

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 094 137 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
02.04.2003 Patentblatt 2003/14

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

(21) Anmeldenummer: **00121979.9**

(22) Anmeldetag: **09.10.2000**

(54) **Polyesterfasern mit verminderter Pillingneigung sowie Verfahren zu ihrer Herstellung**

Polyester fibres with reduced tendency to pilling formation and method for producing them

Fibres de polyester avec tendance réduite au boulochage et leur procédé de production

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE IT

(30) Priorität: **22.10.1999 DE 19951067**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.04.2001 Patentblatt 2001/17

(73) Patentinhaber: **INVENTA-FISCHER AG**
8002 Zürich (CH)

(72) Erfinder:
• **Bergmann, Klaus Dr.**
7015 Tamins (CH)
• **Stibal, Werner**
7000 Chur (CH)

- **Schmidt, Gerhard, Dr.**
7013 Domat / Ems (CH)
- **Schwarz, Raimund, Dr.**
7418 Tomils (CH)
- **Bender, Klaus, Dr**
7402 Bonaduz (CH)

(74) Vertreter: **Becker Kurig Straus**
Patentanwälte
Bavariastrasse 7
80336 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DD-A- 104 089 **DE-A- 2 804 608**
DE-B- 1 237 727 **US-A- 3 193 516**
US-A- 4 359 557

EP 1 094 137 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 sogenannte pillingresistente oder pillarme Polyesterfasern, insbesondere hochpillarme Typen mit stark verminderter Pillingneigung. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der vorgenannten Polyesterstapelfasern mit verminderter Pillingneigung.

[0002] Zur Charakterisierung des Pilling-Verhaltens von Fasern wird üblicherweise die Knickscheuerbeständigkeit im sogenannten Drahtscheuertest bestimmt. Dabei werden einzelne Fasern unter definierter Spannung so lange über einen dünnen Draht hin- und herbewegt, d.h. gescheuert, bis sie brechen. Da der Drahtdurchmesser in der Größenordnung eines Faserdurchmessers liegt (20 - 40 µm), resultiert eine starke Biegebeanspruchung kombiniert mit einer Schleifwirkung (siehe auch "Textile Prüfungen" von Stefan Kleinheinz, Juni 1991, 4. Ausgabe, Akzo Division Faser. Wuppertal; US-A-5,858,529, Spalte 3, Zeilen 54 bis 65). Herkömmliche Polyethylenterephthalat-Fasern, die nicht pillingresistent sind, weisen gewöhnlich Drahtscheuertouren von 3000 bis 5000 auf, während pillarme Fasern Werte von < 2000 erreichen.

[0003] Polyesterfasern sind für die Herstellung von Kleidungsstücken, wie z.B. Anzügen, Hemden oder Pullovern vorteilhaft, da sie sich durch ausgezeichnete Trageeigenschaften, Dimensionsstabilität, Knittererholung und Bügelfreiheit auszeichnen.

[0004] Die hohe Festigkeit und gute Scheuerbeständigkeit der aus diesen Fasern hergestellten Textilien führt jedoch dazu, daß die Kleidungsstücke während des Gebrauchs zur Bildung von Pills neigen. Bei Textilien wird unter dem Begriff Pilling die Bildung kleiner Faserballen verstanden, d.h. von Knötchen oder Pills an der Oberfläche des Kleidungsstücks. Sie entstehen dadurch, daß aus der Oberfläche des Kleidungsstücks herausstehende Faserenden oder lose Faserteile sich verknäueln, und aufgrund der hohen Festigkeit der Fasern nicht abfallen und an der Oberfläche haften bleiben. Dadurch wird das Aussehen der Kleidungsstücke stark beeinträchtigt und die Gebrauchsfähigkeit wesentlich eingeschränkt (siehe auch DE-A-27 13 508).

[0005] Es besteht daher ein Bedarf, die bei der Herstellung von Kleidungsstücken eingesetzten Polyesterstapelfasern so zu modifizieren, daß sie nur noch eine geringe Pilling-Neigung aufweisen bzw. das Pilling fast ganz vermieden wird.

[0006] Um das Pilling bzw. die Pilling-Neigung zu beseitigen oder zu vermindern, wurden zahlreiche Verfahren vorgeschlagen.

[0007] Eine bekannte Methode ist, einen Polyester mit niedrigem Molekulargewicht, d.h. niedriger Lösungsviskosität (relative Viskosität) zu verspinnen. Die Verwendung von Glykol als Zusatz im Spinnextruder wird beispielsweise in der US-4,359,557 beschrieben. Durch die Reduzierung der Festigkeit wird die Scheuer- und Biegebeständigkeit und damit die Lebensdauer der Pills deutlich herabgesetzt. Der Zusammenhang zwischen dem Zahlenmittel des Molekulargewichts eines Polyesters und der Knickscheuerbeständigkeit der Fasern ist annähernd linear (Melliand Textilber. 1970, S. 181; Chemiefasern + Text. Anwendungstechnik. Text.-Ind. 23 (1973), S. 811). Der in der Praxis mit dieser Methode erzielbare Effekt der Reduktion der Pilling-Neigung durch eine Verringerung des Molekulargewichts ist aber nur begrenzt nutzbar. Um pillfreie Polyester-Fasern zu erhalten, müßte die Schmelzviskosität so stark abgesenkt werden, daß ein Schmelzspinnen von Fäden nicht mehr möglich ist (vgl. Textilpraxis International, April 1984, Seite 374). Daher kann diese oben beschriebene Maßnahme nicht zu pillfreien Textilien aus Polyesterfasern führen. Eine Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, Additive zu finden, welche die Pilling-Neigung reduzieren, ohne die Schmelzviskosität des Polyesters zu stark herabzusetzen.

[0008] Ein weiterer bekannter Weg zur Herstellung pillarmer Polyesterfasern ist das Einkondensieren von Verzweigungskomponenten. Der Polyester wird dabei mit mehrwertigen Carbonsäuren oder Alkoholen, wie z.B. Trimethylolpropan (Textilpraxis International 1993, S.29; DE-OS-2 046 121), Pentaerythrit (Canad. Pat. Nr. 901716) oder anderen Verzweigungsmitteln modifiziert. Durch diese chemische Modifizierung kann unter Beibehaltung einer durch ein großes Gewichtsmittel des Molekulargewichts bedingten hohen Schmelzviskosität die Länge der Makromoleküle reduziert werden, was eine Verringerung der Scheuer- und Biegebeständigkeit der Fasern und damit eine Reduktion der Pillingneigung zur Folge hat. Der Einsatz von Verzweigungsmitteln wird in einer Reihe von Patentschriften beschrieben, wie beispielsweise in der FR-A-1 603 030. Bei diesen Verfahren gibt es jedoch erhebliche Probleme hinsichtlich der Spinnbarkeit, die sich unter anderem in kurzen Düsenstandzeiten äußern. Weiterhin treten Probleme mit ungenügender Spinnbarkeit auf, die sich bei der Weiterverarbeitung im Konverterzug störend auswirken. Die Herstellung pillarmer Fasern mit feinen Titern im Bereich < 3 dtex war daher aus den beschriebenen Gründen mit den genannten chemisch modifizierten Polyestern bislang nur unter größten Schwierigkeiten möglich.

[0009] Eine weitere bekannte Möglichkeit besteht darin, in die Polymerkette der Polyester spezielle chemische Bindungen, meist -Si-O- (im folgenden SiO-Bindungen genannt), einzubauen, die bis zum Verspinnen beständig sind und erst bei der späteren Behandlung in Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf hydrolysiert werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, Polyester mit einer für das Schmelzspinnen erforderlichen und gut weiterverarbeitbaren Schmelzviskosität herzustellen, wobei die Reduktion des Molekulargewichts mit der resultierenden Reduktion der Pilling-Neigung erst nach dem Ausspinnen durch Hydrolyse erfolgt. In einer Reihe von Patenten wird das Einkondensieren

von zwei- und/oder mehrwertigen Si-haltigen Additiven während der Polyester-Herstellung beschrieben, wobei als Modifikatoren Silicium-organische Verbindungen, wie beispielsweise Tetraethylsilikat oder Ester der Silantriolphosphorsäure eingesetzt werden.

[0010] Die US-A-3,335,211 beschreibt die Herstellung von Polyester-Stapelfasern mit verbesserter Pillingresistenz, wobei man von wasserfreiem Polyethylterephthalat mit einer Schmelzviskosität von 100 - 600 Pas (bei 275°C) ausgeht, welches 0,10 bis 0,75 g Si-Atome je Mol Glykol enthält. Silikatester, wie beispielsweise Tetraethylsilikat, die in Glykol gelöst sind, werden in die polymere Kette einkondensiert. Die EP-A-0 262 824 empfiehlt ebenfalls die Modifikation von Polyesterfasern mit Hilfe von Tetraethylsilikat mit anschließender Behandlung in Gegenwart von Wasser.

[0011] Die DE-A-17 20 647 empfiehlt ebenfalls Ester und/oder Salze von Verbindungen wie Silantriölethanphosphorsäure und insbesondere von Trimethoxysilanethanphosphorsäurediethylester in die Polyesterkette einzukondensieren.

[0012] Die DE-A-27 13 508 und DE-A-24 53 231 empfehlen, 0,008 bis 2 Gew.-% Diphenylsilandiol, bezogen auf Dimethylterephthalat, als Cokomponente in das Polyethylterephthalat einzukondensieren.

[0013] In der DE-A-41 11 066 wird ein Verfahren zur Herstellung von mit SiO-Gruppen modifiziertem Polyethylterephthalat nach dem kontinuierlichen Direktveresterungsverfahren ausgehend von Terephthalsäure beschrieben. Hierbei wird Methoxyethyl- oder Propylsilikat in einer solchen Menge zugesetzt, daß im Polymer 300 bis 700 ppm Siliciumgehalt resultiert. Dies geschieht kontinuierlich während der Polykondensation durch Einbringen von Methoxyethylsilikat oder Propylsilikat zu einem Zeitpunkt, zu dem das Präpolymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 9000 und 16000 g/mol und einen Polydispersitätsindex zwischen 1,5 und 2 besitzt, und zu dem es sich bei einer Temperatur zwischen 260 und 290°C und unter einem Druck zwischen 1,5 und 2,5 bar befindet. Die Dauer der Reaktion zwischen Silikat und Präpolymer beträgt mindestens 5 min.

[0014] Handelsübliche pillfreie Fasern werden nach dem beschriebenen Verfahren der Einkondensation hydrolyseempfindlicher Silicium-Verbindungen während der Polykondensation hergestellt. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit wurde in der Praxis bislang unter den kontinuierlichen Verfahren fast ausschliesslich das Umesterungsverfahren ausgehend von Dimethylterephthalat eingesetzt, während die Verwendung des heute weiter verbreiteten Direktveresterungsverfahrens zu dem beschriebenen Zweck aufgrund des bei der Veresterung entstehenden Wassers extrem schwierig ist. Das Herstellungsverfahren ist bei seiner Durchführung noch mit weiteren Problemen behaftet. Um ein bestimmtes Niveau der Schmelzviskosität des Polyesters und in der fertigen Faser eine um einen bestimmten Betrag verminderte relative Endviskosität zu erhalten, muss der Polyester auf einen definierten Polymerisationsgrad vor dem Verspinnen eingestellt und gleichzeitig eine definierte Anzahl hydrolyseempfindlicher SiO-Bindungen in den Polyester eingebaut werden. Die Anzahl einkondensierter SiO-Bindungen bezogen auf die Anzahl der Makromoleküle bestimmt den Abbau der relativen Viskosität nach dem Verspinnen. Dies erfordert eine sehr exakte Führung der Prozessparameter und eine genaue Kontrolle der zugesetzten Modifikatormenge während der Polyesterherstellung. Zudem muss der Polyester vor dem Verspinnen absolut wasserfrei gehalten werden. Die SiO-Bindungen enthaltenden Polyester können daher häufig nur im Direktspinnverfahren (d.h. ohne Zwischengranulierung) verarbeitet werden, oder es muss ein zusätzlicher spezifischer Arbeitsschritt angewendet werden.

[0015] Ein alternativer Weg wird in der US 5 858 529 dargelegt. Dort wird eine Polyesterfaser mit hoher Pilling-Resistenz beschrieben, bei der ein Polyester mit 1-7 Gew.% eines speziellen Polyalkylenglykol-Blockcopolymeren mit hydrophobem Polyoxypropylen-Kern und am Kern haftenden Polyoxyäthylen-Gruppen chemisch modifiziert ist. Das Verfahren zur Herstellung der Stapelfasern ist die Mischung des normalen Polyesters mit dem Blockcopolymeren vor dem Ausspinnen.

[0016] Nachteilig bei all den oben beschriebenen Verfahren ist, daß sie entweder eine spezielle Modifizierung des Polyesters oder spezielle Nachbehandlungsverfahren der Faser bzw. des Gewebes erfordern.

[0017] Die oben beschriebene chemische Modifizierung der Polyester mit beispielsweise Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymeren oder der Einbau von SiO-Bindungen in die Polymerkette haben den zusätzlichen Nachteil, daß die chemischen Modifikationsmittel während oder vor der Polyesterkondensation zugesetzt werden müssen. Die Reaktoren werden dadurch mit den Modifikatoren verunreinigt. Daher kann die Produktionsanlage nicht ohne weiteres zur Herstellung anderer Polyester-Typen genutzt werden. Für kontinuierliche Polykondensations-Grossanlagen, wie sie heute für die Polyester-Herstellung üblich sind (bis zu 600 t/d), ist eine solche Betriebsweise nicht wirtschaftlich, weil bei einer Umstellung der Rezeptur jeweils zu viel nicht brauchbares Übergangsmaterial anfällt.

[0018] Eine Möglichkeit zur Beeinflussung des Pilling-Verhaltens von Polyester ohne chemische Modifizierung während des Polymerisationsprozesses ist der Zusatz von Additiven vor bzw. im Spinnprozess. So können Siliconöle, z. B. Polydimethyl- oder Polymethylphenylsiloxane, als Additive zum Polymer im Spinnprozess eingesetzt werden (siehe Textilpraxis International, April 1984, Seiten 374, 375). In der genannten Publikation wurden die Polysiloxane (Viskositätsbereich 100 bis 500 mPas, bei 20°C) in einer Menge von 0,1 - 2 Gew.-% in den Einzugsrichter eines Aufschmelz-Extruders zu handelsüblichem mattierten Polyestergranulat dosiert, und diese Mischung wurde bei Düsentemperaturen von 290 bis 295°C extrudiert und versponnen. Es wurde eine deutliche Erniedrigung der Knickscheuerbeständigkeit

beobachtet. Als Ursache hierfür wird angegeben, dass die modifizierte PES-Einzelfaser durch die Knickscheuerbeanspruchung in einzelne Fibrillen aufspaltet. Diese Aufspaltung führt zu einem verfrühten Bruch der Einzelfibrillen. Da Siliconöle als Inertstoffe in der Polyester-Matrix eingelagert sind, ändern sich die textilmechanischen Eigenschaften nur unwesentlich. Die Reißdehnung, die Reißfestigkeit und der Anfangsmodul dieser Fasern blieben nahezu unbeeinflusst. Messungen an Polyester/Polysiloxan-Mischungen (mit bis zu 1,8 Gew.-% Polysiloxan) zeigten im Vergleich zu

reinen Polyesterschmelzen eine Erniedrigung von weniger als < 5% in der Schmelzviskosität.
[0019] In der DD 104 089 wird beschrieben, dass die Zugabe von Siliconharzen (Methyl-Phenyl-Polysiloxane) mit Molmassen < 4000 g/mol zu einer Erhöhung der Schmelzviskosität führt, was das störungsfreie Verspinnen von niedermolekularem Polyester erlauben soll und dadurch die Herstellung pillarmer Polyesterfasern auf einem DST-Niveau von ca. 900 ermöglicht. In der DD 104 089 werden Silikonharze mit mehreren veresterungsfähigen OH-Gruppen in der Polykondensation zugesetzt, was zur Ausbildung von verzweigten Strukturen und damit zu einer Erhöhung des Gewichtsmittels des Molekulargewichts der Makromoleküle führt. Der in DD 104 089 beschriebene Effekt der Reduktion der Pilling-Neigung ist somit auf die bereits oben beschriebenen Effekte bei der Einführung verzweigter Modifikationsmittel zurückzuführen.

[0020] Polysiloxane ohne veresterungsfähige OH-Gruppen weisen den erheblichen Nachteil auf, dass sie als rein inerte Zusatzstoffe im Laufe der Weiterverarbeitung an die Faser Oberfläche migrieren können und sich beispielsweise beim Färbeprozess störend auswirken. Zudem kann ein Auswaschen des Additivs und damit ein Verlust des Antipilling-Effekts nicht verhindert werden. Verzweigungen durch die Verwendung polyfunktioneller Siliconöle (d.h. mit mehr als 2 veresterungsfähigen OH-Gruppen) wirken sich nachteilig aus, da Verzweiger, wie oben beschrieben, zu Problemen bezüglich der Spinnbarkeit und der Spinnsauberkeit führen.

[0021] Ein weiteres allgemein bekanntes Additiv für Polyester ist Siliciumdioxid, das jedoch noch nicht als Mittel zur Reduktion der Pillingneigung ohne weitere Maßnahmen beschrieben wurde. Synthetisches SiO₂-Pulver wird in der Praxis gewöhnlich zur Thixotropierung, als Dispergiermittel, Verdickungsmittel (Erhöhung der Schmelzviskosität) und Antiblockmittel (bei Folien) eingesetzt.

[0022] Gemäß der DE-A-29 09 188 können Siliciumdioxid- bzw. kolloidale Kieselsäure-Teilchen mit einem Durchmesser von 1 bis 100 nm in Polyester eingearbeitet werden, um auch Unebenheiten der gesponnenen Polyesterfaser zu beheben.

[0023] Gemäß der JP-A-55 112-313 kann Siliciumdioxid (Silica; Teilchengröße ≤80 nm) in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden, wodurch die Pillingneigung von speziellen Co-Polyesterfasern, in denen 0.1-10% der Esterbindungen Phosphorsäureester sind, reduziert wird. Bei diesem speziellen Verfahren ist jedoch eine Nachbehandlung der Polyesterfaser mit heissem Wasser, Dampf und/oder einem Lösungsmittel erforderlich.

[0024] In den Patenten DE 1 237 727 und DD 104 089 wird die Verwendung von kolloidalem Siliciumdioxid in Form einer Suspension als Zusatz in der Polykondensation beschrieben. Bei völligem Ausschluss von Feuchtigkeit bis zu dem Verspinnen ist als Resultat eine Schmelzviskositätssteigerung beschrieben. Auch hier ist analog zu den oben beschriebenen Verfahren der chemischen Modifizierung mit dem Einbau hydrolytisch spaltbarer SiO-Bindungen im Polyester eine Nachbehandlung der Polyesterfaser mit heissem Wasser, Dampf und/oder einem Lösungsmittel gemäß Beschreibung notwendig.

[0025] In keinem bislang beschriebenen Verfahren wird SiO₂-Pulver ohne Ausschluss von Feuchtigkeit direkt der Polyester-Schmelze oder alternativ dem Polyester-Granulat zugesetzt, um dadurch pillarme Polyesterfasern zu erhalten. Die Verwendung von SiO₂-Pulver in reiner Form zur Modifizierung von Standard-Polyester mit dem Ziel der Herabsetzung der Pilling-Neigung wird erstmals in der vorliegenden Erfindung beschrieben. Der in DE-A-4041042 beschriebene Einsatz von SiO₂ des Typs Aerosil® diente ausschließlich dem Zweck der Erhöhung der Spinnbarkeit beim POY-Spinnen.

[0026] Aufgabe der Erfindung ist, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von pillarmen bzw. pillfreien Polyesterfasern zu finden, wobei insbesondere handelsübliche Standard-Polyester, besonders solche auf der Basis von Terephthalsäure und Ethylenglykol, durch Zusatz geringer Mengen von geeigneten Additiven während des Spinnprozesses in vorteilhafter Weise so zu modifizieren sind, daß die daraus ersponnenen Polyesterfasern weitestgehend pillfrei sind. Der Herstellungsprozess der Faser soll dabei nur unwesentlich vom üblichen Verfahren abweichen, d.h. solche Fasern sollen problemlos mit der üblicherweise vorhandenen Maschinenausstattung eines Faserherstellers produziert werden können.

[0027] Die Aufgabe wird erfindungsgemäss gelöst durch Bereitstellung pillingresistenter oder pillarmer Polyesterfasern, insbesondere Fasern hochpillarmen Typs (mit stark verminderter Pilling-Neigung) gemäß Patentanspruch 1 sowie deren Herstellung gemäß Patentanspruch 14. Die erfindungsgemässen Polyesterfasern mit verminderter Pilling-Neigung weisen die in Patentanspruch 1 definierte Zusammensetzung auf. Wesentlich dabei ist, daß durch den Einsatz von drei Modifikatoren in Kombination in unerwartet deutlicher Weise die Resistenz gegen Pilling verbessert werden kann.

[0028] Die drei erfindungsgemäss mit dem Standard-Polyester zusammen einzusetzenden Additive sind:

1. ein Diol, aus der Gruppe Ethylenglykol, Diethylenglykol und Triethylenglykol,
2. Siliconöl, und
3. Siliciumdioxid- oder Kieselsäure-Pulver.

[0029] Als Vergleichsmaßstab für eine Antipillingfaser ist die Faser Trevira®350 anzusehen. Das Qualitätsniveau der Faser Trevira®350 bezüglich der Resistenz gegen Pilling, welches bei DST-Werten von unter 700 liegt, konnte erstmals in vorteilhafter und wirtschaftlicher Weise allein durch den Zusatz von Additiven zu Standard-Polyester erreicht werden. Dies deutet auf unterschiedliche Wirkungsmechanismen der Additive Siliconöl und SiO₂ hin, die daher einen synergistischen Effekt erzielen. Auf diese Weise wurde erfindungsgemäß sowohl bei einem Titer von 2,4 dtex als auch mit dem feineren Titer 1,7 dtex ein hochpillarmes DST-Niveau erreicht, wie die Tabelle 1 zeigt (Beispiele 16 und 18 aus der später folgenden Tabelle 5):

Tabelle 1

Faserfeinheit (Titer)	2,35 dtex	1,69 dtex
Festigkeit	2,92 cN/dtex	2,90 cN/dtex
Dehnung	52%	48%
DST	618	696

[0030] Durch umfangreiche Spinnversuche konnte gezeigt werden, daß der Zusatz der oben genannten Additive 1. bis 3. zu handelsüblichem Standard-Polyester weder für sich allein, noch bei einer Kombination von 1. mit 2. oder 1. mit 3. zu hochpillarmen Polyesterfasern mit DST < 700 führt. Bei diesen im Stand der Technik nicht vorbeschriebenen Additiv-Kombinationen kann mit ökonomisch und von der Spinnbarkeit her vertretbaren Additiv-Mengen nur eine Verminderung der Pillingneigung der Polyester-Fasern bis auf ein DST-Niveau von etwa 1000 erreicht werden.

[0031] Mit Ethylenglykol als alleinigem Additiv ist eine Verbesserung der Pilling-Resistenz bis auf DST-Werte von maximal 1200 möglich, wobei man die Grenze der Spinnbarkeit erreicht. Der DST-Wert hängt von der eingebrachten Ethylenglykol (EG)-Menge annähernd linear ab (Fig. 1).

[0032] Es sind eine Reihe von Siliconölen bekannt, die vor allem als Gleit- und Schmiermittel Einsatz finden. Übliche Siliconöle sind z.B. Polydialkylsiloxane, Polydiarylsiloxane und Polyalkylarylsiloxane. In der vorliegenden Erfindung wird von diesen Siliconölen bevorzugt Polydimethylsiloxan verwendet, z.B. Baysilon®M1000. Bevorzugt sind weiter Siliconöle mit endständigen veresterungsfähigen Hydroxylgruppen, darunter besonders bevorzugt Polydimethylsiloxane mit endständigen veresterungsfähigen OH-Gruppen.

[0033] In der vorliegenden Erfindung wird, um Vernetzungen auszuschliessen, als bevorzugte Variante Siliconöl, bevorzugt Polydimethylsiloxan, mit zwei veresterungsfähigen OH-Gruppen, besonders bevorzugt mit zwei endständigen OH-Gruppen eingesetzt. Ein Siliconöl dieses Typs ist Struktol®Polydis3999, ein dihydroxyterminiertes Polydimethylsiloxan von Schill & Seilacher, Hamburg. Die in Fig. 2 gezeigten Beispiele legen den gesteigerten Effekt dieses Siliconöls auf die Pillingresistenz der Polyesterfaser im Vergleich zur Verwendung eines Polydimethylsiloxans ohne OH-Gruppen dar. Durch den Zusatz des Siliconöls des Typs Struktol® wurde zudem gegenüber anderen Siliconölsorten eine Verbesserung der Spinnbarkeit und der Spinnsauberkeit erreicht. Weiterhin wurde festgestellt, dass bei der Verwendung von Siliconölen allein oder zusammen mit Glykol als Zusatz zu dem Polyester die Wirkung auf die Pilling-Neigung und den DST-Wert mit zunehmender Siliconöl-Menge drastisch abnimmt (Fig. 2).

[0034] Mit Siliconöl des erfindungsgemäss besonders bevorzugten Typs, z.B. Struktol®, können bei gleichzeitigem Abbau des Polyesters mit Ethylenglykol Drahtscheuertouren (DST-Werte) im Bereich von 1000 erreicht werden (vgl. Fig. 2). Dieses nur durch grosse Additiv-Mengen erreichbare Niveau genügt noch nicht den Anforderungen einer hochpillarmen Faser. Selbst bei den höchsten in Fig. 2 realisierten Zugabe-Mengen von Struktol® zusammen mit 0,1 Gew.-% Ethylenglykol erzielt man DST-Werte von nicht unter ca. 900.

[0035] Analog zu der Korrelation zwischen dem DST-Wert und der zugesetzten Menge Siliconöl wurde auch bei der Verwendung von SiO₂ als Zusatz beobachtet, daß die Wirkung auf die DST-Werte mit zunehmender eingesetzter Menge deutlich abflacht und sich durch höhere Konzentrationen nicht weiter verstärken lässt. Selbst mit Ethylenglykol zusammen erreicht man mit der höchsten in Fig. 3 realisierten SiO₂-Menge ein Niveau der DST-Werte nicht unter ca. 1000. Dieses nur durch grosse SiO₂-Mengen erreichbare Niveau genügt noch nicht den Anforderungen einer hochpillarmen Faser. Die Verwendung grosser Mengen an SiO₂ weist den Nachteil auf, dass es schwer ist, grosse Mengen in der nötigen feinverteilten Form in den Polyester einzuarbeiten. Dies kann zu einem erhöhten Druckaufbau an der Spinnöse und damit zu niedrigen Düsenstandzeiten bzw. zu Problemen mit Spinnösenverstopfungen führen. Es ist daher erfindungsgemäss bevorzugt, die SiO₂-Menge unter 1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich zwischen 0,05 und 0,3 Gew.-%, zu halten, und für eine sehr gute Einarbeitung des SiO₂-Pulvers in den Polyester durch entsprechende Mischelemente zu sorgen.

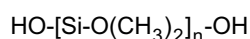
[0036] Es konnte also festgestellt werden, daß die Korrelation des DST-Werts mit dem SiO₂-Gehalt bzw. dem Siliconölgehalt bei jeweils alleiniger Dosierung zum Polyester und auch bei gleichzeitiger Zugabe von Glykol nicht linear ist. Bei den Additivkombinationen EG und SiO₂ sowie EG und Siliconöl wurde jeweils der gleiche prinzipielle Zusammenhang zwischen der eingesetzten Menge und der Auswirkung auf den DST-Wert beobachtet. Ab einem bestimmten Gehalt der Additive in der Faser ist ihre Wirkung auf den DST-Wert bei weiterer Erhöhung sehr gering (Fig. 2 und 3). Das Erreichen eines DST-Niveaus mit Werten unter 1000 ist nur mit großen Mengen an SiO₂ (und EG) bzw. Siliconöl (und EG) möglich, was im ersten Fall zu einer Verschlechterung der Spinneneigenschaften und der Weiterverarbeitung sowie in beiden Fällen zu einer unverhältnismäßigen Verteuerung des Produktes führen würde.

[0037] Die oben genannte Aufgabe wird weiterhin durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung dieser Polyesterfasern mit verminderter Pillingneigung gemäß Patentanspruch 14 gelöst. Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren, bei dem der zur Herstellung von normalen textilen Fasern gewöhnlich verwendete Homo- oder Copolyester durch geeignetes Einführen von Modifikatoren in die Polyesterschmelze oder geeignetes Aufbringen der Additive auf das trockene Granulat vor dem Aufschmelzen in einem Extruder, so modifiziert wird, daß eine pillarme bzw. pillfreie Polyesterfaser resultiert. Für ein solches Verfahren wurde auch der Begriff "Late Addition Technology" eingeführt (vgl. US-A-5,858,529).

[0038] Zum 1. Additiv: Die erfindungsgemäßen Polyesterfasern weisen typischerweise eine relative Viskosität von 1,37 bis 1,58, bevorzugt von 1,40 bis 1,55, besonders bevorzugt von 1,42 bis 1,48 (1%ig in m-Kresol) auf. Aus Gründen der besseren Spinnperformance geht man erfindungsgemäß von höher molekularem Polyester, beispielsweise mit einer relativen Viskosität RV = 1,65, aus, der durch Zugabe eines Diols wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol, auf die gewünschte relative Viskosität der Faser abgebaut wird. Dabei wird eine entsprechende, für den jeweiligen Abbau des Polyesters benötigte Menge des aliphatischen oder alicyclischen Diols eingesetzt. Bei Ethylenglykol liegen die eingesetzten Mengen je nach Ausgangsviskosität des Polyesters gewöhnlich im Bereich zwischen 0,03 und 0,28 Gew.-%. Das Diol wird beim Einsatz von Granulat in der Extrudereinzugszone bzw. beim Direktspinnen in die Schmelzeleitung zudosiert. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Diol Ethylenglykol (EG) verwendet.

[0039] Erfindungsgemäß werden dem Polyester zusätzlich zu dem eingesetzten Diol folgende, als 2. und 3. Additiv genannte Komponenten zudosiert:

[0040] Zum 2. Additiv: Zugabe von 0,003 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.%, eines Siliconöls bezogen auf die Masse des eingesetzten Polyesters. Ein handelsübliches Siliconöl ohne veresterungsfähige OH-Gruppen ist z.B. Baysilon® M 1000 der Firma Bayer mit einer dynamischen Viskosität von 1400 mPa s bei 20°C. Um Siliconöle in der Praxis zur Herabsetzung der Pillingneigung bei Polyesterfasern besonders vorteilhaft einsetzen zu können, wird, wie oben beschrieben, in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Siliconöl mit zwei endständigen veresterungsfähigen OH-Gruppen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein dihydroxy-terminiertes Polydimethylsiloxan mit endständigen OH-Gruppen mit der Formel:



mit n = 8- 60, besonders bevorzugt mit n = 40.

(n = Mittelwert der sich wiederholenden Monomereinheiten)

[0041] Der durch den Zusatz eines solchen Siliconöls bedingte Polymerabbau ist vernachlässigbar gering. Durch die Veresterung zumindest eines Teils der veresterungsfähigen Hydroxylgruppen mit der Polymermatrix wird erreicht, daß diese im Vergleich zu rein inerten Polysiloxanen im Lauf der Weiterverarbeitung nicht an die Oberfläche migrieren und sich nicht störend, beispielsweise auf die Anfärbung der Fasern, auswirken. Auch die Gefahr des Auswaschens der Additive wird auf diese Weise ausgeschlossen.

[0042] Ein Beispiel für ein besonders bevorzugtes handelsübliches Siliconöl mit endständigen veresterungsfähigen OH-Gruppen ist Struktol® Polydis 3999, der Firma Schill & Seilacher, D-Hamburg, mit einem Polymerisationsgrad n = 40 und einer dynamischen Viskosität von 82 mPas bei 20°C. Überraschenderweise konnte durch Zusatz dieses Siliconöls auch die Spinnperformance, d.h. die Spinnsicherheit sowie die Spinnsauberkeit deutlich verbessert werden (im Vergleich zu den Spinnversuchen ohne den Einsatz von Struktol®). Dies deutet darauf hin, daß dieses Siliconöl eine herausragend gute Wirkung als inneres Gleitmittel ausübt. Der hohe Spinnverzug, d.h. das Verhältnis zwischen der Abzugsgalettengeschwindigkeit und der Austrittsgeschwindigkeit aus der Düsenbohrung, führt mit grosser Wahrscheinlichkeit zu einer besonders vorteilhaften fibrillenartigen Anordnung des niedermolekularen Siliconöltyps Struktol® innerhalb der Faser, wodurch ein Aufspalten der Einzel-Fibrillen der Fasern besonders gefördert wird, was zu der besonders ausgeprägten Verbesserung der Resistenz gegen Pilling führt.

[0043] Zum 3. Additiv: Zugabe von 0,003 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,3 Gew.%, feindispersen SiO₂-Pulver, mit Primärteilchengrößen von < 30 µm. Es handelt sich um synthetische, poröse SiO₂-Pulver, die entweder über pyrolytische Verfahren (Flammenhydrolyse, Lichtbogen, Plasma) oder über Nassverfahren (Fällungskieselsäuren, Kiesel-

gele) hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist pyrogenes Siliciumdioxid mit einer Primärteilchengröße von < 100 nm.

[0044] Ein besonders bevorzugtes handelsübliches Produkt ist z.B. Aerosil®200, oder Aerosil® 300, oder Aerosil®130 der Firma Degussa, Frankfurt, das über Flammenhydrolyse hergestellt wird. Ein weiteres Handelsprodukt ist z.B. Syloid® der Firma Grace, eine mikronisierte synthetische Kieselsäure (durchschnittliche Primärteilchengröße 3-4 µm). Die Wirkungsweise des SiO₂ ist in der vorliegenden Erfindung nicht, wie bisher beschrieben und eingesetzt, eine Erhöhung der Schmelzeviskosität, sondern wahrscheinlich die Ausbildung von Sollbruchstellen innerhalb der Faser, die bei einer Zug- und Torsionsbeanspruchung zum Bruch führen.

[0045] Alternativ kann auch ein Masterbatch mit 1 - 20 Gew.-% SiO₂, bevorzugt 5-15 Gew.-%, eingesetzt werden. Dabei werden in vorteilhafter Weise der Masterbatch und die Additive mit geeigneten Vorrichtungen in den Extruder oder in die Polyesterschmelze dosiert, bzw. dem Granulat bereits vorab zugefügt.

[0046] Die Beimischung des SiO₂-Pulvers zum PET kann beispielsweise über das sogenannte "Melt Conditioning"-Verfahren zur kontinuierlichen Modifizierung von Polyesterschmelzen erfolgen (DE 40 39 857 C2). Gemäß dem "Melt Conditioning"-Verfahren wird ein Teil der Schmelze, die direkt aus der Polykondensation oder von einer Aufschmelzung kommen kann, aus dem Hauptschmelzestrom abgezweigt. Dieser Teilstrom wird in einem Seitenstromextruder eingespeist und dort mit dem SiO₂-Additiv beaufschlagt und anschließend dispergiert. Das dispergierte und gemischte Schmelzekonzentrat wird danach in die Hauptschmelzeleitung geführt und dort über einen statischen Mischer auf die Endkonzentration verdünnt. Siliconöl und Ethylenglykol werden flüssig zudosiert. Die zwei flüssigen Additive können in die Hauptschmelzeleitung vor dem statischen Mischer dosiert werden.

[0047] Weiterhin ist es auch möglich, falls man direkt von Standard PET-Granulat ausgeht und dieses in einem Spinnextruder aufschmilzt, das SiO₂-Pulver sowie das Siliconöl und Ethylenglykol direkt zum PET-Granulat in den Spinnextruder einzudosieren, dort die Additive mit dem Polyethylenterephthalat zu mischen und anschließend die Mischung zu verspinnen.

[0048] Wie bereits oben ausgeführt wurde, kann das Additiv bzw. die erfindungsgemäße Additiv-Kombination sowohl als reine Substanz bzw. Substanzmischung, als auch in Masterbatchform zugegeben werden. Zusätzlich können aber auch weitere Zusatzstoffe und Additive eingearbeitet und mitversponnen werden. Das Polyethylenterephthalat selbst kann auch bereits übliche Zusatzstoffe wie Mattierungsmittel (Titandioxid), Stabilisatoren, Katalysatoren etc. enthalten. In der vorliegenden Anmeldung versteht man unter "Polyethylenterephthalat" (PET) oder "Polyester" Polyester, die mindestens 90 Mol-% Polyethylenterephthalat-Einheiten und maximal 10 Mol-% Einheiten enthalten, die von einem anderen Diol als Ethylenglykol, wie zum Beispiel Diethylenglykol, Tetramethylenglykol oder einer anderen Dicarbonsäure als Terephthalsäure, beispielsweise Isophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Dibenzoesäure abgeleitet sind.

[0049] Man kann Polyethylenterephthalat gegebenenfalls zusätzlich mit geringen Mengen der bereits oben angesprochenen Verzweiger, wie beispielsweise Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Glycerin, Trimesinsäure, Trimelithsäure oder Pyromelithsäure, modifizieren. Der Ausgangspolyester kann aber auch bekannte Zusätze enthalten, um die Fähigkeit der Färbung zu modifizieren, wie z.B. Natrium-3,5-dicarboxybenzolsulfonat.

[0050] Das erfindungsgemäße Verfahren hat weiterhin den großen Vorteil, daß die Polykondensationsanlage immer mit den gleichen Standardeinstellungen betrieben werden kann. Es kann textiles Standardgranulat nach dem Direktveresterungsverfahren oder dem Umesterungsverfahren verwendet werden. Die für die spezielle Anforderung notwendigen Additive werden erst nach der Polykondensation, vor dem Verspinnen, zugegeben, was eine hohe Flexibilität und Wirtschaftlichkeit ermöglicht. Erfindungsgemäss wurden daher solche Additive gefunden, welche zum erwünschten Effekt führen, innert kurzer Verweilzeit in die hochviskose Polyesterschmelze eingearbeitet werden können, keine Polykondensationsbedingungen (Vakuum zur Entfernung niedermolekularer Spaltprodukte) erfordern und die Spinnbarkeit nicht beeinträchtigen. Die Additive sind zudem stabil und werden nicht ausgewaschen.

[0051] Die erfindungsgemäßen Fasern bzw. das erfindungsgemäße Verfahren sollen nun durch die folgenden Beispiele und Figuren näher erläutert werden. Verwendet wurden übliche, dem Fachmann bekannte Spinnmaschinen und Streckverfahren für die Stapelfaserherstellung wie sie z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol.

[0052] A10, Fibers, 3. General Production Technology, Seiten 550 bis 561 beschrieben sind.

[0053] Es zeigen:

Figur 1 die für die verschiedenen Beispiele gemessenen DST-Werte in Abhängigkeit von der Ethylenglykolzugabe; der DST-Wert wurde an Polyesterfasern mit einem Titer von 2,4 dtex gemessen;

Figur 2 die Abhängigkeit des DST-Wertes von der Zugabe des Siliconöls (Struktol® bzw. Baysilon®). Weiterhin ist in Figur 2 die Korrelation der DST-Werte mit der eingebrachten Struktol®-Menge bei gleichzeitiger Zugabe von 0,10 Gew.-% Ethylenglykol dargestellt;

Figur 3 die für die verschiedenen Beispiele gemessenen DST-Werte der Fasern mit einem Titer von 2,4 dtex in

EP 1 094 137 B1

Abhängigkeit vom SiO₂-Gehalt bei gleichzeitiger Zugabe von 0,10 bzw. 0,14 Gew.-% Ethylenglykol;

Figur 4 die für die verschiedenen Beispiele gemessenen DST-Werte für einen Fasertiter von 2,4 dtex in Abhängigkeit von Ethylenglykol-Zugabe, SiO₂- und Siliconölgehalt, wobei die im DST-Bereich zwischen 500 und 700 eingetragenen Messpunkte dem besonders bevorzugten Erfindungsbereich entsprechen.

Beispiele 1 bis 20

Eingesetzte Substanzen:

[0054]

Polyethylenterephthalat (PET): Standard PET in Textilqualität mit rel. Viskosität 1,65 (gemessen 1 % in m-Kresol bei 20°C) mit 0,3 % TiO₂

Siliconöl: Dihydroxyterminiertes Polydimethylsiloxan mit n = 40 (Handelsname Struktol® Polydis 3999 der Firma Schill und Seilacher, Hamburg) Polydimethylsiloxan ohne endständige OH-Gruppen: Handelsname Baysilon® M 1000 der Firma Bayer, Leverkusen

Diol: Ethylenglykol (EG)

SiO₂: Siliciumdioxid, (Aerosil® 200 der Firma Degussa)

DST-Wert-Bestimmung: Die DST-Wert-Bestimmung erfolgte gemäß US-A-5,858,529, Sp. 3, Z. 54-65.

Versuchsdurchführung:

[0055] Auf einer Schmelzspinnmaschine wurde mit 0,3 % TiO₂ mattiertes Standard-PET Granulat mit einer relativen Viskosität von 1,65 (1 %-ig in m-Kresol/20 °C) aufgeschmolzen und gemäß Tabelle 2 mit den angegebenen Additiven gemischt. Aus einer Düsenplatte mit 845 Bohrungen und 0,35 mm Lochdurchmesser wurden bei einer Schmelzetemperatur von 258°C Fäden mit einem Durchsatz von 599 g/min ausgepresst, mittels Zentralanblasung abgekühlt, mit 891 m/min abgezogen und in eine Kanne abgelegt. Die ersponnenen Kabel wurden anschliessend auf einer Faserstrasse etwa 3,2-fach verstreckt, gekräuselt, thermofixiert und zu Stapelfasern geschnitten.

[0056] Die flüssigen Komponenten (Siliconöl und EG) wurden direkt in den Granulateinlauf des Spinnextruders dosiert. Das SiO₂-Pulver wurde über ein Dosiergerät (der Firma Koch Maschinentechnik GmbH, D-Ispringen/Pforzheim) mit dem Granulat gemischt. Bei den meisten Varianten wurde das SiO₂ als Masterbatch (10 Gew.-% SiO₂ in Polyesterträgermaterial) eingesetzt.

Tabelle 2

Beispiele	Titer [dtex]*	EG**	Siliconöl	SiO ₂ -Endkonzentration im PET
1	2,40	0,14%		
2	2,40	0,14%	0,40% Struktol®	
3	2,40	0,14%		0,50 % SiO ₂
4	2,40	0,14%	0,40% Struktol®	0,50 % SiO ₂
5	2,40	0,14%	0,40% Struktol®	0,20 % SiO ₂
6	2,40			
7	2,40		0,40% Struktol®	
8	2,40		0,90% Struktol®	

* Endtiter

** EG = Ethylenglykol

EP 1 094 137 B1

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Beispiele	Titer [dtex]*	EG**	Siliconöl	SiO ₂ -Endkonzentration im PET
9	2,40	0,10%		
10	2,40	0,10%	0,40% Struktol®	
11	2,40	0,10%	0,90% Struktol®	
12	2,40	0,10%		0,20% SiO ₂
13	2,40	0,10%		0,50 % SiO ₂
14	2,40	0,14%	0,40% Struktol®	0,50 % SiO ₂
15	2,40	0,16%	0,40% Struktol®	0,50 % SiO ₂
16	2,40	0,16%	0,40% Struktol®	0,20 % SiO ₂
17	2,40	0,14%		0,20 % SiO ₂
18	1,67	0,16%	0,40% Struktol®	0,20 % SiO ₂
19	2,40		0,60% Baysilon®	
20	2,40		0,40% Baysilon®	

* Endtiter

** EG = Ethylenglykol

[0057] Das Hauptziel der Untersuchungen bestand darin, das Qualitätsniveau der Trevira-Faser Trevira®350 bezüglich Pillingresistenz zu erreichen. Die Eigenschaften dieser Faser sind in der Tabelle 3 dargestellt und dienen als Vergleichsmaßstab zu den mit den gleichen Methoden gemessenen, erfindungsgemäßen Fasern.

Tabelle 3

Vergleichswerte der Faser Trevira ® 350 (gemessen gemäß Methode wie Tab. 1)		
	TREVIRA ® 350	TREVIRA ® 350
Titer [dtex]	2,36	1,64
Festigkeit [cN/dtex]	2,69	2,64
Dehnung [%]	50,84	28,46
DST	545	655

[0058] Bei den Versuchen der vorliegenden Erfindung wurden folgende Viskositätswerte für die extrudierten Fäden unter der Spindüse gemessen:

Tabelle 4

Viskositäten (relative Viskosität) der Beispiele 1 bis 20	
Beispiel	RV, 1%in m-Kresol gemessen
1	1,471
2	1,458
3	1,456
4	1,446
5	1,445
6	1,650
7	1,641
8	1,630
9	1,500

EP 1 094 137 B1

Tabelle 4 (fortgesetzt)

Viskositäten (relative Viskosität) der Beispiele 1 bis 20	
Beispiel	RV, 1%in m-Kresol gemessen
10	1,497
11	1,493
12	1,490
13	1,479
14	1,440
15	1,436
16	1,432
17	1,467
18	1,427
19	1,638
20	1,631

[0059] Beispiel 6 stellt eine Nullvariante ohne jegliche Additivzugabe dar.

Tabelle 5:

Textile Daten der fertigen Fasern				
Beispiel	Titer [dtex]	Festigkeit [cN/dtex]	Dehnung %	DST*
1	2,34	3,38	48,37	1382
2	2,31	3,36	48,66	932
3	2,43	2,93	53,45	997
4	2,30	3,00	49,25	673
5	2,40	3,07	54,27	715
6	2,42	4,02	48,79	3008
7	2,41	3,98	54,50	1451
8	2,41	4,00	52,27	1304
9	2,44	3,61	52,86	1649
10	2,31	3,68	53,01	990
11	2,47	3,60	51,33	905
12	2,35	3,36	52,15	1208
13	2,37	3,21	54,97	1140
14	2,31	2,90	53,01	622
15	2,47	2,69	55,33	511
16	2,35	2,92	52,15	618
17	2,43	3,09	54,72	1045
18	1,69	2,90	47,97	696
19	2,37	3,90	52,10	2170
20	2,41	3,95	51,89	2273

*DST = Drahtscheuertourenwert

[0060] Festzustellen ist, daß im Vergleich zur Trevirafaser die Beispiele 14 bis 16 für den 2,4-dtex-Typ und das Beispiel 18 für den 1,7-dtex-Typ alle Anforderungen erfüllen (wie schon in Tabelle 1 dargestellt).

Patentansprüche

1. Polyesterfasern mit verminderter Pillingneigung, enthaltend

(1) einen Polyester als fadenbildendes Polymer, das aus mindestens 90 Mol.-% Polyethylterephthalat-Einheiten besteht, sowie

(2) ein Diol aus der Gruppe Ethylenglykol, Diethylenglykol und Triethylenglykol in einer Menge, die den Polyester auf eine relative Viskosität im Bereich von 1,37 - 1,58 (gemessen 1%-ig in m-Kresol) abgebaut hat, und

(3) 0,003 bis 1,0 Gew.-% in dem Polyestermaterial fein verteilte Siliciumdioxid- oder Kieselsäure-Teilchen, bezogen auf das fadenbildende Polymere, und

(4) 0,003 bis 2,0 Gew.-% Siliconöl, bezogen auf das fadenbildende Polymere, wobei im Fall von im Siliconöl vorhandenen reaktiven Gruppen diese mindestens teilweise chemisch an die Polyester-Makromoleküle gebunden sind, und

(5) wahlweise weitere übliche, bekannte verarbeitungs- oder verwendungsspezifische Additive,

wobei die Polyesterfasern eine relative Viskosität von 1,37 bis 1,58, gemessen 1%-ig in m-Kresol, aufweisen.

2. Polyesterfasern gemäß Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Siliciumdioxid ein feinteiliges, poröses Siliciumdioxid-Pulver ist.

3. Polyesterfasern gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Siliciumdioxid Primärteilchengrößen von < 30 µm, vorzugsweise < 100 nm aufweist.

4. Polyesterfasern nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Siliciumdioxid in der Form eines Masterbatches auf Polyesterbasis mit 1 bis 20 Gew.-% SiO₂, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% SiO₂, verwendet wird.

5. Polyesterfasern gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Siliconöl ein Polydialkylsiloxan, Polydiarylsiloxan oder Polyalkarylsiloxan, vorzugsweise Polydimethylsiloxan ist.

6. Polyesterfasern gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Siliconöl verwendet wird, welches reaktive Hydroxylgruppen, vorzugsweise zwei endständige reaktive Hydroxylgruppen pro Molekül aufweist.

7. Polyesterfasern gemäß Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Siliconöl um ein Polydimethylsiloxan mit zwei endständigen Hydroxylgruppen handelt.

8. Polyesterfasern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Drahtscheuertouren-Werte von unter 700 aufweisen.

9. Polyesterfasern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Drahtscheuertouren-Werte von etwa 600 aufweisen.

10. Polyesterfasern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als fadenbildendes Polymer Polyethylterephthalat eingesetzt wird.

11. Polyesterfasern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Siliciumdioxid- bzw. Kieselsäureteilchen, bezogen auf das fadenbildende Polymere, in Mengen von 0,05 bis 0,3 Gew.-% eingesetzt werden und daß das Siliconöl in Mengen von 0,05 bis 0,5 Gew.-% eingesetzt wird.

12. Polyesterfasern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyester-

fasern eine relative Viskosität von 1,40 bis 1,55 gemessen 1%-ig in m-Kresol, aufweisen.

13. Polyesterfasern gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine relative Viskosität von 1,42 bis 1,48, gemessen 1%-ig in m-Kresol, aufweisen.

14. Verfahren zur Herstellung von Polyesterfasern gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Kombination der Additive (2), (3) und (4) dem Polyestergranulat vor dem Aufschmelzen bzw. in der Schmelze vor dem Verspinnen zudosiert und darin vermischt bzw. dispergiert und anschließend die Schmelzemischung verspinnt.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** man zur kontinuierlichen Modifizierung der Polyesterschmelze einen Teil der Schmelze aus dem Hauptschmelzstrom abzweigt, diesen Teilstrom in einen Seitenstrom einspeist, dort mit dem Siliciumdioxid oder Kieselsäurepulver beaufschlagt und dieses darin dispergiert, das dispergierte und gemischte Schmelzekonzentrat aus dem Seitenstrom zurück in die Hauptschmelzeleitung führt und dort über einen statischen Mischer auf die Endkonzentration verdünnt, das Diol und das Siliconöl flüssig vor dem statischen Mischer dosiert werden, und man anschließend die Schmelzemischung verspinnt.

16. Polyesterfaser gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man von einem Polyester mit relativer Viskosität von > 1,55 ausgeht, der durch Zugabe eines aliphatischen oder alicyclischen Diols auf die gewünschte Zielviskosität (relative Viskosität, gemessen 1%-ig in m-Kresol) im Bereich von 1,40 bis 1,55, bevorzugt auf 1,42 bis 1,48, abgebaut wird.

Claims

1. Polyester fibers having a reduced tendency to pilling, comprising

(1) a polyester as filament-forming polymer consisting of at least 90 mol-% of polyethylene terephthalate units, and

(2) a diol from the group of ethylene glycol, diethylene glycol and triethylene glycol in a quantity having degraded the polyester to a relative viscosity in the range of 1.37 - 1.58 (measured by 1 % in m-cresol), and

(3) 0.003 to 1.0 % by weight of silicon dioxide particles or silica particles finely distributed in the polyester material, relative to the filament-forming polymer, and

(4) 0.003 to 2.0 % by weight of silicone oil, relative to the filament-forming polymer, wherein in the case of reactive groups present in the silicone oil said groups are at least partially chemically bonded to the polyester macromolecules, and

(5) optionally additional common, known processing- or use-specific additives,

wherein the polyester fibers have a relative viscosity of 1.37 to 1.58 measured by 1 % in m-cresol.

2. Polyester fibers according to patent claim 1, **characterized in that** the silicon dioxide is a finely dispersed porous silicon dioxide powder.

3. Polyester fibers according to patent claim 1, **characterized in that** the silicon dioxide has primary particle sizes of < 30 µm, preferably < 100 nm.

4. Polyester fibers according to one of the preceding claims, **characterized in that** the silicon dioxide is used in the form of a masterbatch on polyester basis with 1 to 20 % by weight of SiO₂, preferably 5 to 15 % by weight SiO₂.

5. Polyester fibers according to claim 1, **characterized in that** the silicone oil is a polydialkyl siloxane, polydiaryl siloxane or polyalkylaryl siloxane, preferably polydimethyl siloxane.

6. Polyester fibers according to claim 5, **characterized in that** a silicone oil having reactive hydroxyl groups, preferably two terminal reactive hydroxyl groups per molecule, is used.

7. Polyester fibers according to claims 5 or 6, **characterized in that** the silicone oil is a polydimethyl siloxane having two terminal hydroxyl groups.
8. Polyester fibers according to one of the preceding claims, **characterized in that** they have wire abrasion stroke cycles values of less than 700.
9. Polyester fibers according to one of the preceding claims, **characterized in that** they have wire abrasion stroke cycles values of less than 600.
10. Polyester fibers according to one of the preceding claims, **characterized in that** polyethylene terephthalate is used as filament-forming polymer.
11. Polyester fibers according to one of the preceding claims, **characterized in that** the silicon dioxide particles or the silica particles, respectively, are used in quantities of 0.05 to 0.3 % by weight relative to the filament-forming polymer, and that the silicone oil is used in quantities of 0.05 to 0.5 % by weight.
12. Polyester fibers according to one of the preceding claims, **characterized in that** the polyester fibers have a relative viscosity of 1.40 to 1.55 measured by 1 % in m-cresol.
13. Polyester fibers according to claim 12, **characterized in that** they have a relative viscosity of 1.42 to 1.48 measured by 1 % in m-cresol.
14. Method of producing polyester fibers according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the combination of additives (2), (3) and (4) is dosed into the polyester granulate prior to the melting or, respectively, into the melt prior to the spinning and is mixed or dispersed, respectively, therein and the melt mixture is subsequently subjected to spinning.
15. Method according to claim 14, **characterized in that**, for the continuous modification of the polyester melt, a part of the melt is taken from the main melt stream, said partial stream is fed into a side stream extruder, supplied with the silicon dioxide or silica powder and dispersed therein, the dispersed and mixed melt concentrate is passed back into the main melt line and is diluted to form the final concentration by means of a static mixer, the diol and the silicone oil are dosed before the static mixer in a liquid state and the melt mixture is subsequently subjected to spinning.
16. Polyester fiber according to claim 1, **characterized in that** a polyester having a relative viscosity of > 1.55 is taken as a basis, which is degraded to the desired target viscosity (relative viscosity measured by 1 % in m-cresol) in the range of 1.40 to 1.55, preferably to 1.42 to 1.48 by adding an aliphatic or alicyclic diol.

Revendications

1. Fibres de polyester ayant une tendance réduite au boulochage, contenant

- (1) un polyester, en tant que polymère formant des filaments, qui est constitué d'au moins 90% en moles de motifs poly(téréphtalate d'éthylène), ainsi que
- (2) un diol choisi dans le groupe formé par l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, et le triéthylèneglycol, en une quantité qui abaisse la viscosité du polyester à une viscosité appropriée dans la plage de 1,37 à 1,58 (mesurée à 1% dans du m-crésol), et
- (3) 0,003 à 1,0% en poids de particules finement divisées de dioxyde de silicium ou d'acide silicique dans la matière polymère, par rapport au polymère formant des filaments, et
- (4) 0,003 à 2,0% en poids d'huile de silicone, par rapport au polymère formant des filaments, où dans le cas de groupes réactifs présents dans l'huile de silicone, ceux-ci sont au moins en partie liés chimiquement à la macromolécule de polyester et
- (5) éventuellement d'autres additifs habituels, connus, spécifiques au traitement ou à l'utilisation,

les fibres de polyester présentant une viscosité relative de 1,37 à 1,58, mesurée à 1% dans du m-crésol

2. Fibres de polyester selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** le dioxyde de silicium est une poudre

poreuse finement divisée de dioxyde de silicium.

3. Fibres de polyester selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** la taille des particules primaires de dioxyde de silicium est $< 30 \mu\text{m}$, de préférence $< 100 \text{ nm}$.

4. Fibres de polyester selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisées en ce que** le dioxyde de silicium est employé sous la forme d'un lot-maître, à base de polyester avec 1 à 20% de SiO_2 , de préférence de 5 à 15% en poids de SiO_2 .

5. Fibres de polyester selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** l'huile de silicone est un polydialkylsiloxane, un polydiarylsiloxane, ou un polyalkylarylsiloxane, de préférence un polydiméthylsiloxane.

6. Fibres de polyester selon la revendication 5, **caractérisées en ce que** l'huile de silicone est employée, laquelle présente des groupes hydroxyles réactifs, de préférence deux groupes hydroxyles réactifs terminaux par molécule.

7. Fibres de polyester selon les revendications 5 ou 6, **caractérisées en ce que**, quant à l'huile de silicone, il s'agit d'un polydiméthylsiloxane ayant deux groupes hydroxyles terminaux.

8. Fibres de polyester selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisées en ce qu'elles** présentent des valeurs de cycles d'abrasion de fils inférieures à 700.

9. Fibres de polyester selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisées en ce que**, elles présentent des valeurs de cycles d'abrasion de fils d'environ 600.

10. Fibres de polyester selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisées en ce que** le poly (téréphtalate d'éthylène) est mis en oeuvre en tant que polymère formant des filaments.

11. Fibres de polyester selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisées en ce que** les particules de dioxyde de silicium ou d'acide silicique, sont mises en oeuvre en des quantités de 0,05 à 0,3% en poids, par rapport au polymère formant des filaments, et **en ce que** l'huile de silicone est mise en oeuvre en des quantités de 0,05 à 0,5% en poids.

12. Fibres de polyester selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisées en ce que** les fibres de polyester présentent une viscosité relative de 1,40 à 1,55, mesurée à 1% dans du m-crésol.

13. Fibres de polyester selon la revendication 12, **caractérisées en ce qu'elles** présentent une viscosité relative de 1,42 à 1,48, mesurée à 1% dans du m-crésol.

14. Procédé de fabrication de fibres de polyester selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'on ajoute l'association des additifs (2), (3) et (4) au granulât de polyester avant la fusion ou dans la masse fondue avant le filage, et que l'on l'y mélange ou disperse, puis on file le mélange à l'état fondu.

15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** l'on dévie une partie de la masse fondue issue du courant principal de masse fondue pour modifier en continu la masse fondue de polyester, on introduit ce courant partiel dans un courant latéral, on y injecte la poudre de dioxyde de silicium ou d'acide silicique, on y disperse celle-ci, on recycle le concentré de masse fondue, dispersé et mélangé, issu du courant latéral, dans la conduite principale de masse fondue et on l'y dilue à la concentration finale par l'intermédiaire d'un mélangeur statique, le diol et l'huile de silicone étant dosés à l'état liquide avant le mélangeur statique, puis on file le mélange de masse fondue.

16. Fibre de polyester selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'on part d'un polyester ayant une viscosité relative $> 1,55$, qui est abaissée par l'ajout d'un diol aliphatique ou alicyclique, à la viscosité cible souhaitée (viscosité relative mesurée à 1% dans du m-crésol) dans la plage de 1,40 à 1,55, de préférence de 1,42 à 1,48.

Fig. 1

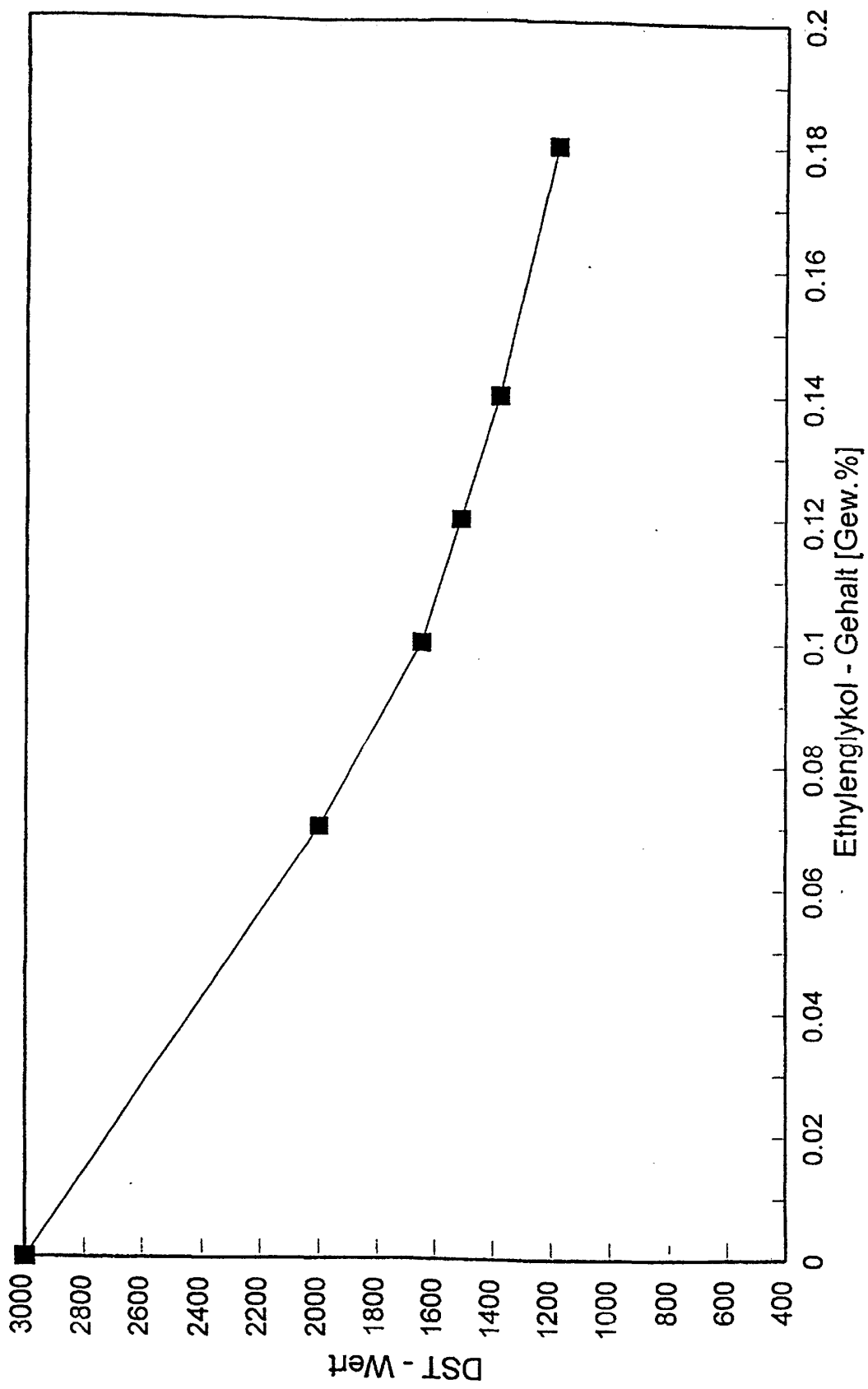


Fig. 2

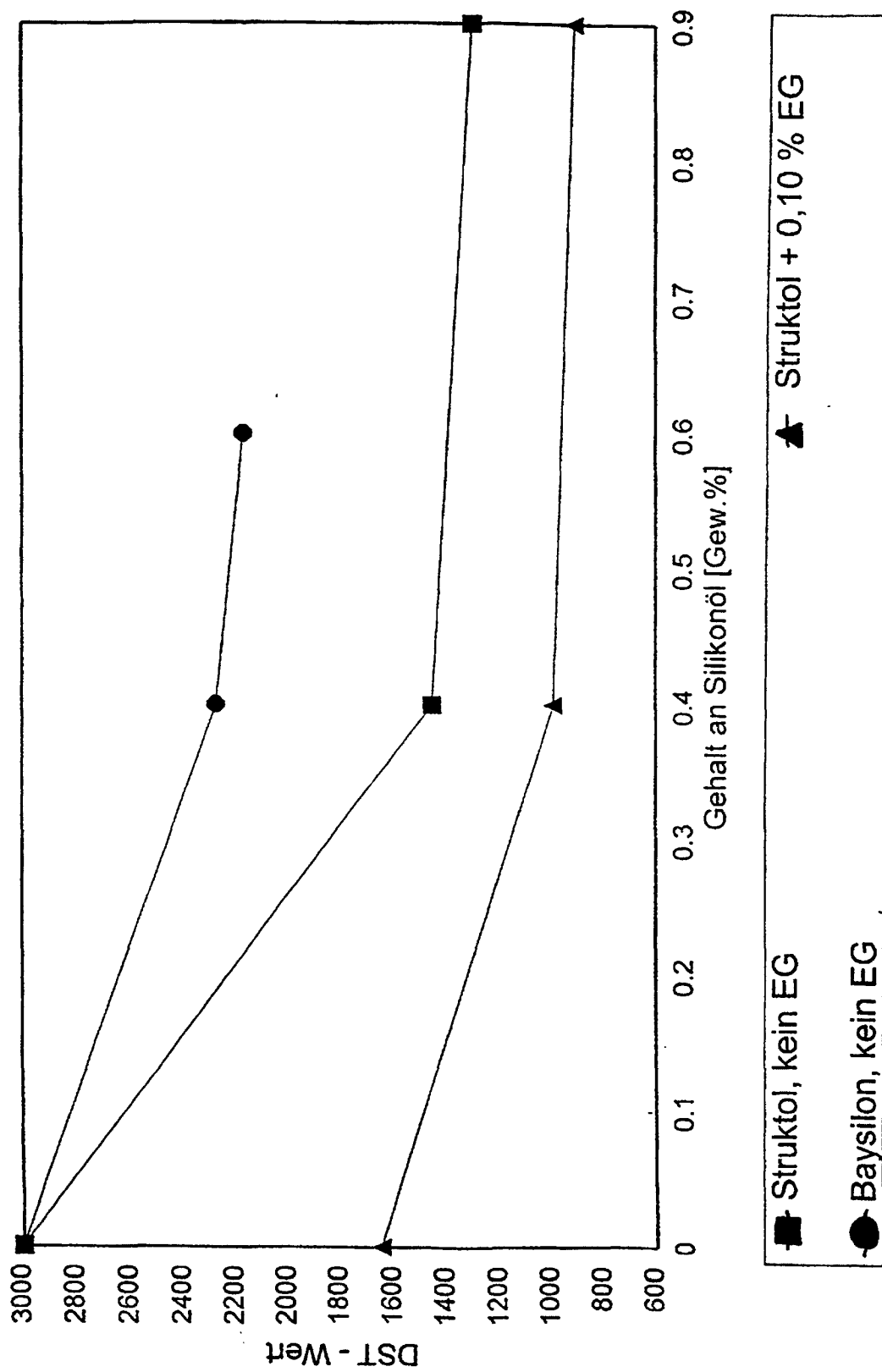


Fig. 3

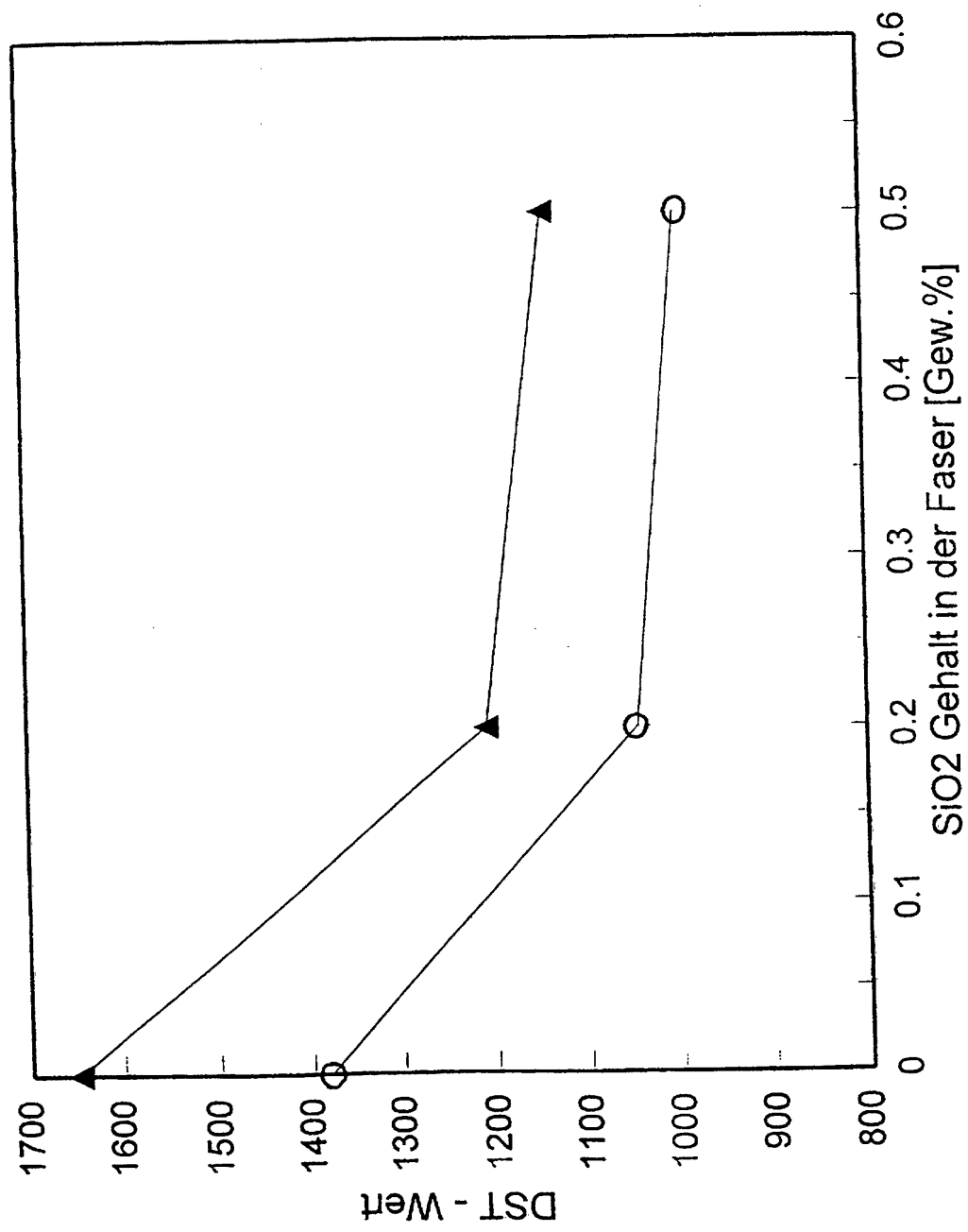


Fig. 4

