naphthalin-dicarbonsäure, wie sie z. B. in der Europäischen Patentanmeldung Nr. 202,631 beschrieben wurden.

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

[0010] Ein Copolyester aus 4,4'-Biphenyl-dicarbonsäure und 2,6-Naphthalin-dicarbonsäure und Ethylenglykol, der sich für die Herstellung von Reifencord eignen soll, ist in der Japanischen Patentanmeldung 50-135,333 beschrieben worden. Dieser Druckschrift ist zu entnehmen, daß ein solcher Copolyester nicht mehr als 20 Mol-% von 4,4'-Biphenyl-dicarbonsäure enthalten darf, weil sonst sein Anfangsmodul und seine Erweichungstemperatur zu stark absinken. Diese Aussage wird in dieser Druckschrift untermauert durch Ausführungsbeispiele, in denen gezeigt wird, daß die Erweichungstemperatur, die für reines Polyethylenaphthalat 275° C beträgt, für einen Copolyester mit etwa 25 Mol-% 4,4'-Biphenyl-dicarbonsäure auf 238° C absinkt.

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

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

Ein weiterer Vorschlag zur Herstellung von Papiermaschinensieben findet sich in der Deutschen Patentanmeldung P-44 10 399.9. Nach diesem Vorschlag sollen die Siebe aus Monofilamenten gewebt werden, die aus einer abriebfesten Polyestermischung, bestehend aus einer Mischung eines thermoplastischen Polyester und eines thermoplastischen Polyurethans, ersponnen wurden.

Ein Hinweis auf die Benutzung von Kern/Mantel-Monofilamenten ist dieser Patentanmeldung nicht zu entnehmen.

[0011] Es wurde nun überraschend gefunden, daß es möglich ist, Monofilamente herzustellen, die eine Kombination weiter verbesserter mechanischer anwendungsrelevanter Eigenschaften, hohe Stabilität gegen aktinische Strahlung und hohe chemische Stabilität, insbesondere Hydrolysestabilität aufweisen, und die daher einem erweiterten Bereich technischer Anwendungen zugänglich sind. Diese Monofilamente bestehen im wesentlichen aus Polyestern - wobei der Begriff "Polyester" im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Copolyester umfaßt - und weisen eine Kern/Mantel-Struktur auf.

CLM1

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur mit einem Kern aus einem thermoplastischen Polyester oder Copolyester und einem Mantel enthaltend einen thermoplastischen Polyester, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Polyester oder Copolyester des Kerns einen Schmelzpunkt von 200 bis 300°C, vorzugsweise von 220 bis 285°C, hat und

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

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

und Diol-Baugruppen, die sich von aliphatischen Diolen ableiten und von den Diol-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Diol-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder die sich von verzweigten und/oder längerkettigen Diolen mit 3 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen, oder von cyclischen Diolen, oder von Ethergruppen enthaltenden Diolen, oder, sofern in geringer Menge vorhanden, von Polyglycol mit einem Molgewicht von ca. 500 - 2000 ableiten, besteht, und der Mantel aus einer Polyestermischung aus einem thermoplastischen Polyester, dessen Schmelzpunkt zwischen 200 und 300°C, vorzugsweise 220 und 285°C, liegt, und einem thermoplastischen, elastomeren Copolyether-ester,

EP 0 735 165 B1

der 40-60 Gew.-% längerkettige Polyether-diole mit einem mittleren Mol.-Gew. von 600-4000 als Weichsegmente enthält, und der in Filamentform eine Reißfestigkeit (feinheitsbezogene Höchstzugkraft) von 0,8 bis 6,5 cN/tex, vorzugsweise 1,0 bis 5,5 und eine Reißdehnung (Höchstzugkraftdehnung) von 300 bis 1200 % aufweist, und gegebenenfalls üblichen nicht-polymeren Zusätzen besteht.

[0012] Der Anteil des Mantels an der gesamten Querschnittsfläche des Monofilaments beträgt 5 bis 95 %, vorzugsweise 10 bis 60, insbesondere 15 bis 35 %, der Anteil des Kerns 5 bis 95 %, vorzugsweise 40 bis 90, insbesondere 65 bis 85 %.

[0013] Vorzugsweise besteht der Polyester des Kerns, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus

35 bis 47 Mol-% Baugruppen der Formel



1 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel



35 bis 47 Mol-% Baugruppen der Formel



1 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel



und
0 bis 25 Mol-% Baugruppen der Formel



worin

A¹ aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen

A² von A¹ verschiedene aromatische Reste oder araliphatische Reste mit 5 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen oder cyclische oder acyclische aliphatische Reste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen,

A³ aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen

D¹ Alkyl- oder Polymethylengruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen,

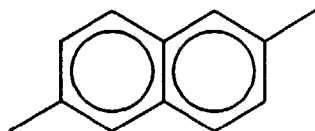
D² von D¹ verschiedene Alkyl- oder Polymethylengruppen mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen oder geradkettige oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen mit 4 bis 16, vorzugsweise 4 bis 8, C-Atomen oder Reste der Formel $-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_m-\text{C}_2\text{H}_4-$, worin m eine ganze Zahl von 1 bis 40 bedeutet, wobei m = 1 oder 2 für Anteile bis zu 20 Mol.-% bevorzugt sind und Gruppen mit m = 10 bis 40 vorzugsweise nur in Anteilen von unter 5 Mol.-% vorhanden sind, bedeuten.

[0014] In einem bevorzugten Kern-Polyester bedeuten in den Baugruppen I und III die Symbole A¹ 1,4-Phenylen und D¹ Ethylen und vorzugsweise machen in diesem Polyester die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-%, aller Baugruppen aus.

In einem weiteren bevorzugten Kern-Polyester. bedeuten in den Baugruppen I und III des Polyesters des Kerns A¹ 2,6-Naphthylen und D¹ Ethylen und vorzugsweise machen auch in diesem Polyester die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-%, aller Baugruppen aus.

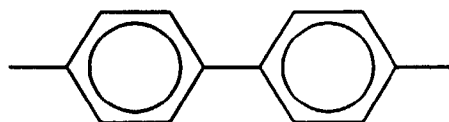
[0015] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeuten in den Baugruppen I

und III des Kern-Polyesters die Symbole A¹ 2,6-Naphthylen der Formel VI



VI

und Biphenyl-1,4-diyl der Formel VII



VII

und D¹ Ethylen, wobei wiederum besonders bevorzugt solche sind, in denen die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-%, aller Baugruppen ausmachen.

Weiterhin ist es dabei besonders vorteilhaft, wenn die für A¹ stehenden Gruppen 2,6-Naphthylen und Biphenyl-1,4-diyl im Molverhältnis von maximal 3:1, vorzugsweise im Molverhältnis zwischen 6:4 und 4:6 vorhanden sind.

[0016] Ebenfalls bevorzugt sind Kern-Polyester, worin in den Baugruppen I und III die Symbole A¹ 1,4-Phenylen und D¹ 1,4-Bismethylen-cyclohexan bedeutet, und insbesondere solche, in denen die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-%, aller Baugruppen ausmachen.

[0017] Zweckmäßigerweise weist der Polyester des Kerns eine spezifische Viskosität von 0,55 bis 1,6, vorzugsweise von 0,58 bis 1,5, gemessen in einer 1 gew.-%igen Lösung der Polyester in Dichloressigsäure bei 25°C, auf.

[0018] Die Polyester unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung können bei gleichem mittleren Molekulargewicht und/oder bei gleicher Spinnbarkeit und/oder Filamentfestigkeit unterschiedliche spezifische Viskositäten aufweisen. So liegen beispielsweise die spezifischen Viskositäten von Polyestern, die im wesentlichen auf Polyethylenphthalat basieren, und die gute Filamente liefern, im Bereich von 0,55 bis 0,8. Für Polyethylenterephthalat und seine Copolyester ist der Bereich von 0,7 bis 1,0, für Poly-(1,4-bismethylolcyclohexan)-terephthalat und seine Modifikationen der Bereich von 1,15 bis 1,5, für Polybutylenterephthalat und seine Modifikationen der Bereich von 1,1 bis 1,3 besonders zweckmäßig. Unter "seinen Modifikationen" sind solche Polyester zu verstehen, die neben den genannten Hauptkomponenten bis zu 15 Mol.-% der oben genannten modifizierend wirkenden Baugruppen im Molekül enthalten.

[0019] Das Polymermaterial der Polyestermischung des Mantels besteht zu 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise zu 30 bis 90 Gew.-%, insbesondere zu 50 bis 80 Gew.-% aus dem thermoplastischen Polyester und

zu 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise zu 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere zu 20 bis 50 Gew.-% aus dem thermoplastischen Copolyether-ester.

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

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

[0020] Vorzugsweise hat der Polyester der Polyestermischung des Mantels einen Glaspunkt im Bereich von 60 bis 150°C, insbesondere von 70 bis 130°C, einen Kristallisationspunkt im Bereich von 135 bis 200°C, insbesondere von 140 bis 180°C, und einen Schmelzpunkt im Bereich von 200°C bis 300°C, insbesondere von 220 bis 285°C.

[0021] Der Polyester der Polyestermischung des Mantels besteht zu mindestens 70 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Baugruppen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und von aliphatischen Diolen ableiten, und zu maximal 30 Mol%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Dicarbonsäure-Baugruppen, die von den aromatischen Dicarbonsäure-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Dicarbonsäure-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder sich von araliphatischen Dicarbonsäuren mit einem oder mehreren, vorzugsweise einem oder zwei kondensierten oder nicht kondensierten aromatischen Kernen, oder von cyclischen oder acyclischen aliphatischen Dicarbonsäuren mit insgesamt 4 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen ableiten und Diol-Baugruppen, die sich von aliphatischen Diolen ableiten und von den Diol-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Diol-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder die sich von verzweigten und/oder län-

gerkettigen Diolen mit 3 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen, oder von cyclischen Diolen, oder von Ethergruppen enthaltenden Diolen, oder, sofern in geringer Menge vorhanden, von Polyglycol mit einem Molgewicht von ca. 500 - 2000 ableiten.

[0022] Vorzugsweise besteht der Polyester der Polyestermischung des Mantels, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus

35 bis 47 Mol-% Baugruppen der Formel



3 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel



35 bis 47 Mol-% Baugruppen der Formel



3 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel



und

0 bis 25 Mol-% Baugruppen der Formel



aufgebaut ist, worin

A¹ aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen

A² von A¹ verschiedene aromatische Reste oder araliphatische Reste mit 5 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen oder cyclische oder acyclische aliphatische Reste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen,

D¹ Alkylen- oder Polymethylengruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen,

D² von D¹ verschiedene Alkylen- oder Polymethylengruppen mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen oder geradkettige oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen mit 4 bis 16, vorzugsweise 4 bis 8, C-Atomen oder Reste der Formel $-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_m-\text{C}_2\text{H}_4-$, worin m eine ganze Zahl von 1 bis 40 bedeutet, wobei m = 1 oder 2 für Anteile bis zu 20 Mol.-% bevorzugt sind und Gruppen mit m = 10 bis 40 vorzugsweise nur in Anteilen von unter 5 Mol.-% vorhanden sind, bedeuten.

[0023] Ist eine Absenkung des Schmelzpunktes der Mantelmischung erwünscht, so kann beispielsweise ein Polyester eingesetzt werden, bei dem in den Baugruppen I und III A¹ 1,4-Phenylen und 1,3-Phenylen und D¹ Ethylen bedeutet, wobei das Molverhältnis von 1,4- und 1,3-Phenylen so gewählt wird, daß der Polyester einen Schmelzpunkt im gewünschten Bereich hat.

[0024] Weiterhin ist es bevorzugt, wenn auch der in der Polyestermischung des Mantels enthaltenen Polyester eine spezifische Viskosität von 0,55 bis 1,6, vorzugsweise von 0,58 bis 1,5, gemessen in einer 1 gew.-%igen Lösung der Polyester in Dichloressigsäure bei 25°C, aufweist, und/oder wenn sowohl der Polyester des Kerns als auch der Polyester, der in der Polyestermischung des Mantels enthalten ist, einen Schmelzpunkt zwischen 200 bis 300°C hat.

[0025] Es ist ferner insbesondere im Hinblick auf die Kern/Mantel-Haftung besonders bevorzugt, daß der Polyester des Kerns und der Polyester der Polyestermischung des Mantels die gleiche chemische Zusammensetzung haben.

[0026] Für die chemische Stabilität, insbesondere gegen Hydrolyse, der erfindungsgemäßen Monofilamente ist es

von besonderem Vorteil wenn der Polyester des Kerns und der Polyester der Polyestermischung des Mantels nicht mehr als 60 mVal/kg, vorzugsweise weniger als 30 mVal/kg, verkappte Carboxylendgruppen und weniger als 5 mVal/kg, vorzugsweise weniger als 2 mVal/kg, insbesondere weniger als 1,5 mVal/kg, freie Carboxylendgruppen aufweist. Vorzugsweise weist daher der Polyester des Kerns und der Polyester der Polyestermischung des Mantels z.B. durch

Umsetzung mit Mono-, Bis- und/oder Polycarbodiimiden verkappte Carboxylendgruppen auf. In einer weiteren, im Hinblick auf eine auch über längere Zeiträume anhaltende Hydrolysestabilität bevorzugten Ausführungsform weist der Polyester des Kerns und der Polyester der Polyestermischung des Mantels maximal 200 ppm, vorzugsweise maximal 50 ppm, insbesondere 0 bis 20 ppm, Mono- und/oder Biscarbodiimide und 0,02 bis 0,6 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-% freies Polycarbodiimid mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 bis 15000, vorzugsweise von 5000 bis 10000 auf.

Hydrolysestabilisatoren auf Carbodiimid-Basis sind z.B. die @Stabaxol-Typen der Fa. Bayer AG.

[0027] Die erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente, die aus den oben beschriebenen Polyestern, insbesondere aus Polyethylenterephthalat, bestehen, sind nicht leicht zu entflammen.

[0028] Die Schwerentflammbarkeit kann noch verstärkt werden durch den Einsatz von flammhemmend modifizierten Polyestern. Derartige flammhemmend modifizierten Polyester sind bekannt. Sie enthalten Zusätze von Halogenverbindungen, insbesondere Bromverbindungen, oder, was besonders vorteilhaft ist, sie enthalten Phosphorverbindungen, die in die Polyesterkette einkondensiert sind. Besonders bevorzugte, flammhemmende erfindungsgemäße Polymere sind in Rücken und/oder Pol Garne aus Polyestern, die in der Kette Baugruppen der Formel VIII



worin R Alkyl oder Polymethylen mit 2 bis 6 C-Atomen oder Phenyl und R¹ Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl oder Aralkyl bedeutet, einkondensiert enthalten.

Vorzugsweise bedeuten in der Formel VIII R Ethylen und R¹ Methyl, Ethyl, Phenyl, oder o-, m- oder p-Methyl-phenyl, insbesondere Methyl.

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

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

[0029] Die aromatischen Ringe des Polyesters des Kerns sowie des Polyesters der Polyestermischung des Mantels können je nach den gewünschten Eigenschaften unsubstituiert sein oder einen oder zwei nichtreaktive Substituenten tragen. Geeignete Substituenten sind Halogenatome, vorzugsweise Fluor oder Chlor, niedere Alkylgruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Butyl Isobutyl oder Tertiär-Butyl, vorzugsweise Methyl, niedere Alkoxygruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methoxy, Ethoxy oder Butoxy, vorzugsweise Methoxy, oder die Sulfogruppe -SO₃H.

[0030] Vorzugsweise besteht der elastomere Copolyether-ester der Mantelmischung der Kern-Mantel-Monofilamente aus

MZ(I) Mol.-% Baugruppen der Formel



MZ(II) Mol.-% Baugruppen der Formel



MZ(III) Mol.-% Baugruppen der Formel



und
MZ(IV) Mol.-% Baugruppen der Formel



wobei
MZ(I) einen Wert von 35 bis 49,
MZ(II) einen Wert von 1 bis 15 hat,
MZ(III) sich aus der folgenden mathematischen Formel (1) ergibt:

$$\text{MZ(III)} = \frac{(1-P) * 50 * \text{MG(IV)} - P * [\Sigma]}{P * \text{MG(III)} + (1-P) * \text{MG(IV)}}$$

worin $P = \text{GAP} [\text{Gew.}\%]/100$ ist, wobei GAP der Gew.-%-Anteil der längerkettigen Polyetherdiole im elastomeren Copolyether-ester ist,

MG(III) das Molekulargewicht der Baugruppe (III),

MG(IV) das mittlere scheinbare Molekulargewicht der Polyetherdiol-Baugruppe (IV) ist und

$$[\Sigma] = \sum_{i=I}^{i=II} \text{MZ}(i) * \text{MG}(i)$$

ist, und

$$\text{MZ(IV)} = 50 - \text{MZ(III)}$$

ist,
und wobei

A¹ aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10, insbesondere 6 C-Atomen,

A² von A¹ verschiedene aromatische Reste oder araliphatische Reste mit 5 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen oder cyclische oder acyclische aliphatische Reste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen,

A³ aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen

D¹ Alkylen- oder Polymethylengruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen,

D² Reste der Formel $-(\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O})_m-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$, worin n eine Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4, ist und m so groß ist, daß sich für den Rest D² ein scheinbares mittleres Molekulargewicht von 600 bis 4000 ergibt.

[0031] Die aromatischen Ringe des elastomeren Copolyether-esters der Polyestermischung des Mantels der Kern-Mantel-Monofilamente können unsubstituiert sein oder zur Modifizierung der Eigenschaften des Copolyether-esters einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe -SO₃H oder -CH₃ tragen.

[0032] Ein Beispiel für einen handelsüblichen elastomeren Copolyether-ester, der sich für die Herstellung der Polyestermischung des Mantels der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente eignet, ist das unter der Bezeichnung ®Riteflex von HOECHST erhältliche Produkt.

[0033] Die erfindungsgemäßen Monofilamente haben zweckmäßigerweise einen Titer von 1 bis 24400 dtex (bei rundem Querschnitt entsprechend Filamentdurchmessern von 10 bis 1500 µm) und eine runde, elliptische oder n-eckige Querschnittsform, wobei bei elliptischer Form das Verhältnis von großer Achse zu kleiner Achse bis zu 10:1 beträgt und $n \geq 4$, vorzugsweise 4 bis 8, ist.

[0034] Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente noch folgende Merkmale auf, die einzeln oder in Kombination vorhanden sein können:

Einen Anfangsmodul bei 25° C von über 10, vorzugsweise von über 12 N/tex, eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von über 18 cN/tex, vorzugsweise von 20 bis 45 cN/tex, einen Trockenhitzeschrumpf, gemessen bei 180°C von über 0,5 %,

vorzugsweise von 1 bis 25 %.

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

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

[0035] Die erfindungsgemäßen Monofilamente können außer dem oben beschriebenen Copolyester noch geringe Mengen von Beimengungen und Additiven nicht polymerer Natur enthalten, wie z. B. Katalysatorrückstände, Modifizierungszusätze, Füllmittel, Mattierungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Stabilisatoren, wie UV-Absorbern, Antioxydantien, Hydrolyse-, Licht- und Temperatur-Stabilisatoren und/oder Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher oder Gleitmittel.

Gewöhnlich sind diese Additive in einer Konzentration von maximal 10 Gew.-% vorzugsweise 0,01 - 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 - 2 Gew.-% vorhanden. Bei den Katalysatorrückständen kann es sich beispielsweise um Antimontrioxid oder Tetraalkoxytitanate handeln. Als Verarbeitungshilfsmittel oder Gleitmittel können Siloxane, insbesondere polymere Dialkyl- oder Diarylsiloxane, Salze und Wachse sowie längerkettige organische Carbonsäuren, das sind solche mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen, aliphatische, aromatische und/oder perfluorierte Ester und Ether in Mengen bis 1 Gew.-% eingesetzt werden. Die Monofilamente können auch anorganische oder organische Pigmente oder Mattierungsmittel enthalten, wie z. B. organische Farbstoffpigmente oder Titandioxid, oder Ruß als Farb- oder Leitfähigkeitszusatz. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie z. B. Phosphorsäureester, eingesetzt und darüber hinaus können, sofern erforderlich, auch Viskositätsmodifizierer und Stoffe zur Modifizierung des Kristallisationspunkts bzw. der Glasübergangstemperatur oder solche, die die Kristallisationskinetik, bzw. den Kristallisationsgrad beeinflussen, eingesetzt werden. Als Viskositätsmodifizierer werden beispielsweise eingesetzt mehrwertige Carbonsäuren oder deren Ester, wie Trimesin- oder Trimellitsäure, oder mehrwertige Alkohole, wie z. B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin oder Pentaerythrit. Diese Verbindungen werden entweder den fertigen Polymeren in geringer Menge beigemischt oder, vorzugsweise, als Copolymerisationsbestandteile bei der Herstellung der Polymeren in gewünschter Menge hinzugegeben.

[0036] Besondere Vorteile für die technische Anwendung ergeben sich, wenn der Polyester des Kerns und/oder die Polyestermischung des Mantels unterschiedlich gefärbt sind.

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

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

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

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

[0037] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen, oben beschriebenen Kern/Mantel-Monofilamente, wobei der thermoplastische Polyester für den Kern und eine Polyestermischung für den Mantel in je einem Extruder getrennt aufgeschmolzen, und bei Schmelzetemperaturen von 230 bis 330°C mit einem Spinnverzug von 1:1,5 bis 1:5, vorzugsweise 1:2 bis 1:3, ausgesponnen, in einem Spinnbad abgekühlt und aufgewickelt oder abgezogen wird, der so hergestellte Spinnfaden anschließend einer Nachverstreckung im Gesamt-Verstreckverhältnis von 1:4 bis 1:8 unterworfen, und anschließend bei Temperaturen von 160 bis 250°C, bei konstanter Länge oder unter Zulassung von 2 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 30% Schrumpf thermofixiert wird.

[0038] Bei diesem Verfahren wird für den Kern ein Polyester oder Copolyester eingesetzt, der einen Schmelzpunkt von 200 bis 300°C, vorzugsweise von 220 bis 285°C, hat und der zu mindestens 70 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Baugruppen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und von aliphatischen Diolen ableiten, und

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

und Diol-Baugruppen, die sich von aliphatischen Diolen ableiten und von den Diol-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Diol-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder die sich von verzweigten und/oder längerkettigen Diolen mit

3 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen, oder von cyclischen Diolen, oder von Ethergruppen enthaltenden Diolen, oder, sofern in geringer Menge vorhanden, von Polyglycol mit einem Molgewicht von ca. 500 - 2000 ableiten, besteht. Für die Erzeugung des Mantel wird eine Polyestermischung eingesetzt, die aus einem thermoplastischen Polyester, dessen Schmelzpunkt zwischen 200 und 300°C, vorzugsweise 220 und 285°C, liegt, und einem thermoplastischen, elastomeren Copolyether-ester und gegebenenfalls üblichen nicht-polymeren Zusätzen besteht.

[0039] Das Ausspinnen kann durch eine spezielle, für die Herstellung von Kern/Mantel-Filamenten mit Zentralöffnung und einer oder mehreren peripheren Mantelöffnungen versehenen Spinn Düse erfolgen. Die Schmelzen für Kern und Mantel werden dann in je einem Spinnpack filtriert, der thermoplastische Polyester der Kernöffnung, die abriebfeste Polyestermischung der Mantelöffnung einer Spinn Düse zur Herstellung von Kern/Mantel-Monofilamenten zugeleitet. In einer anderen, sehr vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Kern-Polyester dem Zentrum, und die Polyestermischung für den Mantel des Monofilaments der Peripherie eines Spinnpacks zugeleitet und durch eine einfache Spinnöffnung ausgesponnen. Diese Technologie ist detailliert in der EP-A-0 434 448 beschrieben worden. Sie führt zu Kern/Mantel-Monofilamenten mit besonders guter Kern/Mantel-Haftung.

[0040] Zweckmäßigerweise werden die Polymer-Komponenten für den Mantel - die ggf. vorhandene nichtpolymere Bestandteile enthalten - unmittelbar vor dem Extrudereinlauf miteinander im gewünschten Mengenverhältnis vereinigt und die Homogenisierung im Eingangs- und Mischbereich der Extruderschnecke durchgeführt.

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

Dabei ist es von besonderem Vorteil für die Langzeitstabilität, wenn man den Polyestern des Kerns und der Polyestermischung des Mantels vor dem Verspinnen eine Menge von höchstens 0,6 Gew.-% eines Mono- und/oder Biscarbondiimids und mindestens 0,05 Gew.-% eines Polycarbondiimids zusetzt.

[0041] Auch bei dieser Maßnahme ist es zweckmäßig, daß der Zusatz der Mono-, Bis- und/oder Polycarbondiimide unmittelbar vor dem Ausspinnen erfolgt, sodaß die Kontaktzeit von geschmolzenem Polyester und Carbodiimid-Zusätzen weniger als 5, vorzugsweise weniger als 3 Minuten beträgt.

Vorzugsweise wird bei einer Schmelztemperatur im Bereich von 250 bis 310°C gesponnen und die Monofilamente werden mit einer Spinnabzugsgeschwindigkeit von 5 bis 30 m pro Minute abgezogen.

[0042] Die Spinn temperatur und der Spinnverzug, der durch Einstellung der Spritzgeschwindigkeit und der Spinnabzugsgeschwindigkeit festgelegt werden kann, sowie die Verstreckbedingungen werden so gewählt, daß die erfindungsgemäßen Monofilamente die folgenden Parameter aufweisen:

Einen Anfangsmodul bei 25° C von größer als 10, vorzugsweise größer als 12 N/tex,
eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von über 18, vorzugsweise von 20 bis 45 cN/tex,
eine Höchstzugkraftdehnung von von über 7, vorzugsweise von 8 bis 18 %,
einen Trockenhitzeschrumpf bei 180° C von > 0,5, vorzugsweise 1 bis 25 %.

[0043] Die exakte Festlegung der Zusammensetzungs- und Spinnparameter zur Erzielung einer bestimmten Kombination von Monofilamenteigenschaften kann routinemäßig durch Bestimmung der Abhängigkeit der in Betracht gezogenen Monofilamenteigenschaft von der Zusammensetzung des Polyesters und von den genannten Spinnparametern ausgeführt werden.

[0044] Die Herstellung der Polyester und Copolyester erfolgt durch Polykondensation der entsprechenden Dicarbonsäure- und Diolkomponenten, wobei zweckmäßigerweise zunächst in der Schmelze bis zu einem mittleren IV-Wert polykondensiert und anschließend in der Festsphase bis zu der gewünschten Endviskosität weiterkondensiert wird. Dicarbonsäure- und Diolkomponenten sollten zweckmäßigerweise in etwa gleichen molaren Verhältnissen vorliegen. Sofern es jedoch zweckmäßig ist, beispielsweise um die Reaktionskinetik zu beeinflussen, kann auch eine der beiden Komponenten, vorzugsweise das Diol, im Überschuß eingesetzt werden. Im Verlauf der Polykondensation wird dann der Diolüberschuß abdestilliert. Die Polykondensation wird nach üblichen Verfahren durchgeführt, indem man beispielsweise ausgeht von 50 Mol-% der entsprechenden Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäure-dialkylestern, wie die Carbonsäure-dimethyl- oder -diethylester, und $\geq$ 50 Mol-% des Diols, die zunächst gegebenenfalls in Anwesenheit eines Umesterungskatalysators auf ca. 200° C erhitzt werden, bis genügend Methyl- bzw. Ethylalkohol abdestilliert ist, wobei ein niedermolekularer Oligo- bzw. Polyester entsteht. Dieser niedermolekulare Ester wird dann in einer zweiten Stufe in geschmolzenem Zustand bei einer Reaktionstemperatur von ca. 240 - 290° C, in Anwesenheit eines Polykondensationskatalysators, zu einem höhermolekularen Polyester polykondensiert. Diese Polykondensation wird bis zu einer IV von etwa 0,5 bis 0,8 dl/g geführt. Als Katalysatoren können hier die üblicherweise für Polykondensationen verwendeten Katalysatoren, wie Lewis-säuren und -basen, Polyphosphorsäure, Antimontrioxid, Titanetraalkoxide, Germaniumtetraethoxid, Organophosphate, Organophosphite und Mischungen davon, wobei beispielsweise eine Mischung von Triphenylphosphaten und Antimontrioxid bevorzugt ist.

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

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

Für die anschließende Festphasen-Polykondensation wird der in der ersten Stufe hergestellte, niedermolekulare Ester fein pulverisiert oder pelletiert und die Temperatur im Bereich von 220 bis 270° C so geführt, daß das Polyesterpulver oder die Polyesterpellets niemals agglomerieren oder zusammensintern oder gar zum Schmelzen kommen. Nach der

Festphasen-Polykondensation, die bis zu dem gewünschten Wert der spezifischen Viskosität geführt wird, wird der hochmolekulare Copolyester in an sich bekannter Weise zu den erfindungsgemäßen Monofilamenten schmelzgesponnen.

[0045] Der Copolyester wird unmittelbar vor dem Verspinnen getrocknet, vorzugsweise durch Erwärmen in einer trockenen Atmosphäre oder im Vakuum.

[0046] Die erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente werden mit besonderem Vorteil zur oder bei der Herstellung von textilen Flächengebilden mit hoher mechanischer und chemischer Beständigkeit eingesetzt.

[0047] Eine solche technische Verwendung der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente ist die Herstellung von Papiermaschinensieben.

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

Ein erfindungsgemäßes Formiersieb in der Papiermaschine hat in der Regel einen ein- bis dreilagigen Aufbau und weist ein Flächengewicht von 100 bis 800, vorzugsweise 200 bis 600 g/m² auf. Dabei werden in der Regel erfindungsgemäße Kern/Mantel-Monofilamente mit einem Durchmesser von 0,08 bis 0,45 mm, vorzugsweise 0,13 bis 0,30 mm, eingesetzt.

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

Die Monofilamente werden auf herkömmlichen Breitwebmaschinen mit den auch beim Verweben von Polyethylenterephthalat üblichen Maschinenparametern zu den Papiermaschinensieben verwebt.

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

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

[0048] Das in dieser Weise aus erfindungsgemäßen Monofilamenten produzierte Papiermaschinensieb-Gewebe hat gegenüber einem aus herkömmlichen Polyethylenterephthalat-Monofilamenten hergestellten Material eine bessere Dimensionsstabilität in Kett- und Schußrichtung und bewirkt dadurch einen ruhigeren Lauf in der Papiermaschine was der Qualität des erzeugten Papiers zugute kommt.

[0049] Eine besondere Ausführungsform der Papiermaschinensiebe sind die sogenannten Spiralsiebe. Diese Siebe bestehen aus einer Vielzahl von achsparallel nebeneinander angeordneten Monofilament-Spiralen (-Wendeln), deren Wendelabstand (Steigung der Spirale) mindestens der doppelten Dicke des Monofilaments entspricht, wobei der Abstand der nebeneinander liegenden Spiralen so bemessen ist, daß die Wendel ineinander greifen. In den durch die Wendel der beiden ineinandergreifenden Spiralen gebildeten Hohlraum wird ein Steckdraht ("Draht" bedeutet in diesem Zusammenhang ein Polyester-Monofilament) eingeschoben, wodurch die benachbarten Spiralen miteinander verbunden werden. In den im Zentrum einer jeden Spirale verbleibenden Hohlraum kann noch ein sogenannter Fülldraht eingeschoben werden.

[0050] Die erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente können wegen ihrer vorteilhaften Kombination guter mechanischen Eigenschaften, insbesondere der sehr guten Abriebfestigkeit und hoher chemischer Stabilität auch zur oder bei der Herstellung derartiger Spiralsiebe eingesetzt werden.

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

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

[0051] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente zur oder bei der Herstellung von Siebdruckgeweben und die so erhaltenen Siebdruckgewebe enthaltend einen dessen Eigenschaften maßgeblich bestimmenden Anteil der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente.

[0052] Ein solches Siebdruckgewebe weist in der Regel - in Abhängigkeit von dem Durchmesser der verwebten Monofilamente - ein Flächengewicht von 10 bis 200, vorzugsweise 20 bis 100 g/m² auf. Dabei werden in der Regel

erfindungsgemäße Kern/Mantel-Monofilamente mit einem Durchmesser von 10 bis 100 μm , (entsprechend ca. 1 bis 110 dtex), vorzugsweise von 10 bis 80 μm (entsprechend ca. 1 bis 70 dtex), insbesondere mit einem Durchmesser von 20 bis 55 μm (entsprechend ca. 5 bis 35 dtex) eingesetzt.

Besonders bevorzugt für die Herstellung der Siebdruckgewebe sind solche erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente deren Mantel und ggf. auch deren Kern 0,1 bis 2,0 Gew.-% eines Farbstoffs und 0,1 bis 0,5 Gew.-% eines UV-Absorbers und weniger als 0,3 Gew.-% TiO_2 enthält.

[0053] Die erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente werden auf den heute üblichen Webmaschinen mit den auch beim Verweben von Polyethylenterephthalat üblichen Maschinenparametern zu den Siebdruckgeweben verwebt.

[0054] Beispielsweise wird eine gute Siebdruckware erhalten durch Verweben von Monofilamenten mit 0,040 mm Durchmesser in Kette und Schuß in Leinwand- oder Köperbindung. Das Gewebe hat aufgrund des hohen Elastizitätsmoduls der erfindungsgemäßen Monofilamente eine herkömmlichen Polyester-Sieben deutlich überlegene, sehr gute Dimensionsstabilität und Abriebfestigkeit, und damit eine längere Lebensdauer auch bei hoher Beanspruchung. In vielen Fällen können durch die erfindungsgemäße Ware Siebdruck-Gewebe ersetzt werden, die heute noch aus Metalldraht gefertigt werden.

[0055] Aus erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamenten können auch mit Vorteil mechanisch und chemisch überragend stabile Filtermaterialien hergestellt werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente zur oder bei der Herstellung von Filtermaterialien und die so erhaltenen Filtermaterialien mit einem ihre Eigenschaften signifikant beeinflussenden Anteil der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente.

[0056] Weiterhin können aus den erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamenten auch mit Vorteil mechanisch und chemisch überragend stabile, hochbelastbare und dimensionsstabile Förderbänder oder Verstärkungseinlagen für Förderbänder hergestellt werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente zur oder bei der Herstellung von Förderbändern und die so erhaltenen Förderbänder mit einem ihre Eigenschaften signifikant beeinflussenden Anteil der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Monofilamente.

Beispiel 1

[0057] In einem 1l Dreihalskolben, ausgerüstet mit Stickstoffein- und auslaß, Thermometer, absteigendem Kühler und mechanischem Rührer, wurden 289 g 2,6-Naphthalindicarbonsäuredimethylester, 322 g Biphenyl, 4,4'-Dicarbonsäuredimethylester, 367 g Ethylenglykol und 0,7 g Manganacetattetrahydrat eingefüllt. Die Mischung wurde 2,5 Stunden auf 220° C erwärmt, wobei Methanol abdestillierte. Danach wurden 0,675 g Triphenylphosphat und 0,226 g Antimontrioxid als Polykondensationskatalysator zugesetzt. Die Mischung wurde dann unter Rühren auf 270° C erwärmt, Vakuum angelegt und die Temperatur auf 290° C gesteigert und der Ansatz bei dieser Temperatur 2,5 Stunden gehalten. Der erhaltene Copolyester wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und hatte ein mittleres Molekulargewicht, entsprechend einer spezifischen Viskosität von 0,86, gemessen in einer 1 gew.-%igen Lösung des Polyesters in Dichloroessigsäure bei 25 °C. Der Polyester hatte einen Kristallitschmelzpunkt von 285 °C und eine Schmelzwärme von 34,3 J/g, gemessen durch D.S.C..

[0058] Der so erhaltene Polyester hat ein Durchschnitts-Molekulargewicht von mittlerer Größe; er dient als Zwischenprodukt zur Herstellung eines hochmolekularen Polyesters durch Festphasenkondensation.

[0059] Hierzu wird der Polyester pulverisiert, sodaß er ein 20 mesh-Sieb passiert.

Das Pulver wird dann unter vermindertem Druck 24 bei 220 °C in fester Phase weiter polykondensiert bis der Polyester ein mittleres Molekulargewicht erreicht, das einer spezifischen Viskosität von 1,37, gemessen unter den oben angegebenen Bedingungen, entspricht.

Der Kristallitschmelzpunkt beträgt dann 288 °C und die Schmelzwärme 62 J/g. Der so erhaltene Polyester hat eine Carboxyl-Endgruppen-Konzentration von 15 mVal/kg.

[0060] In analoger Weise kann ein noch schwerer entflammbarer Polyester erhalten werden, wenn dem Ansatz nach der Methanolabspaltung 5 Gew.-% 2-Carboxyethyl-methylphosphinsäure-anhydrid (@Phospholan der Fa. Hoechst AG) zugefügt wird und im übrigen wie oben beschrieben weitergearbeitet wird.

Beispiel 2

[0061]

A) 700 g eines nach dem Vorbild des Beispiels 1 hergestellten Copolyesters ($V_S = 1,37$) wurden granuliert und über Nacht im Vakuum getrocknet und mit 300 g eines ebenfalls im Vakuum getrockneten handelsüblichen elastomeren Copolyether-esters (@Riteflex der Firma HOECHST) gründlich gemischt.

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

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

[0062] Die gemäß Abschnitt A dieses Beispiels hergestellte Polyestermischung wird in einem Extruder bei 300°C aufgeschmolzen, und die Schmelze mittels einer Dosierpumpe in ein Spinnpack eingepreßt. Nach der Filtration im Spinnpack wird die Schmelze der Mischung den peripheren Mantelzuläufen der genannten Spinn Düsen für die Herstellung von Kern/Mantel-Monofilamenten zugeleitet. In einem separaten Strang aus Extruder, Dosierpumpe und Spinnpack wird der gemäß Abschnitt B dieses Beispiels getrocknete Polyester aufgeschmolzen, filtriert und den zentralen Kernzuläufen der Spinn Düsen zugeleitet.

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

Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 12,5 m/min.

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

Beispiel 3

[0063] In der in Beispiel 2 beschriebenen Weise wurde ein Polyester der gleichen Zusammensetzung versponnen, wobei jedoch in den Mischbereich der Extruder jeweils - bezogen auf den jeweiligen Durchsatz - 0,334 Gew.-% N,N'-Di-p-tolylcarbodiimid und 0,2 Gew.-% 1,5-Dimethylbenzol-2,4-polycarbodiimid zudosiert.

[0064] Die Eigenschaften der so erhaltenen Kern/Mantel-Monofilamente entsprechen denen der im Beispiel 2 hergestellten, jedoch ist die Hydrolyseresistenz deutlich erhöht.

Patentansprüche

1. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur mit einem Kern aus einem thermoplastischen Polyester oder Copolyester und einem Mantel enthaltend einen thermoplastischen Polyester, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester oder Copolyester des Kerns einen Schmelzpunkt von 200 bis 300°C, vorzugsweise von 220 bis 285°C, hat und zu mindestens 70 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Baugruppen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und von aliphatischen Diolen ableiten, und zu maximal 30 Mol%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Dicarbonsäure-Baugruppen, die von den aromatischen Dicarbonsäure-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Dicarbonsäure-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder sich von araliphatischen Dicarbonsäuren mit einem oder mehreren, vorzugsweise einem oder zwei kondensierten oder nicht kondensierten aromatischen Kernen, oder von cyclischen oder acyclischen aliphatischen Dicarbonsäuren mit insgesamt 4 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen ableiten und Diol-Baugruppen, die sich von aliphatischen Diolen ableiten und von den Diol-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Diol-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder die sich von verzweigten und/oder längerkettigen Diolen mit 3 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen, oder von cyclischen Diolen, oder von Ethergruppen enthaltenden Diolen, oder, sofern in geringer Menge vorhanden, von Polyglycol mit einem Molgewicht von ca. 500 - 2000 ableiten, besteht, und der Mantel aus einer Polyestermischung aus einem thermoplastischen Polyester, dessen Schmelzpunkt zwischen 200 und 300°C, vorzugsweise 220 und 285°C, liegt, und einem thermoplastischen, elastomeren Copolyether-ester, der 40-60 Gew.-% längerkettige Polyether-diole mit einem mittleren Mol.-Gew. von 600-4000 als Weichsegmente enthält, und der in Filamentform eine Reißfestigkeit (feinheitsbezogene Höchstzugkraft) von 0,8 bis 6,5 cN/tex, vorzugsweise 1,0 bis 5,5 und eine Reißdehnung (Höchstzugkraftdehnung) von 300 bis 1200 % aufweist, und gegebenenfalls üblichen nicht-polymeren Zusätzen besteht.
2. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Mantels an der gesamten Querschnittsfläche der Kern/Mantel-Monofilamente 5 bis 95 %, vorzugsweise 10 bis 60 %, der Anteil des Kerns 5 bis 95 %, vorzugsweise 40 bis 90 % beträgt.

3. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern der Kern/Mantel-Monofilamente aus einem Polyester besteht, der aus

35 bis 47 Mol-% Baugruppen der Formel



1 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel



35 bis 47 Mol-% Baugruppen der Formel



1 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel



und

0 bis 25 Mol-% Baugruppen der Formel



aufgebaut ist, worin

A¹ aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen

A² von A¹ verschiedene aromatische Reste oder araliphatische Reste mit 5 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen oder cyclische oder acyclische aliphatische Reste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen,

A³ aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen

D¹ Alkyl- oder Polymethylengruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen,

D² von D¹ verschiedene Alkyl- oder Polymethylengruppen mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen oder geradkettige oder verzweigte Alkandyl-Gruppen mit 4 bis 16, vorzugsweise 4 bis 8, C-Atomen oder Reste der Formel $-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_m-\text{C}_2\text{H}_4-$, worin m eine ganze Zahl von 1 bis 40 bedeutet, wobei m = 1 oder 2 für Anteile bis zu 20 Mol.-% bevorzugt sind und Gruppen mit m = 10 bis 40 vorzugsweise nur in Anteilen von unter 5 Mol.-% vorhanden sind, bedeuten.

4. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den Baugruppen des Polyesters des Kerns A¹ 1,4-Phenylen und D¹ Ethylen bedeutet und daß vorzugsweise in diesem Polyester die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-% aller Baugruppen ausmachen.

5. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Baugruppen des Polyesters des Kerns A¹ 2,6-Naphthylen und D¹ Ethylen bedeutet und daß vorzugsweise in diesem Polyester die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-% aller Baugruppen ausmachen.

6. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Baugruppen des Polyesters des Kerns A¹ 2,6-Naphthylen und Biphenyl-1,4-diyl und D¹ Ethylen bedeutet und daß vorzugsweise in diesem Polyester die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere

mindestens 90 Mol.-% aller Baugruppen ausmachen.

7. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die für A¹ stehenden Gruppen 2,6-Naphthylen und Biphenyl-1,4-diyl im Molverhältnis von maximal 3:1, vorzugsweise im Molverhältnis zwischen 6:4 und 4:6 vorhanden sind.

8. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in den Baugruppen des Polyesters des Kerns A¹ 1,4-Phenylen und D¹ 1,4-Bismethylen-cyclohexan bedeutet und daß vorzugsweise in diesem Polyester die Baugruppen I und III mindestens 85 Mol.-%, insbesondere mindestens 90 Mol.-% aller Baugruppen ausmachen.

9. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns eine spezifische Viskosität von 0,55 bis 1,6, vorzugsweise von 0,58 bis 1,5, gemessen in einer 1 gew.-%igen Lösung der Polyester in Dichloressigsäure bei 25° C, aufweist.

10. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymermaterial der Polyestermischung des Mantels zu 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise zu 30 bis 90 Gew.-%, insbesondere zu 50 bis 80 Gew.-% aus dem thermoplastischen Polyester und zu 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise zu 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere zu 20 bis 50 Gew.-% aus dem thermoplastischen, elastomeren Copolyether-ester besteht.

11. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester der Polyestermischung des Mantels zu mindestens 70 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Baugruppen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und von aliphatischen Diolen ableiten, und zu maximal 30 Mol%, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus Dicarbonsäure-Baugruppen, die von den aromatischen Dicarbonsäure-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Dicarbonsäure-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder sich von aliphatischen Dicarbonsäuren mit einem oder mehreren, vorzugsweise einem oder zwei kondensierten oder nicht kondensierten aromatischen Kernen, oder von cyclischen oder acyclischen aliphatischen Dicarbonsäuren mit insgesamt 4 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, ableiten, und Diol-Baugruppen, die sich von aliphatischen Diolen ableiten und von den Diol-Baugruppen, die den überwiegenden Teil der Diol-Baugruppen bilden, verschieden sind, oder die sich von verzweigten und/oder längerkettigen Diolen mit 3 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen, oder von cyclischen Diolen, oder von Ethergruppen enthaltenden Diolen, oder, sofern in geringer Menge vorhanden, von Polyglycol mit einem Molgewicht von ca. 500 - 2000 ableiten, besteht.

12. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester der Polyestermischung des Mantels der Kern/Mantel-Monofilamente, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyesterbaugruppen, aus

35 bis 47 Mol-% Baugruppen der Formel



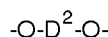
3 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel



35 bis 47 Mol-% Baugruppen der Formel



3 bis 15 Mol-% Baugruppen der Formel



(IV)

aufgebaut ist, worin

A¹ aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen

A² von A¹ verschiedene aromatische Reste oder araliphatische Reste mit 5 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen oder cyclische oder acyclische aliphatische Reste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen,

D¹ Alkyl- oder Polymethylengruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen,

D² von D¹ verschiedene Alkyl- oder Polymethylengruppen mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen oder geradkettige oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen mit 4 bis 16, vorzugsweise 4 bis 8, C-Atomen oder Reste der Formel $-(C_2H_4-O)_m-C_2H_4-$, worin m eine ganze Zahl von 1 bis 40 bedeutet, wobei m = 1 oder 2 für Anteile bis zu 20 Mol.-% bevorzugt sind und Gruppen mit m = 10 bis 40 vorzugsweise nur in Anteilen von unter 5 Mol.-% vorhanden sind, bedeuten.

13. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß in den Baugruppen des Polyesters A¹ 1,4-Phenylen und 1,3-Phenylen und D¹ Ethylen bedeutet, wobei das Molverhältnis von 1,4- und 1,3-Phenylen so gewählt wird, daß der Polyester einen Schmelzpunkt im gewünschten Bereich hat.

14. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Polyestermischung des Mantels enthaltenen Polyester eine spezifische Viskosität von 0,55 bis 1,6, vorzugsweise von 0,58 bis 1,5, gemessen in einer 1 gew.-%igen Lösung der Polyester in Dichloressigsäure bei 25°C, aufweist.

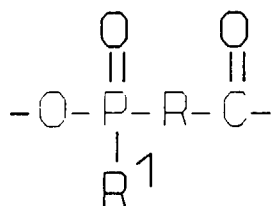
15. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl der Polyester des Kerns als auch der Polyester, der in der Polyestermischung des Mantels enthalten ist, einen Schmelzpunkt zwischen 200 bis 300°C hat.

16. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns und der Polyester der Polyestermischung des Mantels die gleiche chemische Zusammensetzung haben.

17. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns und der Polyester der Polyestermischung des Mantels bis zu 60 mVal/kg, vorzugsweise weniger als 30 mVal/kg, verkappte Carboxylendgruppen und weniger als 5 mVal/kg, vorzugsweise weniger als 2 mVal/kg, insbesondere weniger als 1,5 mVal/kg, freie Carboxylendgruppen aufweist.

18. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns und der Polyester der Polyestermischung des Mantels durch Umsetzung mit Mono-, Bis- und/oder Polycarbodiimiden verkappte Carboxylendgruppen aufweist.

19. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester Baugruppen der Formel VIII,



(VIII)

worin R Alkyl- oder Polymethylen mit 2 bis 6 C-Atomen oder Phenyl, vorzugsweise Ethylen, und R¹ Alkyl mit 1

bis 6 C-Atomen, Aryl oder Aralkyl, vorzugsweise Methyl, bedeutet, einkondensiert enthält.

20. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische, elastomere Copolyether-ester der Mantelmischung der Kern/Mantel-Monofilamente aus

MZ(I) Mol.-% Baugruppen der Formel



MZ(II) Mol.-% Baugruppen der Formel



MZ(III) Mol.-% Baugruppen der Formel



und

MZ(IV) Mol.-% Baugruppen der Formel



besteht, wobei

MZ(I) einen Wert von 35 bis 49,

MZ(II) einen Wert von 1 bis 15 hat,

MZ(III) sich aus der folgenden mathematischen Formel (1) ergibt:

$$\text{MZ(III)} = \frac{(1-P) \times 50 \times \text{MG(IV)} - P \times [\Sigma]}{P \times \text{MG(III)} + (1-P) \times \text{MG(IV)}}$$

worin $P = \text{GAP} [\text{Gew.}\%]/100$ ist, wobei GAP der Gew.-%-Anteil der längerkettigen Polyetherdiole im elastomeren Copolyether-ester ist,

MG(III) das Molekulargewicht der Baugruppe (III),

MG(IV) das mittlere scheinbare Molekulargewicht der Polyetherdiol-Baugruppe (IV) ist und

$$i = \text{II}$$

$$[\Sigma] = \sum_{i=1}^{\text{II}} \text{MZ}(i) \times \text{MG}(i)$$

$$i = \text{I}$$

ist, und

$$\text{MZ(IV)} = 50 - \text{MZ(III)}$$

ist,

und wobei

A^1 aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10, insbesondere 6 C-Atomen,

A² von A¹ verschiedene aromatische Reste oder araliphatische Reste mit 5 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen oder cyclische oder acyclische aliphatische Reste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen,

A³ aromatische Reste mit 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen

D¹ Alkyl- oder Polymethylengruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkan- oder Dimethylen-cycloalkangruppen mit 6 bis 10 C-Atomen,

D² Reste der Formel $-(C_nH_{2n}-O)_m-C_nH_{2n}-$, worin n eine Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4, ist und m so groß ist, daß sich für den Rest D² ein scheinbares mittleres Molekulargewicht von 600 bis 4000 ergibt.

21. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Titer von 1 bis 24400 dtex (bei rundem Querschnitt entsprechend Filamentdurchmessern von 10 bis 1500 µm) und eine runde, elliptische oder n-eckige Querschnittsform haben, wobei bei elliptischer Form das Verhältnis von großer Achse zu kleiner Achse bis zu 10:1 beträgt und $n \geq 4$, vorzugsweise 4 bis 8, ist.

22. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Anfangsmodul bei 25° C von über 10, vorzugsweise von über 12 N/tex und/oder eine feinheitsbezogene Höchstzugkraft von über 18 cN/tex, vorzugsweise von 20 bis 45 cN/tex und/oder einen Trockenhitze-schrumpf, gemessen bei 180°C von über 0,5 %, vorzugsweise von 1 bis 25 % aufweisen.

23. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns und/oder die Polyestermischung des Mantels bis zu 10 Gew% von nicht-polymeren Stoffen, wie Modifizierungszusätzen, Füllmitteln, Mattierungsmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, Stabilisatoren, wie UV-Absorbern, Antioxydantien, Hydrolyse-, Licht- und Temperatur-Stabilisatoren und/oder Verarbeitungshilfsmitteln enthält.

24. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns und/oder die Polyestermischung des Mantels unterschiedlich gefärbt sind.

25. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester des Kerns und/oder die Polyestermischung des Mantels unterschiedliche Farbstoffe enthalten.

26. Monofilamente mit Kern/Mantel-Struktur gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß entweder der Polyester des Kerns oder die Polyestermischung des Mantels bis zu 5 Gew% eines Farbstoffs enthalten und der andere Filamentbestandteil naturfarben ist.

27. Verfahren zur Herstellung der Kern/Mantel-Monofilamente des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß spinnbarer thermoplastischer Polyester und eine abriebfeste Polyestermischung in je einem Extruder getrennt aufgeschmolzen, und bei Schmelzetemperaturen von 230 bis 330 °C mit einem Spinnverzug von 1:1,5 bis 1:5, vorzugsweise 1:2 bis 1:3, ausgesponnen, in einem Spinnbad abgekühlt und mit einer Geschwindigkeit aufgewickelt oder abgezogen wird, die größer ist als die Spritzgeschwindigkeit der Schmelzen, der so hergestellte Spinnfaden anschließend einer Nachverstreckung im Gesamt-Verstreckverhältnis von 1:4 bis 1:8 unterworfen, und anschließend bei Temperaturen von 160 bis 240°C, bei konstanter Länge oder unter Zulassung von 10 bis 30 % Schrumpf thermofixiert wird.

28. Verfahren gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß den Polyestern des Kerns und der Polyestermischung des Mantels vor dem Verspinnen das 1,0- bis 1,2-fache der Menge, die der darin enthaltenen Menge an freien Carboxylendgruppen äquivalent ist, an Mono-, Bis- und/oder Polycarbodiimiden zusetzt.

29. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 27 und 28, dadurch gekennzeichnet, daß den Polyestern des Kerns und der Polyestermischung des Mantels vor dem Verspinnen eine Menge von höchstens 0.6 Gew.-% eines Mono- und/oder Biscarbodiimids und mindestens 0,05 Gew.-% eines Polycarbodiimids zusetzt.

30. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß Polyester eingesetzt werden, die Baugruppen der Formel VIII enthalten.

31. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 27 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Schmelztemperatur im Bereich von 250 bis 310°C gesponnen wird.

32. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 27 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Monofilamente mit einer Spinnabzugsgeschwindigkeit von 5 bis 30 m pro Minute abgezogen werden.
33. Verwendung der Monofilamente des Anspruchs 1 zur oder bei der Herstellung von textilen Flächengebilden mit hoher mechanischer und chemischer Beständigkeit.
34. Verwendung der Monofilamente des Anspruchs 1 zur oder bei der Herstellung von Papiermaschinensieben.
35. Verwendung der Monofilamente des Anspruchs 1 zur oder bei der Herstellung von Spiralsieben.
36. Verwendung der Monofilamente des Anspruchs 1 zur oder bei der Herstellung von Siebdruckgeweben.
37. Verwendung der Monofilamente des Anspruchs 1 zur Herstellung von technischen Filtergeweben.
38. Verwendung der Monofilamente des Anspruchs 1 zur oder bei der Herstellung von Förderbändern.
39. Textiles Flächengebilde mit hoher mechanischer und chemischer Beständigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß es Kern/Mantel-Monofilamente des Anspruchs 1 enthält oder daraus besteht.
40. Papiermaschinensieb, dadurch gekennzeichnet, daß es Kern/Mantel-Monofilamente des Anspruchs 1 enthält oder daraus besteht.
41. Spiralsieb, dadurch gekennzeichnet, daß es Kern/Mantel-Monofilamente des Anspruchs 1 enthält oder daraus besteht.
42. Siebdruckgewebe, dadurch gekennzeichnet, daß es Kern/Mantel-Monofilamente des Anspruchs 1 enthält oder daraus besteht.
43. Technisches Filtergewebe, dadurch gekennzeichnet, daß es Kern/Mantel-Monofilamente des Anspruchs 1 enthält oder daraus besteht.
44. Förderband, dadurch gekennzeichnet, daß es Kern/Mantel-Monofilamente des Anspruchs 1 enthält oder daraus besteht.

Claims

1. Monofilaments of core/sheath construction with a core of thermoplastics polyester or copolyester and a sheath containing a thermoplastic polyester, characterised in that the polyester or copolyester of the core has a melting point of 200 to 300°C, preferably 220 to 285°C, and consists of up to at least 70 mol% in relation to the totality of all polyester components of components which are derived from aromatic dicarboxylic acids and aliphatic diols and up to a maximum of 30 mol% in relation to the totality of all polyester groups of dicarboxylic acid groups which differ from the aromatic dicarboxylic acid groups which form the predominant part of the dicarboxylic acid groups or which are derived from aliphatic dicarboxylic acids with one or more and preferably one or two condensed or non-condensed aromatic nuclei, or from cyclic or acyclic aliphatic dicarboxylic acids with altogether 4 to 12 C-atoms and preferably 6 to 10 C-atoms and diol groups which are derived from aliphatic diols and which are different from the diol groups which form the predominant part of the diol groups or which are derived from branched and/or longer chain diols having 3 to 10 and preferably 3 to 6 C-atoms or from cyclic diols or diols containing ether groups or, if present in a minimal quantity, from polyglycol with a molecular weight of approx. 500 to 2000, the sheath consisting of a polyester mixture of a thermoplastic polyester with a melting point of between 200 and 300°C and preferably 220 and 285°C and the thermoplastic elastomeric copolyether ester which contains 40 to 60% by weight longer chain polyether diols with a mean molecular weight of 600 to 4000 has softening segments and which, in filament form, has a tensile strength (fineness-related maximum tensile force) of 0.8 to 6.5 cN/tex, preferably 1.0 to 5.5, and a breaking elongation (maximum tensile force elongation) of 300 to 1200% and possibly normal non-polymeric additives.
2. Monofilaments of core/sheath construction according to claim 1, characterised in that the sheath fraction of the whole cross-sectional area of the core/sheath monofilaments amounts to 5 to 95%, preferably 10 to 60%, while the

core fraction amounts to 5 to 95% and preferably 40 to 90%.

3. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 and 2, characterised in that the core of the core/sheath monofilament consists of a polyester consisting of

35 to 47 mol% groups of formula



1 to 15 mol% groups of formula



35 to 47 mol% groups of formula



1 to 15 mol% groups of formula



and

0 to 25 mol% groups of formula



in which

A¹ denotes aromatic radicals with 5 to 12 and preferably 6 to 10 C-atoms

A² denotes radicals or araliphatic radicals different from A¹ and with 5 to 16, preferably 6 to 12, C-atoms or cyclic or acyclic aliphatic radicals with 2 to 10 carbon atoms and preferably 4 to 8 carbon atoms,

A³ are aromatic radicals with 5 to 12 and preferably 6 to 10 C-atoms

D¹ are alkylene or polymethylene groups with 2 to 4 carbon atoms or cycloalkane or dimethylene cycloalkane groups with 6 to 10 C-atoms,

D² are alkylene or polymethylene groups different from D¹ and with 3 to 4 carbon atoms or cycloalkane or dimethylene cycloalkane groups with 6 to 10 C-atoms or straight chain or branched alkane diyl groups with 4 to 16 and preferably 4 to 8 C-atoms or radicals to formula $-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_m-\text{C}_2\text{H}_4-$, in which m means a whole number from 1 to 40 whereby m = 1 or 2 for fractions up to 20 mol% are preferred and groups with m = 10 to 40 are preferably present only in fractions of less than 5 mol%.

4. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 3, characterised in that in the groups of the core polyester, A¹ denotes 1,4-phenylene and D¹ denotes ethylene and in that preferably in this polyester the groups I and III represent at least 85 mol% and particularly at least 90 mol% of all groups.

5. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 4, characterised in that in the groups of the core polyester A¹ denotes 2,6-naphthylene and D¹ denotes ethylene and in that preferably in this polyester the groups I and III represent at least 85 mol% and in particular at least 90 mol% of all groups.

6. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 5, characterised in that in the groups of the core polyester A¹ denotes 2,6-naphthylene and biphenyl-1,4-diyl and D¹ denotes ethylene and in that preferably in this polyester the groups I and III represent at least 85 mol% and in particular at least 90 mol% of all groups.

7. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 6, characterised in that the groups 2,6-naphthylene and biphenyl-1,4-diyl standing for A¹ are present in the molar ratio of maximum 3:1 and preferably in a molar ratio of between 6:4 and 4:6.

8. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 7, characterised in that in the groups of the core polyester A¹ denotes 1,4-phenylene and D¹ denotes 1,4-bismethylene cyclohexane and in that preferably in this polyester the groups I and III represent at least 85 mol% and in particular at least 90 mol% of all groups.

9. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 8, characterised in that the polyester of the core has a specific viscosity of 0.55 to 1.6, preferably 0.58 to 1.5, measured in a 1% by weight solution of polyester in dichloroacetic acid at 25°C.

10. Monofilaments of core sheath construction according to at least one of claims 1 to 9, characterised in that the polymer material of the polyester mixture of the sheath is from 1 to 99% by weight and preferably 30 to 90% by weight and in particular 50 to 80% by weight thermoplastic polyester and consists by 1 to 99% by weight and preferably 10 to 70% by weight and in particular 20 to 50% by weight of the thermoplastic elastomeric copolyether ester.

11. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 10, characterised in that the polyester of the polyester mixture in the sheath consists by at least 70 mol% in relation to the totality of all polyester groups of groups which are derived from aromatic dicarboxylic acids and aliphatic diols and by a maximum of 30 mol% in relation to the totality of all polyester groups of dicarboxylic acid groups which differ from the aromatic dicarboxylic acid groups which represent the predominant part of the dicarboxylic acid groups or which are derived from araliphatic dicarboxylic acids with one or more and preferably one or two condensed or non-condensed aromatic nuclei or from cyclic or acyclic aliphatic dicarboxylic acids with altogether 4 to 12 C-atoms and preferably 6 to 10 C-atoms, and diol groups which are derived from aliphatic diols and which differ from the diol groups which represent the predominant part of the diol groups or which are derived from branched and/or longer chain diols with 3 to 10 and preferably 3 to 6 C-atoms or from cyclic diols or from diols containing ether groups or, if present in a small quantity, from polyglycol with a molecular weight of approx. 500 to 2000.

12. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 11, characterised in that the polyester of the polyester mixture in the sheath of the core/sheath monofilaments, in relation to the totality of all the polyester groups, consists of

35 to 47 mol% groups of formula



3 to 15 mol% groups of formula



35 to 47 mol% groups of formula



3 to 15 mol% groups of formula



in which

A¹ are aromatic radicals with 5 to 12 and preferably 6 to 10 C-atoms

A² are aromatic radicals which differ from A¹ or araliphatic radicals having 5 to 16 and preferably 6 to 12 C-atoms or cyclic or acyclic aliphatic radicals with 2 to 10 carbon atoms and preferably 4 to 8 carbon atoms,

D¹ are alkylene or polymethylene groups with 2 to 4 carbon atoms or cycloalkane or dimethylene cycloalkane groups with 6 to 10 C-atoms,

D² are alkylene or polymethylene groups which differ from D¹ and which have 3 to 4 carbon atoms or cycloalkane or dimethylene cycloalkane groups with 6 to 10 C-atoms or straight chain or branched alkane diyl groups with 4 to 16 and preferably 4 to 8 C-atoms or radicals to formula $-(C_2H_4-O)_m-C_2H_4-$, in which m is a whole number from 1 to 40, whereby m = 1 or 2 for fractions up to 20 mol% are preferred and groups with m = 10 to 40 are preferably only in fractions of less than 5 mol%.

13. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 12, characterised in that in the groups of the polyester A¹ are 1,4-phenylene and 1,3-phenylene and D¹ denotes ethylene, the molar ratio of 1,4- and 1,3-phenylene being so chosen that the polyester has a melting point within the desired range.

14. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 13, characterised in that the polyester contained in the polyester mixture in the sheath has a specific viscosity of 0.55 to 1.6 and preferably 0.58 to 1.5 measured in a 1% by weight solution of the polyester in dichloroacetic acid at 25°C.

15. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 14, characterised in that both the polyester of the core and also the polyester contained in the polyester mixture of the sheath has a melting point of between 200 to 300°C.

16. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 15, characterised in that the polyester of the core and the polyester of the polyester mixture of the sheath have the same chemical composition.

17. Monofilaments of core sheath construction according to at least one of claims 1 to 16, characterised in that the polyester of the core and the polyester of the polyester mixture of the sheath comprises up to 60 mVal/kg and preferably less than 30 mVal/kg of capped carboxyl terminal groups and less than 5 mVal/kg, preferably less than 2 mVal/kg, and in particular less than 1.5 mVal/kg free carboxyl end groups.

18. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 17, characterised in that the polyester of the core and the polyester of the polyester mixture of the sheath comprises carboxyl terminal groups capped by reaction with mono-, bis- and/or polycarbodiimides.

19. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 18, characterised in that the polyester contains groups to formula VIII



in which R denotes alkylene or polymethylene having 2 to 6 C-atoms or phenyl, preferably ethylene, and R¹ denotes alkyl with 1 to 6 C-atoms, aryl or aralkyl, preferably methyl, in a condensed form.

20. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 19, characterised in that the thermoplastic elastomeric copolyether ester of the sheath mixture of the core/sheath monofilaments consists of

MZ(I) mol% groups of formula



MZ(II) mol% to groups of formula



MZ(III) mol% groups of formula



and

MZ(IV) mol% groups of formula



whereby

MZ(I) has a value of 35 to 49

MZ(II) has a value of 1 to 15

MZ(III) arises from the following mathematical formula (1):

$$\text{MZ(III)} = \frac{(1-P) \times 50 \times \text{MG(IV)} - P \times [\Sigma]}{P \times \text{MG(III)} + (1-P) \times \text{MG(IV)}}$$

wherein $P = \text{GAP} [\% \text{ by weight}] / 100$, in which GAP is the percentage by weight fraction of the longer chain polyether diols in the elastomeric copolyether ester, MG(III) is the molecular weight of group (III), MG(IV) is the mean apparent molecular weight of the polyether diol group (IV) and

$$[\Sigma] = \sum_{i=1}^n \text{MZ}(i) \times \text{MG}(i)$$

and

$$\text{MZ(IV)} = 50 - \text{MZ(III)}$$

and in which

A^1 are aromatic radicals having 5 to 12 and preferably 6 to 10 and in particular 6 C-atoms

A^2 are aromatic radicals or araliphatic radicals other than A^1 and having 5 to 16 and preferably 6 to 12 C-atoms or cyclic or acyclic aliphatic radicals with 2 to 10 carbon atoms and preferably 4 to 8 carbon atoms.

A^3 are aromatic radicals having 5 to 12 and preferably 6 to 12 C-atoms,

D^1 are alkylene or polymethylene groups with 2 to 4 carbon atoms or cycloalkane or dimethylene cycloalkane groups with 6 to 10 C-atoms,

D^2 are radicals to formula $-(\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O})_m-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$, in which n is a number from 2 to 6, preferably from 2 to 4, and m is great enough that for the radical D^2 there is an apparent mean molecular weight of 600 to 4000.

21. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 20, characterised in that they have a titre of 1 to 24400 dtex (for circular cross-section corresponding to filament diameters of 10 to 1500 μm)

and a round, elliptical or n-agonal cross-section form whereby in the case of elliptical form the ratio of major axis to minor axis amounts to up to 10:1 and n is ≥ 4 and is preferably 4 to 8.

22. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 21, characterised in that they have an initial modulus at 25°C of over 10 and preferably of over 12 N/tex and/or a fineness-related maximum tensile force of over 18 cN/tex, preferably 20 to 45 cN/tex and/or a dry heat shrinkage, measured at 180°C, of over 0,5% and preferably of 1 to 15%.
23. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 22, characterised in that the polyester of the core and/or the polyester mixture of the sheath contains up to 10% by weight of non-polymeric substances such as modifying additives, fillers, delustrants, pigments, colorants, stabilisers such as UV absorbers, anti-oxidants, hydrolysis, light and temperature stabilisers and/or processing aids.
24. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 23, characterised in that the polyester of the core and/or the polyester mixture of the sheath are differently coloured.
25. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 24, characterised in that the polyester of the core and/or the polyester mixture of the sheath contain different colorants.
26. Monofilaments of core/sheath construction according to at least one of claims 1 to 25, characterised in that either the polyester of the core or the polyester mixture of the sheath contain up to 5% by weight of a dyestuff while the other filament constituent is naturally coloured.
27. A method of producing the core/sheath monofilaments of claim 1, characterised in that spinnable thermoplastic polyester and an abrasion-resistant polyester mixture are separately melted down in respective extruders and are spun out at melting temperatures of 230 to 330°C with a spinning slack of 1:1.5 to 1:5 and preferably 1:2 to 1:3, cooled in a spinning bath and wound up or drawn off at a speed which is greater than the extrusion speed of the molten masses, the spun thread produced in this way is then subjected to secondary stretching in an overall stretching ratio of 1:4 to 1:8 and then heat set at temperatures of 160 to 240°C at constant length and accepting 10 to 30% shrinkage.
28. A method according to claim 17, characterised in that prior to spinning, 1.0 to 1.2 times the quantity equivalent to the quantity of free carboxyl end terminal groups contained therein, of mono-, bis- and/or polycarbodiimides is added to the polyesters of the core and of the polyester mixture of the sheath.
29. A method according to at least one of claims 27 and 28, characterised in that prior to spinning a quantity of at most 0.6% by weight of a mono- and/or bicarbodiimide and at least 0.05% by weight of a polycarbodiimide is added to the polyesters of the core and polyester mixture of the sheath.
30. A method according to at least one of claims 27 to 29, characterised in that polyesters are used which contain groups to formula VIII.
31. A method according to at least one of claims 27 to 30, characterised in that spinning is conducted at a melting temperature in the range from 250 to 310°C.
32. A method according to at least one of claims 27 to 31, characterised in that the monofilaments are drawn off at a spinning pull-off speed of 5 to 30 m/min.
33. Use of the monofilaments to claim 1 for or during production of flat textile structures of high mechanical and chemical resistance.
34. Use of the monofilaments according to claim 1 for or during production of paper-making machine screens.
35. Use of the monofilaments according to claim 1 for or during the production of spiral screens.
36. Use of the monofilaments according to claim 1 for or during the production of screen printing cloths.
37. Use of the monofilaments according to claim 1 for the production of industrial filter cloths.

38. Use of the monofilaments according to claim 1 for or during the production of conveyor belts.
39. A flat textile structure of high mechanical and chemical resistance, characterised in that it contains or consists of core/sheath monofilaments according to claim 1.
40. A paper-making machine screen, characterised in that it contains or consists of core/sheath monofilaments according to claim 1.
41. A spiral screen, characterised in that it contains or consists of core/sheath monofilaments according to claim 1.
42. A screen printing cloth, characterised in that it contains or consists of core/sheath monofilaments according to claim 1.
43. An industrial filter cloth, characterised in that it contains or consists of core/sheath monofilaments according to claim 1.
44. A conveyor belt, characterised in that it contains or consists of core/sheath monofilaments according to claim 1.

Revendications

1. Monofilament à structure âme-gaine avec une âme faite d'un polyester ou copolyester thermoplastique et une gaine contenant un polyester thermoplastique, caractérisé en ce que le polyester ou copolyester de l'âme a un point de fusion de 200 à 300°C, de préférence de 220 à 250°C, et

est constitué d'au moins 70% en mole, sur base de la totalité de tous les éléments polyester, d'éléments qui dérivent d'acides dicarboxyliques aromatiques et de diols aliphatiques, et

d'au maximum 30% en mole, sur base de la totalité de tous les éléments polyester, d'éléments acide dicarboxylique qui diffèrent des éléments acide dicarboxylique aromatiques, qui forment la majeure partie des éléments acide dicarboxylique, ou qui dérivent d'acides dicarboxyliques arylaliphatiques avec un ou plusieurs, de préférence un ou deux noyaux aromatiques condensés ou non condensés, ou d'acides dicarboxyliques aliphatiques cycliques ou non cycliques avec au total 4 à 12 atomes de carbone, de préférence 6 à 10 atomes de carbone, et

d'éléments diol, qui dérivent de diols aliphatiques et qui sont différents des éléments diol qui forment la majeure partie des éléments diol, ou qui dérivent de diols ramifiés et/ou à longues chaînes avec 3 à 10, de préférence 3 à 6 atomes de carbone, ou de diols cycliques, ou de diols contenant des groupements éther, ou, à condition qu'ils soient présents en quantités moindres, de polyglycol ayant un poids moléculaire d'environ 500 à 2000, et en ce que la gaine est constituée d'un mélange de polyesters fait d'un polyester thermoplastique, dont le point de fusion se situe entre 200 et 300°C, de préférence entre 220 et 285°C, et d'un copolyéther-ester thermoplastique élastomère qui contient 40 à 60% en poids de polyétherdiols à longue chaîne avec un poids moléculaire moyen de 600 à 4000 comme segment mou, et qui sous forme de filament présente une résistance à la traction (force maximale de tension par rapport à la finesse) de 0,8 à 6,5 cN/tex, de préférence de 1,0 à 5,5, et une elongation à la rupture (allongement à la force maximale de tension) de 300 à 1200%, et est le cas échéant constitué d'additifs non polymères courants.

2. Monofilament à structure âme-gaine suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la proportion de la gaine en aire de section totale du monofilament âme-gaine vaut 5 à 95%, de préférence 10 à 60%, la proportion de l'âme 5 à 95%, de préférence 40 à 90%.

3. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'âme des monofilaments âme-gaine est composée d'un polyester qui est constitué

de 35 à 47% en mole d'éléments de formule



de 1 à 15% en mole d'éléments de formule



de 35 à 47% en mole d'éléments de formule



de 1 à 15% en mole d'éléments de formule



et

de 0 à 25% en mole d'éléments de formule



dans lesquelles

A¹ signifie des radicaux aromatiques avec 5 à 12, de préférence avec 6 à 10 atomes de carbone;
A² signifie des radicaux aromatiques différents de A¹ ou des radicaux arylaliphatiques avec 5 à 16, de préférence 6 à 12 atomes de carbone, ou des radicaux aliphatiques cycliques ou non cycliques avec 2 à 10 atomes de carbone, de préférence 4 à 8 atomes de carbone;

A³ signifie des radicaux aromatiques avec 5 à 12, de préférence 6 à 10 atomes de carbone;

D¹ signifie des groupements alkylène ou polyméthylène avec 2 à 4 atomes de carbone ou des groupements cycloalcane ou diméthylènenecycloalcane avec 6 à 10 atomes de carbone, et

D² signifie des groupements alkylène ou polyméthylène différents de D¹ avec 3 à 4 atomes de carbone ou des groupements cycloalcane ou diméthylènenecycloalcane avec 6 à 10 atomes de carbone, ou des groupements alcanediyle linéaires ou ramifiés avec 4 à 16, de préférence 4 à 8 atomes de carbone ou des radicaux de formule $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-\text{C}_2\text{H}_4-$, dans laquelle m signifie un nombre entier de 1 à 40, m = 1 ou 2 pour des proportions jusqu'à 20% en mole étant préféré et des groupements avec m = 10 à 40 n'étant de préférence présents qu'en des proportions inférieures à 5% en mole.

4. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, dans les éléments du polyester de l'âme, A¹ signifie un 1,4-phénylène et D¹ signifie un éthylène, et en ce que, dans ce polyester, les éléments I et III constituent de préférence au moins 85% en mole, en particulier au moins 90% en mole de tous les éléments.

5. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans les éléments du polyester de l'âme, A¹ signifie un 2,6-naphtylène et D¹ signifie un éthylène, et en ce que, dans ce polyester, les éléments I et III constituent de préférence au moins 85% en mole, en particulier au moins 90% en mole de tous les éléments.

6. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, dans les éléments du polyester de l'âme, A¹ signifie un 2,6-naphtylène et un biphényl-1,4-diyle et D¹ signifie un éthylène, et en ce que, dans ce polyester, les éléments I et III constituent de préférence au moins 85% en mole, en particulier au moins 90% en mole de tous les éléments.

7. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les groupements 2,6-naphtylène et biphényl-1,4-diyle signifiant A¹ sont présents dans un rapport molaire de 3:1 au maximum, de préférence dans un rapport molaire compris entre 6:4 et 4:6.

8. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, dans

les éléments du polyester de l'âme, A¹ signifie un 1,4-phénylène et D¹ signifie un 1,4-bisméthylènenecyclohexane, et en ce que, dans ce polyester, les éléments I et III constituent de préférence au moins 85% en mole, en particulier au moins 90% en mole de tous les éléments.

9. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le polyester de l'âme présente une viscosité spécifique de 0,55 à 1,6, de préférence de 0,58 à 1,5, mesurée dans une solution à 1% en poids du polyester dans de l'acide dichloroacétique à 25°C.

10. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le matériau polymère du mélange de polyesters de la gaine est composé de 1 à 99% en poids, de préférence de 30 à 90% en poids, en particulier de 50 à 80% en poids, du polyester thermoplastique, et de 1 à 99% en poids, de préférence de 10 à 70% en poids, en particulier de 20 à 50% en poids, du copolyéther-ester élastomère thermoplastique.

11. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le polyester du mélange de polyesters de la gaine est composé d'au moins 70% en mole, sur base de la totalité de tous les éléments de polyester, d'éléments qui dérivent d'acides dicarboxyliques aromatiques et de diols aliphatiques, et d'au moins 30% en mole, sur base de la totalité de tous les éléments de polyester, d'éléments acide dicarboxylique qui sont différents des éléments acide dicarboxylique aromatiques qui forment la majeure partie des éléments acide dicarboxylique, ou dérivent d'acides dicarboxyliques arylaliphatiques avec un ou plusieurs, de préférence un ou deux noyaux aromatiques condensés ou non condensés, ou d'acides dicarboxyliques aliphatiques cycliques ou non cycliques avec au total 4 à 12 atomes de carbone, de préférence 6 à 10 atomes de carbone, et d'éléments diol, qui dérivent de diols aliphatiques et qui sont différents des éléments diol qui forment la majeure partie des éléments diol, ou qui dérivent de diols ramifiés et/ou à longues chaînes avec 3 à 10, de préférence 3 à 6 atomes de carbone, ou de diols cycliques, ou de diols contenant des groupements éther, ou, à condition qu'ils soient présents en quantités moindres, de polyglycol ayant un poids moléculaire d'environ 500 à 2000.

12. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le polyester du mélange de polyesters de la gaine du monofilament âme-gaine est composé, sur base de la totalité de tous les éléments de polyester,

de 35 à 47% en mole d'éléments de formule



de 3 à 15% en mole d'éléments de formule



de 35 à 47% en mole d'éléments de formule



et

de 3 à 15% en mole d'éléments de formule



dans lesquelles

A¹ signifie des radicaux aromatiques avec 5 à 12, de préférence avec 6 à 10 atomes de carbone;

A² signifie des radicaux aromatiques différents de A¹ ou des radicaux arylaliphatiques cycliques ou non cycliques avec 5 à 16, de préférence 6 à 12 atomes de carbone, ou des radicaux aliphatiques cycliques ou non

cycliques avec 2 à 10 atomes de carbone, de préférence 4 à 8 atomes de carbone;

D¹ signifie des groupements alkylène ou polyméthylène avec 2 à 4 atomes de carbone ou des groupements cycloalcane ou diméthylèncycloalcane avec 6 à 10 atomes de carbone, et

D² signifie des groupements alkylène ou polyméthylène différents de D¹ avec 3 à 4 atomes de carbone ou des groupements cycloalcane ou diméthylèncycloalcane avec 6 à 10 atomes de carbone, ou des groupements alcanediyle linéaires ou ramifiés avec 4 à 16, de préférence 4 à 8 atomes de carbone ou des radicaux de formule $-(C_2H_4O)_m-C_2H_4-$, dans laquelle m signifie un nombre entier de 1 à 40, m = 1 ou 2 pour des proportions jusqu'à 20% en mole étant préféré et des groupements avec m = 10 à 40 n'étant de préférence présents qu'en des proportions inférieures à 5% en mole.

13. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que, dans les éléments du polyester, A¹ signifie un 1,4-phénylène et un 1,3-phénylène et D¹ signifie un éthylène, le rapport molaire du 1,4- et du 1,3-phénylène étant choisi de telle sorte que le polyester ait un point de fusion dans l'intervalle souhaité.

14. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le polyester contenu dans le mélange de polyesters de la gaine présente une viscosité spécifique de 0,55 à 1,6, de préférence de 0,58 à 1,5, mesurée dans une solution à 1% en poids du polyester dans de l'acide dichloroacétique à 25°C.

15. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'aussi bien le polyester de l'âme que le polyester qui est contenu dans le mélange de polyesters de la gaine ont un point de fusion entre 200 à 300°C.

16. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le polyester de l'âme et le polyester du mélange de polyesters de la gaine ont la même composition chimique.

17. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le polyester de l'âme et le polyester du mélange de polyesters de la gaine présentent jusqu'à 60 mVal/kg, de préférence moins de 30 mVal/kg, de groupements terminaux carboxyle bloqués, et moins de 5 mVal/kg, de préférence moins de 2 mVal/kg, en particulier moins de 1,5 mVal/kg, de groupements terminaux carboxyle libres.

18. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le polyester de l'âme et le polyester du mélange de polyesters de la gaine présentent des groupements terminaux carboxyle bloqués par réaction avec des mono, bis et/ou polycarbodiimides.

19. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le polyester contient des éléments ayant été condensés de formule VIII dans laquelle R signifie un alkylène ou un polyméthylène avec 2 à 6 atomes de carbone ou un phényle et R¹ signifie un alkyle avec 1 à 6 atomes de carbone, un aryle ou un arylalkyle, de préférence un méthyle.

20. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que le copolyéther-ester élastomère thermoplastique du mélange de la gaine des monofilaments âme-gaine est composé de

MZ(I)% en mole d'éléments de formule



MZ(II)% en mole d'éléments de formule



MZ(III)% en mole d'éléments de formule



et

MZ(IV)% en mole d'éléments de formule



où

MZ(I) a une valeur de 35 à 49;

MZ(II) a une valeur de 1 à 15;

MZ(III) est donné par la formule mathématique (1) suivante :

$$MZ(III) = \frac{(1 - P) * 50 * MG(IV) - P * [\Sigma]}{P * MG(III) + (1 - P) * MG(IV)}$$

dans laquelle P = GAP [% en poids]/100, GAP étant la proportion en % en poids des polyétherdiols à longue chaîne dans le copolyéther-ester élastomère; MG(III) est le poids moléculaire de l'élément (III); MG(IV) est le poids moléculaire apparent moyen des éléments polyétherdiols (IV), et

$$[\Sigma] = \sum_{i=1}^{i=II} MZ(i) * MG(i),$$

et

$$MG(IV) = 50 - MZ(III),$$

et où

A¹ signifie des radicaux aromatiques avec 5 à 12, de préférence avec 6 à 10, en particulier avec 6 atomes de carbone;

A² signifie des radicaux aromatiques différents de A¹ ou des radicaux arylaliphatiques avec 5 à 16, de préférence 6 à 12 atomes de carbone, ou des radicaux aliphatiques cycliques ou non cycliques avec 2 à 10 atomes de carbone, de préférence 4 à 8 atomes de carbone;

A³ signifie des radicaux aromatiques avec 5 à 12, de préférence 6 à 10 atomes de carbone;

D¹ signifie des groupements alkylène ou polyméthylène avec 2 à 4 atomes de carbone ou des groupements cycloalcane ou diméthylènenecycloalcane avec 6 à 10 atomes de carbone, et

D² signifie des radicaux de formule $-(C_nH_{2n}O)_m-C_nH_{2n}-$, dans laquelle n signifie un nombre de 2 à 6, de préférence de 2 à 4, et m est d'une grandeur telle qu'il donne pour le radical D² un poids moléculaire moyen apparent de 600 à 4000.

21. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il a un titre de 1 à 24 400 dtex (correspondant pour une section ronde à un diamètre de filament de 10 à 500 µm) et une forme de section ronde, elliptique ou polygonale, le rapport du grand axe et du petit axe pour une forme elliptique valant jusqu'à 10:1 et $n \geq 4$, de préférence 4 à 8.

22. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'il a un module initial à 25°C supérieur à 10, de préférence supérieur à 12 N/dtex et/ou une force maximale de tension par rapport à la finesse de plus de 18 cN/tex, de préférence de 20 à 45 cN/tex, et/ou un retrait à la chaleur sèche, mesuré à 180°C, de plus de 0,5%, de préférence de 1 à 25%.

23. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que le

polyester de l'âme et/ou le mélange de polyesters de la gaine contient jusqu'à 10% en poids de substances non polymères, comme des additifs modificateurs, des charges, des agents de matage, des pigments, des colorants, des stabilisants, comme des absorbeurs d'UV, des antioxydants, des stabilisants à l'hydrolyse, à la lumière et à la température et/ou des agents auxiliaires de traitement.

5

24. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que le polyester de l'âme et/ou le mélange de polyesters de la gaine sont colorés différemment.

10

25. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que le polyester de l'âme et/ou le mélange de polyesters de la gaine contiennent des colorants différents.

15

26. Monofilament à structure âme-gaine suivant l'une au moins des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que soit le polyester de l'âme, soit le mélange de polyesters de la gaine contient jusqu'à 5% en poids d'un colorant et l'autre composant du filament est de couleur naturelle.

20

27. Procédé de préparation du monofilament à structure âme-gaine suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le polyester thermoplastique filable et un mélange de polyesters résistant à l'usure sont chacun fondus séparément dans une extrudeuse, et filés à des températures de matière en fusion de 230 à 330°C avec un étirage de 1:1,5 à 1:5, de préférence de 1:2 à 1:3, refroidis dans un bain de filage et enroulés ou retirés avec une vitesse qui est supérieure à la vitesse d'injection de la matière en fusion, le fil ainsi préparé est ensuite soumis à un allongement ultérieur avec un rapport d'allongement total de 1:4 à 1:8, puis thermofixé à des températures de 160 à 240°C, à longueur constante ou en permettant un retrait de 10 à 30%.

25

28. Procédé suivant la revendication 27, caractérisé en ce que l'on ajoute avant le filage aux polyesters de l'âme et au mélange de polyesters de la gaine 1,0 à 1,2 fois la quantité, qui est équivalente à la quantité de groupements terminaux carboxyle libres qui y est contenue, de mono, bis et/ou polycarbodiimides.

30

29. Procédé suivant l'une au moins des revendications 27 et 28, caractérisé en ce que l'on ajoute avant le filage aux polyesters de l'âme et au mélange de polyesters de la gaine une quantité de 0,6% en poids au maximum d'un mono et/ou biscarbodiimide et au moins 0,05% en poids d'un polycarbodiimide.

35

30. Procédé suivant l'une au moins des revendications 27 à 29, caractérisé en ce que l'on utilise des polyesters qui contiennent des éléments de formule VIII.

40

31. Procédé suivant l'une au moins des revendications 27 à 30, caractérisé en ce que le filage est réalisé à une température de matière en fusion dans l'intervalle de 250 à 310°C.

32. Procédé suivant l'une au moins des revendications 27 à 31, caractérisé en ce que les monofilaments sont étirés avec une vitesse d'étirage de 5 à 30 m par minute.

45

33. Utilisation du monofilament suivant la revendication 1 pour ou dans la préparation d'objets textiles plats avec une résistance mécanique et chimique élevée.

34. Utilisation du monofilament suivant la revendication 1 pour ou dans la préparation de toiles de machines à papier.

35. Utilisation du monofilament suivant la revendication 1 pour ou dans la préparation de toiles spiralées.

50

36. Utilisation du monofilament suivant la revendication 1 pour ou dans la préparation de tissus pour sérigraphie.

37. Utilisation du monofilament suivant la revendication 1 pour ou dans la préparation de tissus pour filtres industriels.

38. Utilisation du monofilament suivant la revendication 1 pour ou dans la préparation de courroies de transport.

55

39. Objet textile plat avec une résistance mécanique et chimique élevée, caractérisé en ce qu'il contient des monofilaments âme-gaine suivant la revendication 1 ou en est composé.

40. Toile de machine à papier, caractérisée en ce qu'elle contient des monofilaments âme-gaine suivant la revendication 1 ou en est composée.

EP 0 735 165 B1

41. Toile spiralée, caractérisée en ce qu'elle contient des monofilaments âme-gaine suivant la revendication 1 ou en est composée.

5 **42.** Tissu pour sérigraphie, caractérisé en ce qu'il contient des monofilaments âme-gaine suivant la revendication 1 ou en est composé.

43. Tissu pour filtre industriel, caractérisé en ce qu'il contient des monofilaments âme-gaine suivant la revendication 1 ou en est composé.

10 **44.** Courroie de transport, caractérisée en ce qu'elle contient des monofilaments âme-gaine suivant la revendication 1 ou en est composée.

15

20

25

30

35

40

45

50

55