



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

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

|   |                  |   |
|---|------------------|---|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :<br/><b>D01F 6/92</b></p>   | <p><b>A1</b></p> | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 93/19231</b><br/>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. September 1993 (30.09.93)</p>   |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00609<br/>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. März 1993 (16.03.93)<br/>(30) Prioritätsdaten:<br/>P 42 08 916.6      20. März 1992 (20.03.92)      DE<br/>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AKZO NV [NL/NL]; Velperweg 76, Postbus 9300, NL-6824 BM Arnhem (NL).<br/>(72) Erfinder; und<br/>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BÖHRINGER, Bertram [DE/DE]; Rathenaustraße 5, D-5600 Wuppertal 2 (DE). SCHILO, Diederich [DE/DE]; Urbanusstraße 33, D-8763 Klingenberg (DE).</p>  |                  | <p>(74) Anwalt: FETT, Günter; Akzo Patente GmbH, Kasinostraße 19-21, D-5600 Wuppertal 1 (DE).<br/>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, HU, JP, KR, KZ, PL, RO, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br/><br/>Veröffentlicht<br/>Mit internationalem Recherchenbericht.</p> |
| <p>(54) Title: POLYESTER FIBRES AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p>  |                  |   |
| <p>(54) Bezeichnung: POLYESTERFASER UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG</p>  |                  |   |
| <p>(57) Abstract</p>  |                  |   |
| <p>Fibres are disclosed composed mainly of polyethylene terephthalate containing 0.1 to 5 % by weight, in relation to the polymer of which the fibres are composed, of a 50 to 90 % imidized polymethacrylic acid alkylester, mainly as intercalations. A process for producing melt-spun fibres essentially composed of polyethylene terephthalate by melting then melt-spinning a polymer is characterized in that 0.1 to 5 % by weight, in relation to the polymer of which the fibres are composed, of a polymer that is only partially soluble in the latter, made of a polymethacrylic acid alkylesters 50 to 90 % imidized by reacting polymethacrylic acid alkylesters whose ester group contains an alcohol having 1 to 6 C atoms with a primary amine having 1 to 3 C atoms, and whose acid and/or anhydride content amounts to less than 0.25 milliequivalents per g, and if necessary other additives, are mixed to the polymer of which the fibres are composed before melt-spinning them.</p>                                     |                  |   |
| <p>(57) Zusammenfassung</p>   |                  |   |
| <p>Faser aus überwiegend Polyethylenterephthalat als Faserpolymeres, welches 0,1 bis 5 Gew. %, bezogen auf das Faserpolymeres, eines zu 50 bis 90 % imidisierte Polymethacrylsäure-alkylesters, überwiegend in Form von Einlagerungen, enthält. Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen aus Polyethylenterephthalat bestehenden schmelzgesponnenen Fasern durch Aufschmelzen des Faserpolymeren und anschließendem Schmelzspinnen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Faserpolymeren 0,1 bis 5 Gew. %, bezogen auf das Faserpolymeres, eines in diesem nur teilweise löslichen Polymeren aus im wesentlichen imidisierten Polymethacrylsäure-alkylestern, die durch Umsetzung von Polymethacrylsäure-alkylestern, deren Estergruppe einen Alkohol mit 1 bis 6 C-Atomen enthält, mit einem primären Amin mit 1 bis 3 C-Atomen zu 50 bis 90 % imidisiert sind, und deren Säure- und/oder Anhydridgehalt weniger als 0,25 Milliäquivalente pro g beträgt, und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe vor dem Schmelzspinnen zugemischt werden.</p> |                  |   |

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich                     | FR | Frankreich                        | MR | Mauritanien                    |
| AU | Australien                     | GA | Gabon                             | MW | Malawi                         |
| BB | Barbados                       | GB | Vereinigtes Königreich            | NL | Niederlande                    |
| BE | Belgien                        | GN | Guinea                            | NO | Norwegen                       |
| BF | Burkina Faso                   | GR | Griechenland                      | NZ | Neuseeland                     |
| BG | Bulgarien                      | HU | Ungarn                            | PL | Polen                          |
| BJ | Benin                          | IE | Irland                            | PT | Portugal                       |
| BR | Brasilien                      | IT | Italien                           | RO | Rumänien                       |
| CA | Kanada                         | JP | Japan                             | RU | Russische Föderation           |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SD | Sudan                          |
| CG | Kongo                          | KR | Republik Korea                    | SE | Schweden                       |
| CH | Schweiz                        | KZ | Kasachstan                        | SK | Slowakischen Republik          |
| CI | Côte d'Ivoire                  | LI | Liechtenstein                     | SN | Senegal                        |
| CM | Kamerun                        | LK | Sri Lanka                         | SU | Soviet Union                   |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TD | Tschad                         |
| CZ | Tschechischen Republik         | MC | Monaco                            | TG | Togo                           |
| DE | Deutschland                    | MG | Madagaskar                        | UA | Ukraine                        |
| DK | Dänemark                       | MI | Mali                              | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| ES | Spanien                        | MN | Mongolei                          | VN | Vietnam                        |
| FI | Finnland                       |    |                                   |    |                                |

## Polyesterfaser und Verfahren zu deren Herstellung

---

### Beschreibung:

Die Erfindung betrifft eine Polyesterfaser, die in geringen Mengen weitere Zusatzstoffe enthält, und ein Verfahren zu deren Herstellung. Unter Polyesterfasern werden gemäß der Erfindung sowohl Endlosfilamente als auch endliche Fasern, wie beispielsweise Stapelfasern, verstanden.

Im Stand der Technik ist es bekannt, Polymermischungen aus Polyestern und geringen Mengen eines zweiten Polymeren mit hohen Geschwindigkeiten zwischen 1500 und 8000 m/min zu Polyestergeräten zu verspinnen. Definierte Mischungspolymere dafür werden für Polyester in der EP 0 047 464 beschrieben. Neben einer Reihe von acrylischen Polymeren wird dort insbesondere als polymeres Zusatzmittel für Polyethylenglykolyterephthalat der Polymethacrylsäure-methylester empfohlen. Spätestens bei einer Spinnengeschwindigkeit von 7500 m/min sind bei seiner Verwendung jedoch Fadenbrüche zu verzeichnen (vgl. ebenda Beispiel 3).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine weitere Faser aus im wesentlichen Polyethylenterephthalat und weiteren Zusatzstoffen zur Verfügung zu stellen. Es ist

auch Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung dieser Faser zur Verfügung zu stellen.

Die erfindungsgemäß gestellte Aufgabe wird gelöst durch eine Faser aus überwiegend Polyethylenterephthalat als Faserpolymeres, welche sich dadurch auszeichnet, daß sie 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Faserpolymere, zu 50 bis 90% imidisierte Polymethacrylsäure-alkylester überwiegend in Form von Einlagerungen enthält. Diese Fasern weisen überraschenderweise im endverstreckten Zustand einen höheren Anfangsmodul auf als dies bei dem Zusatz von acrylischen Polymeren einschließlich des Polymethacrylsäure-methylesters der Fall ist. Der endverstreckte Zustand von Garnen ist immer dann erreicht, wenn die Garne die für ihren Einsatzzweck erforderlichen geringen Bruchdehnungen aufweisen. Diese Bruchdehnungen liegen üblicherweise bei textilen Garnen bei etwa 35%, während bei industriellen Garnen Bruchdehnungen von bevorzugt weniger als 15% angestrebt werden.

Die erfindungsgemäße Faser ist bevorzugt dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Faserpolymere, zu 50 bis 90% imidisierte Polymethacrylsäure-methylester enthält. Sie weist besonders günstige Eigenschaften auf, wenn der Anteil des imidisierten Polymethacrylsäure-alkylesters bzw. Polymethacrylsäure-methylesters 0,3 bis 1 Gew.% beträgt. Bevorzugt ist das Faserpolymere Polyethylenglykolyterephthalat.

Die erfindungsgemäß gestellte Aufgabe wird auch gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen aus Polyethylenterephthalat bestehenden schmelzgesponnenen Fasern durch Aufschmelzen des Faserpolymeren und anschließendem

Schmelzspinnen, welches sich dadurch auszeichnet, daß dem Faserpolymeren 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Faserpolymer, eines in diesem nur teilweise löslichen Polymeren aus im wesentlichen imidisierten Polymethacrylsäure-alkylestern, die durch Umsetzung von Polymethacrylsäure-alkylestern, deren Estergruppe einen Alkohol von 1 bis 6 C-Atomen enthält, mit einem primären Amin mit 1 bis 3 C-Atomen zu 50 bis 90% imidisiert sind, und deren Säure- und/oder Anhydridgehalt weniger als 0,25 Milliäquivalente pro g beträgt, und ggf. weitere Zusatzstoffe vor dem Schmelzspinnen zugemischt werden.

Überraschend wurde gefunden, daß Polymermischungen aus Polyestern und geringen Mengen einer konstitutionsmäßig eng begrenzten anderen Polymerart sich bei der erwähnten hohen Spinnengeschwindigkeit und höher bei üblichen Fadenbruchzahlen problemlos verspinnen lassen. Selbst bei so hohen Spinnengeschwindigkeiten wie beispielsweise 8000 m/min ergeben sich für das erfindungsgemäße Schmelzspinnverfahren die für die Polyester-Verspinnung üblichen, sehr niedrigen Fadenbruchzahlen.

Als Faserpolymere eignen sich alle hochschmelzenden fadenbildenden Polyester, insbesondere solche, welche vorwiegend, d.h. mindestens zu 80%, aus Ethylenglykolterephthalat-Einheiten bestehen. Die restlichen Dicarbonsäure- und Diolkomponenten dieser (Co-)Polyester können die bei der Herstellung verstreckter Polyestergebilde üblichen Co-Komponenten, wie beispielsweise Isophthalsäure, p,p'-Diphenyldicarbonsäure, alle möglichen Naphthalindicarbonsäuren, Hexahydroterephthalsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Glykole, wie Trimethylen-, Tetramethylen-,

Hexamethylen- und Dekamethylenglykol usw., sein. Ganz bevorzugter Polyester ist Polyethylenglykolterephthalat.

Die bevorzugten Polyester sollen eine möglichst hohe Viskosität, d.h. mindestens eine Lösungs-Viskosität von mehr als 1,5 besitzen, gemessen in 1 %iger m-Kresol-Lösung bei 20°C. Die angestrebten hohen Viskositätswerte können mit Hilfe bekannter Verfahren erzielt werden, wie z.B. der Kondensation in der Schmelze, einer zusätzlichen Nachkondensation in der Schmelze ohne oder mit Kondensationsbeschleuniger oder der Nachkondensation im festen Zustand.

Als polymere Zusatzmittel für das im wesentlichen aus Polyethylenterephthalat bestehende Faserpolymer eignen sich definierte, in dem Faserpolymeren nur teilweise lösliche Polymere aus im wesentlichen imidisierten Polymethacrylsäure-alkylestern, die durch Umsetzung von Polymethacrylsäure-alkylestern, deren Estergruppe einen Alkohol mit 1 - 6 C-Atomen enthält, mit einem primären Amin mit 1 bis 3 C-Atomen und vorzugsweise mit Methylamin zu 50 bis 90% imidisiert sind und deren Säure- und/oder Anhydridgehalt weniger als 0,25 Milliäquivalente pro g beträgt. Ihre Zusatzmenge kann 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Faserpolymer betragen, wobei die höheren Gewichtsprozentsätze für sehr hochmolekulare Polyethylenglykolterephthalate gelten, da sie bei den üblichen Molekulargewichten unter Umständen schon zu Fadenbrüchen führen können. Bevorzugt wird jedoch ein Zusatz von nur 0,3 bis 1,0 Gewichtsprozent der imidisierten Polymethacrylsäure-alkylester, bezogen auf das Faserpolymer, der im allgemeinen schon ausreichend ist.

Die imidisierten Polymethacrylsäure-alkylester können bis zu 10 Molprozent noch anderer Monomer-Einheiten enthalten, z.B.

einfach oder mehrfach ungesättigte Monomere, wie Styrol, Acrylnitril und Butadien. Bevorzugt werden jedoch imidierte Polymethacrylsäurealkylester, die durch Imidisierung der reinen methacrylischen Homopolymeren, insbesondere des reinen Polymethacrylsäure-methylesters, mit Methylamin erhalten worden sind und den obigen Imidisierungsgrad und Säure- und/oder Anhydridgehalt aufweisen. Der Imidisierungsgrad der imidierten Polymethacrylsäurealkylester sollte umso höher gewählt werden, je höher die Viskosität des verwendeten Polyethylenterephthalats ist. Das Molekulargewicht der Zusatzmittel ist hingegen in sehr weiten Grenzen nicht kritisch. Im allgemeinen wird ein Molekulargewichtsbereich von 50 000 bis 300 000 bevorzugt. Insbesondere werden die im Handel erhältlichen und von der Firma Rohm and Haas Company vertriebenen Typen Paraloid<sup>R</sup> EXL 4241, Paraloid<sup>R</sup> EXL 4240, Paraloid<sup>R</sup> EXL 4261 und Paraloid<sup>R</sup> EXL 4260 bevorzugt. Überraschend ist, daß diese Stoffe als Zusatzstoffe zu dem Faserpolymeren die Bruchdehnung gegenüber dem reinen Faserpolymeren erhöhen, insbesondere deswegen, weil diese Stoffe als Faserpolymere nach der Schmelzspinnung sehr niedrige, in der Regel unter 10% liegende Bruchdehnungen aufweisen. Die polymeren Zusatzstoffe können den Polyesterern entweder jeweils als Einzelstoff oder als Stoffgemisch, z.B. mittels eines Extruders, homogen einverleibt werden.

Die Herstellung der imidierten Polymethacrylsäurealkylester ist bekannt (US-PS 4,246,374, GB-PS 21 01 139, EP 0 216 505). In der EP 0 216 505 werden auch in Table XVIII auf Seite 65 Polymerblends aus imidiertem Polymethacrylsäure-methylester und Polyethylenglykolyterephthalat im Gewichtsverhältnis von 90/10 bis 10/90 beschrieben, die als Folge der an sich bekannten

Additionswirkung eine übliche Modifizierung einer Vielzahl von physikalischen Eigenschaften des jeweils thermoplastischen Hauptpolymeren bezwecken.

Nicht bekannt ist jedoch die erfindungsgemäße Verwendung und Eignung der imidisierten Polymethacrylsäure-alkylester für ein Verfahren zur Herstellung von Polyester-Filamentgarnen nach dem Schnellspinnen und Superschnellspinnen mit Abzugsgeschwindigkeiten von 500 bis 10000 m/min und mehr. Daß hierbei sogar in bevorzugter Weise in aller Regel mit Zusatzmengen von unter 1 Gewichtsprozent gearbeitet werden kann und sich bei einer solchen Verfahrensweise darüber hinaus in überraschender Weise bei den endverstreckten Garnen eine Erhöhung des Anfangsmoduls der Polyester-Filamentgarne erzielen läßt, war aus dem Stand der Technik nicht abzuleiten.

Die Zumischung der Zusatzstoffe zum Polyethylterephthalat erfolgt günstigerweise vor dem Extruder, wobei das Faserpolymer und die Zusatzstoffe in Granulatform vorliegen sollten. Der Extruder sorgt hierbei bei der Aufschmelzung der Granulate für eine gleichmäßige Verteilung der Zusatzstoffe im Faserpolymer. Weitere statische und/oder dynamische Mischer können in der Schmelzeleitung und/oder direkt vor dem Spinnpack vorgesehen sein.

Die Zumischung kann aber auch derart erfolgen, daß die Schmelze aus Faserpolymer mit der Schmelze der Zusatzstoffe über statische und/oder dynamische Mischer vermischt wird.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fasern eignen sich praktisch alle bekannten Spinnverfahren, wobei jedoch auf eine ausgeprägte Retarded-Cooling-Zone (Retarded-Cooling =

verzögerte Abkühlung direkt unter der Spinndüse) verzichtet werden sollte. Ein kurzes, die Kühlluft von der Spinndüse abhaltendes, an die Spinndüse anschließendes Rohr begünstigt den Schmelzspinnvorgang. Eine Länge von wenigen cm für dieses Rohr hat sich bestens bewährt. Die erfindungsgemäßen Fasern lassen sich praktisch bei allen technisch möglichen Aufwickelgeschwindigkeiten, insbesondere bei Aufwickelgeschwindigkeiten von 500 bis 10 000 m/min problemlos herstellen.

Es ist Verdienst der vorliegenden Erfindung, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren selbst bis zu Aufwickelgeschwindigkeiten von bis zu 8000 m/min teilweise orientierte Garne, d.h. Garne, die noch nicht auf die für den jeweiligen Einsatzzweck erforderliche Bruchdehnung verstreckt sind, hergestellt werden können. Diese Garne sind somit bestens für die Weiterverarbeitung geeignet. Textile Garne lassen sich beispielsweise ohne weiteres zu texturierten Garnen mit den hierzu üblichen Verfahren herstellen. Industrielle Garne sind für die Herstellung von Reifencorden bestens geeignet.

Als Schmelzspinnverfahren eignen sich besonders Verfahren, wie sie beispielsweise in DE-PS 29 25 006 oder in den nichtveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen, Aktenzeichen: P 41 29 521.8, P 42 01 119.1 und P 42 07 095 beschrieben sind.

Die Erfindung wird anhand nachfolgender Beispiele näher erläutert.

Zur Herstellung von textilen Garnen wurde als Faserpolymer ein Polyethylenterephthalat mit einer Lösungsviskosität von 1,63 verwendet, während als Zusatzstoff Paraloid<sup>R</sup> EXL 4241

eingesetzt wurde. Der Schmelzspinnprozeß wurde bei verschiedenen Aufwickelgeschwindigkeiten durchgeführt. Zur Herstellung von Filamentgarn mit einer Aufwickelgeschwindigkeit von 3500 m/min wurde das frisch gesponnene Garn über eine übliche Queranblasung gekühlt, danach über zwei Galetten oder einer Galette und einer Nutwalze geführt und anschließend aufgewickelt. In einem zweiten Schritt wurden diese Garne verstreckt. Zur Herstellung von Filamentgarn bei Aufwickelgeschwindigkeiten von 6000, 7000 und 8000 m/min wurde eine Vorrichtung verwendet, wie sie in der nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung, Aktenzeichen: P 41 29 521.8 beschrieben ist. Die mit 6000 und 7 000 m/min ersponnenen Garne wurden in einem zweiten Schritt verstreckt. Die wesentlichen Verfahrensparameter, die Eigenschaften der ersponnenen Garne sowie der verstreckten Garne sind in Tabelle 1 aufgeführt. Sämtliche Versuche verliefen störungsfrei. Die Eigenschaften des unverstreckten Garnes zeigen, daß aufgrund des Zusatzes selbst sehr schnellgesponnene Garne einer für Textilfasern üblichen Weiterverarbeitung unterzogen werden können. Bei den verstreckten Garnen zeigt sich eine deutliche Erhöhung des Moduls.

Zur Herstellung von industriellen Garnen wurde als Faserpolymer ein Polyethylenterephthalat mit einer Lösungsviskosität von 2,04 verwendet, während als Zusatzstoff Paraloid<sup>R</sup> EXL 4240 bzw. Paraloid<sup>R</sup> EXL 4260 eingesetzt wurde. Granulate des Faserpolymers und der Zusätze wurden dem Extruder in dosierter Menge zugeführt. Vor dem Spinnpack sorgte ein dynamischer Mischer für gute Durchmischung der Schmelze. Der Schmelzspinnprozeß wurde bei Aufwickelgeschwindigkeiten von 500, 2000 und 4000 m/min durchgeführt.

Das frischgesponnene Garn wurde mittels Queranblasung gekühlt, danach über zwei Galetten geführt und dann aufgewickelt. In einem zweiten Schritt wurden die Garne verstreckt.

Die wesentlichen Verfahrensparameter sind in Tabelle 2 für 500 m/min-Gespinnste, in Tabelle 3 für 2000 m/min-Gespinnste und in Tabelle 4 für 4000 m/min-Gespinnste aufgeführt. Sämtliche Versuche verliefen störungsfrei. Die Eigenschaften der verstreckten Garne beweisen die Brauchbarkeit dieser Garne für die Herstellung von Reifencorden.

Tabelle 1

| Versuch Nr.                | 1      | 2        | 3      | 4         | 5      | 6         | 7      | 8        |
|----------------------------|--------|----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|----------|
|                            | PET    | PET+0,5% | PET    | PET+0,68% | PET    | PET+0,64% | PET    | PET+0,7% |
| <b>Spinnbedingungen</b>    |        |          |        |           |        |           |        |          |
| Spinnloch-                 |        |          |        |           |        |           |        |          |
| durchmesser                | 250    | 250      | 200    | 200       | 200    | 200       | 250    | 250      |
| Anzahl Löcher              | 24     | 24       | 36     | 36        | 36     | 36        | 24     | 24       |
| Geschwindigkeit            |        |          |        |           |        |           |        |          |
| 1. Galette                 | 3609   | 3642     | -      | -         | -      | -         | -      | -        |
| Nutwalze                   | 3748   | 3748     | -      | -         | -      | -         | -      | -        |
| Aufwicklung                | 3506   | 3506     | 6000   | 6000      | 7000   | 7000      | 8000   | 8000     |
| <b>Unverstrecktes Garn</b> |        |          |        |           |        |           |        |          |
| Titer                      | 144,2  | 145,0    | 89,2   | 98,1      | 76,1   | 89,8      | 76,0   | 76,3     |
| Bruchdehnung               | 113,2  | 184,5    | 47,5   | 65,3      | 36,8   | 52,5      | 26,8   | 36,0     |
| Festigkeit                 | 27,2   | 19,2     | 36,1   | 30,8      | 35,4   | 33,5      | 32,1   | 35,0     |
| Kochschrumpf               | 67,4   | 62,4     | 3,0    | 6,5       | 2,6    | 4,0       | 2,7    | 2,7      |
| HL-Schrumpf (190°C)        | -      | -        | 3,9    | 6,1       | 3,3    | 4,7       | 3,4    | 3,5      |
| Doppelbrechung             | 0,0545 | 0,0299   | 0,1168 | 0,0900    | 0,1134 | 0,1066    | 0,1028 | 0,0895   |
| <b>Verstreckung</b>        |        |          |        |           |        |           |        |          |
| 1:                         | 1,53   | 1,86     | 1,15   | 1,32      | 1,07   | 1,21      | -      | -        |
| <b>Verstrecktes Garn</b>   |        |          |        |           |        |           |        |          |
| Titer                      | 94,5   | 78,2     | 72,8   | 75,3      | 71,4   | 74,7      | -      | -        |
| Bruchdehnung               | 36,8   | 37,8     | 31,8   | 30,6      | 28,1   | 26,6      | -      | -        |
| Festigkeit                 | 42,4   | 39,0     | 39,4   | 37,5      | 35,7   | 39,4      | -      | -        |
| Modul (1 - 2%)             | 585,7  | 613,8    | 735,2  | 735,4     | 684,6  | 732,2     | -      | -        |
| Modul (bei 2%)             | -      | -        | -      | -         | 120,0  | 139,9     | -      | -        |



Tabelle 3

| Versuch Nr.                | 13      | 14                   | 15                   | 16                   | 17                   |
|----------------------------|---------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Zusatzstoff                | PET     | PET+0,5%<br>EXL 4240 | PET+1,0%<br>EXL 4240 | PET+1,0%<br>EXL 4260 | PET+3,0%<br>EXL 4240 |
| <b>Spinnbedingungen</b>    |         |                      |                      |                      |                      |
| Spinnloch-                 |         |                      |                      |                      |                      |
| durchmesser                | 350     | 350                  | 350                  | 350                  | 350                  |
| Anzahl Löcher              | 12      | 12                   | 12                   | 12                   | 12                   |
| Geschwindigkeit            |         |                      |                      |                      |                      |
| 1. Galette                 | 2050    | 2048                 | 2053                 | 2042                 | 2042                 |
| Nutwalze                   | 2205    | 2192                 | 2209                 | 2199                 | 2209                 |
| Aufwicklung                | 2010    | 2006                 | 2008                 | 2006                 | 2008                 |
| <b>Unverstrecktes Garn</b> |         |                      |                      |                      |                      |
| Titer                      | 163,4   | 173,5                | 172,0                | 176,0                | 167,4                |
| Bruchdehnung               | 190,4   | 237,6                | 214,7                | 244,3                | 244,0                |
| Festigkeit                 | 19,0    | 16,5                 | 17,8                 | 14,9                 | 15,1                 |
| Kochschrumpf               | 66,4    | 62,7                 | 64,5                 | 58,6                 | 58,4                 |
| Doppelbrechung             | 0,0228  | 0,0152               | 0,0174               | 0,0123               | 0,0127               |
| <b>Verstreckung</b>        |         |                      |                      |                      |                      |
| 1:                         | 2,75    | 3,2                  | 2,6                  | 3,2                  | 3,2                  |
| <b>Verstrecktes Garn</b>   |         |                      |                      |                      |                      |
| Titer                      | 60,0    | 60,5                 | 57,0                 | 58,0                 | 56,0                 |
| Bruchdehnung               | 7,4     | 10,9                 | 7,7                  | 11,8                 | 11,8                 |
| Festigkeit                 | 67,4    | 60,7                 | 74,4                 | 58,3                 | 58,6                 |
| HAS bei 190°C              | 6,6     | 6,1                  | 5,7                  | 6,4                  | 6,2                  |
| E-Modul (1 - 2%)           | 1356,02 | 1180,6               | 1253,1               | 957,9                | 1116,1               |

4

2

Tabelle 4

| Versuch Nr.                | 18     | 19                   | 20                   | 21                   | 22                   |
|----------------------------|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Zusatzstoff                | PET    | PET+0,5%<br>EXL 4240 | PET+1,0%<br>EXL 4240 | PET+3,0%<br>EXL 4240 | PET+5,0%<br>EXL 4240 |
| <b>Spinnbedingungen</b>    |        |                      |                      |                      |                      |
| Spinnloch-                 |        |                      |                      |                      |                      |
| durchmesser                | 350    | 350                  | 350                  | 350                  | 350                  |
| Anzahl Löcher              | 12     | 12                   | 12                   | 12                   | 12                   |
| Geschwindigkeit            |        |                      |                      |                      |                      |
| 1. Galette                 | 4072   | 4088                 | 4105                 | 4105                 | 4070                 |
| Nutwalze                   | 4360   | 4401                 | 4401                 | 4401                 | 4401                 |
| Aufwicklung                | 3989   | 4000                 | 4000                 | 4000                 | 4000                 |
|                            |        |                      |                      |                      |                      |
| <b>Unverstrecktes Garn</b> |        |                      |                      |                      |                      |
| Titer                      | 110,4  | 115,8                | 111,0                | 111,03               | 112,6                |
| Bruchdehnung               | 94,7   | 103,9                | 107,0                | 148,5                | 204,0                |
| Festigkeit                 | 30,1   | 27,3                 | 25,2                 | 20,6                 | 16,8                 |
| Kochschrumpf               | 4,4    | 7,3                  | 8,2                  | 26,0                 | 37,0                 |
| Doppelbrechung             | 0,0797 | 0,0654               | 0,0602               | 0,0335               | 0,0180               |
|                            |        |                      |                      |                      |                      |
| Verstreckung               | 1:     | 1,85                 | 1,80                 | 2,20                 | 2,80                 |
|                            |        |                      |                      |                      |                      |
| <b>Verstrecktes Garn</b>   |        |                      |                      |                      |                      |
| Titer                      | 65,0   | 59,0                 | 64,0                 | 53,0                 | 43,0                 |
| Bruchdehnung               | 10,2   | 8,4                  | 11,8                 | 11,1                 | 10,7                 |
| Festigkeit                 | 60,2   | 64,2                 | 50,7                 | 55,1                 | 57,5                 |
| HAS bei 190°C              | 5,1    | 5,1                  | 5,0                  | 5,2                  | 5,5                  |
| E-Modul (1 - 2%)           | 1098,9 | 1210,7               | 868,1                | 1109,9               | 1082,3               |

## Polyesterfaser und Verfahren zu deren Herstellung

### Patentansprüche:

1. Faser aus überwiegend Polyethylenterephthalat als Faserpolymeres, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Faserpolymere, eines zu 50 bis 90% imidisierte Polymethacrylsäure-alkylesters, überwiegend in Form von Einlagerungen, enthält.
2. Faser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Faserpolymere, eines zu 50 bis 90% imidisierte Polymethacrylsäure-methylesters enthält.
3. Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen aus Polyethylenterephthalat bestehenden schmelzgesponnenen Fasern durch Aufschmelzen des Faserpolymeren und anschließendem Schmelzspinnen, dadurch gekennzeichnet, daß

dem Faserpolymeren 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Faserpolymer, eines in diesem nur teilweise löslichen Polymeren aus im wesentlichen imidisierten Polymethacrylsäure-alkylestern, die durch Umsetzung von Polymethacrylsäure-alkylestern, deren Estergruppe einen Alkohol mit 1 bis 6 C-Atomen enthält, mit einem primären Amin mit 1 bis 3 C-Atomen zu 50 bis 90% imidisiert sind, und deren Säure- und/oder Anhydridgehalt weniger als 0,25 Milliäquivalente pro g beträgt, und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe vor dem Schmelzspinnen zugemischt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Faserpolymeren 0,3 bis 1,0 Gew.%, bezogen auf das Faserpolymer, der imidisierten Polymethacrylsäure-alkylester zugemischt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Faserpolymeren imidisierte Polymethacrylsäure-alkylester, die durch Imidisierung der reinen methacrylischen Homopolymeren, insbesondere des reinen Polymethacrylsäure-methylesters, mit Methylamin erhalten worden sind, zugemischt werden.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Faserpolymeren imidisierte Polymethacrylsäure-alkylester mit einem Molekulargewicht von 50 000 bis 300 000 zugemischt werden.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Faserpolymere Polyethylenglykolterephthalat ist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Granulate aus imidierten Polymethacrylsäure-alkylestern einem Granulatstrom aus Polyethylenterephthalat vor dem Extruder zugeführt werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Schmelze aus imidisierten Polymethacrylsäure-alkylestern dem Extruder oder den Schmelzeleitungen zwischen Extruder und Spinn-  
düse der Schmelze aus Polyethylenterephthalat zugeführt und gegebenenfalls beide Schmelzen gemischt werden.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer als Schmelze durch übliche Spinn-  
düsen extrudiert wird, wonach die aus der Schmelze erstarrten Filamente mit einer Geschwindigkeit von 500 bis 10 000 m/min aufgewickelt werden.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von teilweise orientierten Garnen die Filamente mit Geschwindigkeiten von bis zu 8 000 m/min aufgewickelt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP93/00609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC<sup>5</sup> : D01F 6/92

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC<sup>5</sup> : D01F

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

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

CLAIMS/U.S. PATENTS; DERWENT WORLD PATENTS INDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | EP, A1, 0047464 (TEIJIN LIMITED), 17 March 1982<br>(17.03.82)                      | 1,3                   |
| A         | EP, A2, 0216505 (ROHM AND HAAS COMPANY),<br>1 April 1987 (01.04.87)                | 1,3                   |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 1993 (14.06.93)

Date of mailing of the international search report

13 July 1993 (13.07.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer


Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 93/00609  
SA 71496

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 22/07/93. The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| EP-A- 0047464                          | 17-03-82         | JP-A- 57047912          | 19-03-82         |
|  |                  | JP-B- 63032885          | 01-07-88         |
|  |                  | US-A- 4609710           | 02-09-86         |
| EP-A- 0216505                          | 01-04-87         | US-A- 4727117           | 23-02-88         |
|  |                  | AU-B- 593835            | 22-02-90         |
|  |                  | AU-A- 6180386           | 05-03-87         |
|  |                  | CA-A- 1265294           | 30-01-90         |
|  |                  | DE-A- 3687813           | 01-04-93         |
|  |                  | JP-B- 3040063           | 17-06-91         |
|  |                  | JP-A- 63178158          | 22-07-88         |
|  |                  | JP-A- 62089705          | 24-04-87         |
|  |                  | US-A- 4954574           | 04-09-90         |
|  |                  | US-A- 5004777           | 02-04-91         |

|   |   |   |  |   |
|---|---|---|--|---|
| <b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>  |   |   |  |   |
| IPC5: D01F 6/92<br>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK  |   |   |  |   |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>   |   |   |  |   |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  |   |   |  |   |
| IPC5: D01F  |   |   |  |   |
| Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen  |   |   |  |   |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)   |   |   |  |   |
| <b>CLAIMS/U.S. PATENTS; DERWENT WORLD PATENTS INDEX</b>   |   |   |  |   |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>  |   |   |  |   |
| <b>Kategorie*</b>   | <b>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</b>   | <b>Betr. Anspruch Nr.</b>                           |  |   |
| A   | EP, A1, 0047464 (TEIJIN LIMITED), 17 März 1982<br>(17.03.82)<br><br>--  | 1,3   |  |   |
| A   | EP, A2, 0216505 (ROHM AND HAAS COMPANY), 1 April<br>1987 (01.04.87)<br><br>--<br>-----  | 1,3   |  |   |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen. <span style="float:right;"><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie.</span>   |   |   |  |   |
| <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman nahelegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </td> </tr> </table> |   |   | <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman nahelegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>  | <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman nahelegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |   |  |   |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   |   | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |  |   |
| 14 Juni 1993  |   | 3.07.93   |  |   |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  |   | Bevollmächtigter Bediensteter                       |  |   |
|  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL-2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |   | JACK HEDLUND  |  |   |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
 Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören  
 28/05/93

Internationales Aktenzeichen  
 PCT/EP 93/00609

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A1- 0047464                                     | 17/03/82                      | JP-A- 57047912                    | 19/03/82                      |
|  |                               | JP-B- 63032885                    | 01/07/88                      |
|  |                               | US-A- 4609710                     | 02/09/86                      |
| EP-A2- 0216505                                     | 01/04/87                      | AU-B- 593835                      | 22/02/90                      |
|  |                               | AU-A- 6180386                     | 05/03/87                      |
|  |                               | CA-A- 1265294                     | 30/01/90                      |
|  |                               | DE-A- 3687813                     | 01/04/93                      |
|  |                               | JP-B- 3040063                     | 17/06/91                      |
|  |                               | JP-A- 62089705                    | 24/04/87                      |
|  |                               | JP-A- 63178158                    | 22/07/88                      |
|  |                               | US-A- 4727117                     | 23/02/88                      |
|  |                               | US-A- 4954574                     | 04/09/90                      |
|  |                               | US-A- 5004777                     | 02/04/91                      |