



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 20 423 T2** 2008.01.24

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 427 876 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 20 423.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB02/03292**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 758 690.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/010370**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **06.02.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.06.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.05.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.01.2008**

(51) Int Cl.⁸: **D01F 6/92** (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

D21F 1/00 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08K 5/527 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
0117830 **21.07.2001** **GB**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, GB

(73) Patentinhaber:
Voith Patent GmbH, 89522 Heidenheim, DE

(72) Erfinder:
VALENTINE, Craig Stuart, Summerville, SC 29485, US; ZHANG, Heping, Summerville, SC 29483, US; PATEL, Sanjay, Summerville, SC 29485, US

(74) Vertreter:
Voith Paper Patent GmbH, 89522 Heidenheim

(54) Bezeichnung: **STABILISIERTE POLYESTERZUSAMMENSETZUNGEN UND MONOFILAMENTE DARAUS**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf stabilisierte Polyesterzusammensetzungen und deren Monofilamente für die Verwendung in Papiermaschinenbespannungen und anderen industriellen Bespannungen.

[0002] Aus Polyethylenterephthalat (PET) hergestellte Monofilamente finden bei der Produktion von Papiermaschinenbespannungen und anderen industriellen Bespannungen breite Verwendung. Eine Papiermaschine umfasst gewöhnlich drei Abschnitte (Partien). In der Formierpartie, wo die zellulosehaltigen Fasern in Form einer Suspension einem Formiersieb zugeführt werden, werden diese Bespannungen in erster Linie aus Polyestermonofilamenten, insbesondere PET hergestellt. In der Formierpartie steigt die Temperatur kaum über 60 °C und die Bespannung unterliegt starkem Verschleiß aufgrund der Saugkästen, die zur Entwässerung der Papierbahn verwendet werden, so dass die Lebensdauer dieser Bespannungen selten 120 Tage übersteigt. Die Papierbahn wird von der Formierpartie in die Pressenpartie der Papiermaschine überführt und an diesem Übergabepunkt liegt der Trockengehalt der Suspension bei ca. 20 %. Hier läuft die Papierbahn durch eine Reihe von Druckwalzen bzw. Schuhpressen, so dass infolge der erforderlichen elastischen Verformungsarbeit hier Polyamide als Material gewählt wurden. Die Papierbahn hat bei Verlassen der Pressenpartie vor Eintritt in die Trockenpartie der Papiermaschine einen Trockengehalt von 40 %.

[0003] In der Trockenpartie läuft die Papierbahn auf einem textilen Flächengebilde um dampfbeheizte Zylinder. Die Oberflächentemperatur des Zylinders kann über 120 °C hinausgehen und infolge der Verdampfung von Wasser aus der Papierbahn liegt die relative Feuchte bei 100 %. Für die meisten Trockensieb- und -bandwendungen werden gewöhnlich Bespannungen aus PET verwendet. Da jedoch der Trockengehalt am Ende der Papiermaschine einen Wert von 80 % bis 90 % erreicht, vermindert sich der Kühleffekt der Verdampfung und erhöht sich die Temperatur, der das Trockensieb tatsächlich ausgesetzt ist, so dass die PET-Bespannung dort einer erheblichen Abbauwirkung unterliegt. In den meisten Anwendungen kann die Standzeit einer typischen PET-Bespannung mehr als 12 Monate betragen. Unter diesen Extrembedingungen wird jedoch die Standzeit erheblich vermindert.

[0004] Um die Standzeit von Trockenbespannungen unter diesen Bedingungen zu erhöhen, haben Zulieferanten dieser Industrie eine Gruppe von Werkstoffen als Komponentenmaterial von Trockenbespannungen verwendet. Polyphenylsulfid (PPS) liefert eine ausgezeichnete Wärme-, Hydrolyse- und Oxidationsstabilität. Das PPS-Polymer ist jedoch erheblich kostenintensiver als PET. Die Monofilament-Extrusion von PPS ist problematischer und führt zu anteilig höherem Produktausschuss und damit zu höheren Produktionskosten.

[0005] Als kostengünstigere Alternative wurden Copolyester vorgeschlagen, die von 1,4-Cyclohexandimethanol, Terephthalsäure, Isophthalsäure und deren Ester abgeleitet sind. US-Patent Nr. 5,169,499 lehrt die Verwendung solcher Copolyester zur Verbesserung der Hydrolysestabilität von Papiermaschinenbespannungen. Der in der Polymer-Hauptkette vorhandene hohe Anteil von Cyclohexan soll die sterische Hinderung der hydrolytischen Spaltung der Esterbindung gewährleisten. Der Cyclohexanring erhöht jedoch auch die Anfälligkeit solcher Polyester gegenüber oxidativem Abbau. Es wird allgemein anerkannt, dass die Oxidation von Polymeren einem Kettenreaktionsmechanismus freier Radikale folgt, der durch den Entzug eines Wasserstoffatoms aus dem Polymer ausgelöst wird, wodurch ein Alkylradikal gebildet wird. Dieses Alkylradikal kann sehr schnell mit Sauerstoff reagieren und dadurch ein Alkylperoxyradikal bilden, das zusätzliche Reaktionen verbreitet. Jeder Cyclohexanring gewährleistet zwar die sterische Hinderung, führt aber gleichzeitig zwei tertiäre Wasserstoffatome in die Hauptkette des Polymers ein; das heißt also zwei Wasserstoffatome, die jeweils an einen tertiären Kohlenstoff gebunden sind. Infolge der Auswirkungen des Elektronenabzugs wird die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsfestigkeit geschwächt, so dass der Abgang dieser Wasserstoffatome bei erhöhten Temperaturen weitaus wahrscheinlicher ist. Somit weisen Polyester, die diesen Typ von Cyclohexan-Anteil enthalten, eine höhere oxidative Abbauneigung auf als PET, bei dem keine tertiären Wasserstoffatome in der Polymer-Hauptkette vorliegen.

[0006] Es besteht eine umfangreiche Technik der Oxidationsstabilisierung von Polymeren bei erhöhten Temperaturen. Das US-Patent Nr. 5,763,512 lehrt die Verwendung einer Kombination eines sterisch gehinderten Phenols und eines speziellen organischen Phosphits zur Stabilisierung von Polyamiden, Polyestern bzw. Polyketonen gegen oxidativen, thermischen und/oder lichtinduzierten Abbau. Sterisch gehinderte Phenole und andere organische Verbindungen, die resonanzstabilisierte Radikale bilden können, sind bekanntlich Fänger von Alkyl- und Alkylperoxyradikalen, die während der Oxidation eines Polymers gebildet werden, und werden gewöhnlich als primäre Antioxidantien bezeichnet. Triarylphosphite und Thioesterverbindungen reagieren mit Hydroperoxidanteilen, die während der Oxidation gebildet werden, und werden gemeinhin als sekundäre Antioxidantien bezeichnet. Polymer Science and Engineering, Vol. 30, No. 17, Seite 1041, von A. Aurebach u.a.,

wie hier zitiert, beschreibt PCT-Gemische und die Verwendung bestimmter Antioxidantien zur Verbesserung der Schmelzstabilität.

[0007] US-Patent Nr. 5,981,062 unternimmt den Versuch, die Stabilität dieser Polyester durch die Mischung mit Polyamiden zu erhöhen, insbesondere durch die Mischung von Polyestern auf Grundlage eines mehrwertigen Alkohols von 1,4-Cyclohexandimethanol mit 5 bis 20 % eines Polyamids, vorzugsweise PA66. Es wird gezeigt, dass die Gemische die Oxidations- und Hydrolysestabilität der daraus hergestellten Monofilamente verbessern.

[0008] Polyamid 66 bildet bekanntlich Gele, wenn es über einen verlängerten Zeitraum erhöhten Temperaturen ausgesetzt ist (siehe Nylon-Handbuch veröffentlicht von Hanser/Gardner Publications 1995, Kapitel 3, Seite 55). Von 1,4-Cyclohexandimethanol und Terephthalsäure (bzw. deren Ester) abgeleitete Polyester, d. h. PCT, bzw. von 1,4-Cyclohexandimethanol und Terephthal- und Isophthalsäure (bzw. deren Ester) abgeleitete Polyester, d. h. PCTA, weisen einen Schmelzpunkt von 295 °C bzw. 285 °C auf. Diese hohen Schmelzpunkte erfordern eine hohe Verarbeitungstemperatur sowie Schmelztemperaturen, die über 300 °C hinausgehen können. Wie gesehen, führt dies bei Polyamid 66 zu einer gewissen Gel-Bildung und kann einen bestimmten thermischen Abbau von PA6 verursachen. Gele entstehen während des Schmelzvorgangs, wenn sich zwischen einzelnen Polymerketten Vernetzungen ausbilden. Bei der Monofilament-Extrusion führt das Vorhandensein von Gelen zu Durchmesserschwankungen an örtlichen Abschnitten der Filamente, die sehr spröde sind und schlechte mechanische Eigenschaften aufweisen. Diese Filamente brechen bekanntlich unter normalen Belastungen, wie sie in einem Webverfahren auftreten. Die Qualität dieser Filamente ist nicht ausreichend. Dem Fachmann ist bekannt, dass Polyester und Polyamide im Allgemeinen nicht miteinander verträglich sind und sie in der Schmelze tendenziell eine Phasentrennung aufweisen. Die Phasentrennung würde Mikrofehlstellen und verschiedene Gefügefehler nach sich ziehen und dadurch Schwachstellen bewirken, die über die Länge des Monofilaments als Festigkeitsschwankungen beobachtet werden. Diese Fehler können auch das Ziehverfahren beeinträchtigen, was die Produktivität der Monofilamentherstellung vermindert.

[0009] Ferner gewährleisten die Gemische allein keine ausreichende Oxidationsstabilität im Vergleich zu dem Industriestandard Polyester, PET, was dazu führt, dass sie und die von ihnen abgeleiteten Monofilamente und Textilgefüge nicht universell einsetzbar sind. Es besteht also ein Bedarf für die weitere Stabilisierung solcher Polyester gegenüber dem thermooxidativen Abbau, wie vorliegend beschrieben.

[0010] Die aus diesen Monofilamenten gebildeten textilen Gefüge können zu mehreren solchen Filamenten verwebt werden oder können aus Spiralwendeln von Monofilamenten, die mit Schließfäden verbunden werden, nach einem Verfahren zusammengefügt werden, welches in US-Patent Nr. 4,423,543 beschrieben ist.

[0011] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein PCTA-Copolymer für den Einsatz in Papiermaschinenbespannungen und/oder anderen industriellen Bespannungen mit guter Trockenwärme- und Hydrolysebeständigkeit zur Verfügung zu stellen. Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine Polyesterzusammensetzung zur Verfügung gestellt, enthaltend 90 bis 97 Gew.-% mindestens eines Polyesters abgeleitet durch Kondensation von 1,4-Cyclohexandimethanol und mindestens einer Dicarbonsäure bzw. eines Esters dieser Säure, 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines primären Antioxidans definiert als Fänger von Alkyl- und/oder Alkylperoxyradikalen, 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines sekundären Antioxidans definiert als eine zur Zersetzung eines Hydroperoxids fähige Verbindung, 1 bis 4 Gew.-% mindestens eines Polyamid-Terpolymers.

[0012] Die Zusammensetzung enthält ferner vorzugsweise 0,5 bis 2 % mindestens eines Hydrolysestabilisators.

[0013] Gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Papiermaschinenbespannungsartikel zur Verfügung gestellt, der die Polyesterzusammensetzung des obigen ersten Aspekts der Erfindung enthält.

[0014] Gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Monofilament zur Verfügung gestellt, welches die Polyesterzusammensetzung des ersten Aspekts der Erfindung enthält.

[0015] Die Polymerzusammensetzungen der Erfindung weisen gegenüber Standard-PET eine vergleichbare thermooxidative Abbaubeständigkeit und eine wesentlich höhere hydrolytische Abbaubeständigkeit, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, und eine verbesserte Gleichförmigkeit der Eigenschaften auf. Infolgedessen lassen sich die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen mit Standardausrüstungen bei gleichblei-

benden Eigenschaften verarbeiten.

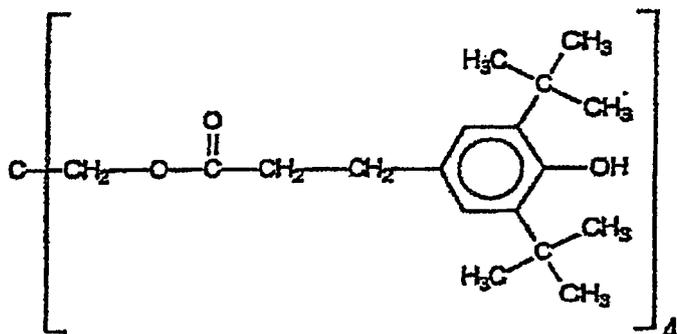
[0016] Die erfindungsgemäßen Polyesterzusammensetzungen (wobei dieser Begriff hier unter Einbeziehung von Copolyestern verwendet wird) sind Polyesterzusammensetzungen mit enthaltenem Cyclohexan-Anteil in der Polymer-Hauptkette. Der Polyester beinhaltet vorzugsweise das Kondensationsprodukt von 1,4-Cyclohexandimethanol und Terephthalsäure und/oder ein Esterderivat dieser Säure.

[0017] Idealerweise beinhaltet der Polyester das Kondensationsprodukt von 1,4-Cyclohexandimethanol, Terephthal- und Isophthalsäure und/oder Esterderivate dieser Säuren. Geeignete handelsübliche Polyester sind von der Fa. Eastman Chemical aus Kingsport, Tennessee, unter den Warenzeichen THERMX 3879 für PCT und THERMX 13319 für PCTA erhältlich.

[0018] Das primäre Antioxidans kann 0,1 bis 5 Gew.-% des Gemisches ausmachen und das sekundäre Antioxidans kann 0,1 bis 5 Gew.-% des Gemisches ausmachen. Der Begriff „primäres Antioxidans“ bezieht sich auf ein Material, das durch seine chemische Zusammensetzung mit Alkylperoxyradikalen gut reagieren kann und stabilere Radikale ausbildet, die die Kettenreaktion nicht weiter ausbreiten. Diese Radikale können mit zusätzlichen Radikalen weiter reagieren und diese somit an der Fortsetzung der Kettenreaktion hindern. Durch diese Reaktion werden die wirkungsvollsten primären Antioxidantien regeneriert. Der Begriff „sekundäres Antioxidans“ bezieht sich auf eine Klasse von Zusatzstoffen (Additiven), die durch ihre chemische Zusammensetzung mit Hydroperoxid-Anteilen reagieren, die infolge Oxidation eines Polymers gebildet wurden, und damit diese hochreaktiven Spezies neutralisieren. Einzelheiten zu den Mechanismen, die bei der Oxidationsverhinderung eine Rolle spielen, finden sich in „Plastics Additives“, Kapitel 1, veröffentlicht von Hanser (1993).

[0019] Das primäre Antioxidans ist vorzugsweise eine gehinderte phenolische Verbindung.

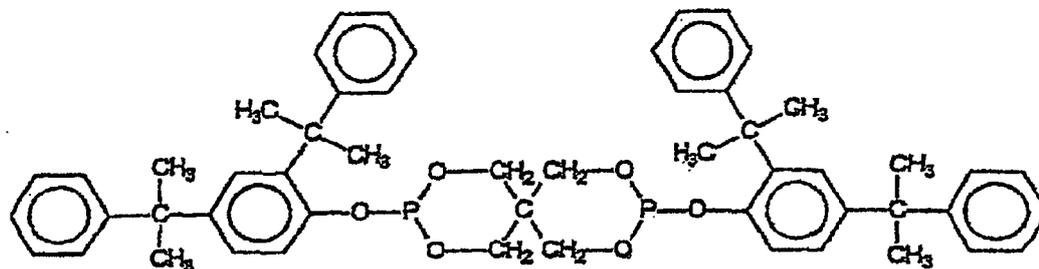
[0020] Der in dieser Technik beschriebene Typ von primärem Antioxidans wird wie folgt beispielhaft beschrieben, ist aber nicht ausschließlich darauf beschränkt:



[0021] Das oben dargestellte phenolische Antioxidans, d. h. Pentaerythryl-(tetrakis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat), CAS-Nummer 6683-19-8, wird unter dem Handelsnamen IRGANOX 1010 von der Fa. Ciba vertrieben.

[0022] Das sekundäre Antioxidans ist vorzugsweise ein Phosphit.

[0023] Der in dieser Technik beschriebene Typ von sekundärem Antioxidans wird wie folgt beispielhaft beschrieben, ist aber nicht ausschließlich darauf beschränkt:



[0024] Das oben illustrierte phosphitische sekundäre Antioxidans, d. h. Bis (2,4-dicumylphenyl)-pentaerythrioldiphosphit, CAS-Nr. 154862-43-8, wird unter dem Handelsnamen DOVERPHOS® S-9228 durch Dover Chemicals, Dover, Ohio, vertrieben.

[0025] Der dem Gemisch zugesetzte Hydrolysestabilisator wurde ausgewählt, da er sich zur Neutralisierung der Carboxylendgruppen der Polyester eignet, und er wird in entsprechenden Mengen zugegeben, um die Probleme zu minimieren, die im Zusammenhang mit der Herstellung von Monofilamenten aus dem Gemisch auftreten. Die Zusammensetzung kann diesen Hydrolysestabilisator in einer Größenordnung von 0,5 bis 2 Gew.-% enthalten. Der bevorzugte Stabilisator wird beispielhaft aus der als Carbodiimide bekannten Klasse von Verbindungen gewählt, ist aber nicht auf diese beschränkt. Diese Verbindungen können in monomerer oder polymerer Form verwendet werden. Ein besonderes Beispiel dieser Art von Stabilisatoren ist 2, 6-Diisopropylphenylcarbodiimid, welches unter dem Handelsnamen STABAXOL I von der Rhein Chemie GmbH geliefert wird.

[0026] Der Polyamid-Terpolymer-Stabilisator hat idealerweise einen Schmelzpunkt im Bereich von 120 °C bis 220 °C. Das Terpolymer wird dem Gemisch in einem Anteil von 1 bis 4 Gew.-% zugegeben. Ein Beispiel solch eines Terpolymers wird von Du Pont de Nemours unter der Handelsbezeichnung ELVAMIDE 8063 vermarktet. Der Begriff „Terpolymer“ in der vorliegenden Verwendung bezieht sich auf ein Polymer, das aus mehr als zwei deutlichen Wiederholungseinheiten besteht, im Gegensatz zu einem Homopolymer mit einer Wiederholungseinheit und zu einem Copolymer mit zweien. Beispielsweise kann ein Polyamid-Terpolymer aus drei oder mehr Wiederholungseinheiten bestehen wie 6, 6,6, 11 und 12. Die Art und das Verhältnis der Bestandteile hat einen erheblichen Einfluss auf die Materialeigenschaften in Bezug auf deren Nützlichkeit. Der Begriff „Polyamid“ bezieht sich auf ein beliebiges bekanntes Polyamid, das sich über Polymerisation in ein Terpolymer umwandeln lässt. Beispiele sind insbesondere, unter anderen, Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 6,6, Polyamid 6,9, Polyamid 6,10, Polyamid 6,12.

[0027] Das Gemisch aus einem Polyamid-Terpolymer, einem primären Antioxidans und einem sekundären Antioxidans, wie im vorliegenden Dokument definiert, ergibt eine synergetische Kombination, die für die beschriebenen Polyester bei erhöhten Temperaturen eine erhebliche Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxidation bewirkt. Im Gegensatz zu vielen Zusammensetzungen der bestehenden Technik weisen außerdem die Additive, die sich in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung befinden, eine hohe Verträglichkeit mit dem Hauptharz auf, was dazu führt, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gleichförmige Eigenschaften einschließlich Farbe, Zugeigenschaften und Abbaubeständigkeit aufweisen.

[0028] Die Gemische aus Polyesterzusammensetzungen gemäß der Erfindung gewährleisten eine verbesserte Schmelzextrusion und infolgedessen wird die Gleichmäßigkeit der durch diese Extrusion hergestellten Monofilamente erhöht.

[0029] Dem Gemisch kann ein Extrusionshilfsmittel in Form eines Schmierstoffs wie Silikon beigegeben werden und zwar in einem Anteil von ca. 0,1 bis 1 Gew.-% der fertigen Zusammensetzung.

[0030] Die erfindungsgemäßen Polyesterzusammensetzungen sind besonders nützlich als Papiermaschinenbespannung oder andere industrielle Bespannungen, wo davon ausgegangen wird, dass das Textil wahrscheinlich erhöhten Temperaturen bei Vorhandensein von Wasser oder anderweitig hochgradiger Feuchtigkeit ausgesetzt sein wird. Diese Bespannungen können aus einer Vielzahl von Filamenten gewebt werden bzw. aus vielen Spiralwindeln ausgebildet werden, die in einer gemeinhin als Spiralsieb bezeichneten Konstruktion zusammengefügt werden, wie in US-Patent Nr. 4,423,543 beschrieben.

[0031] Zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung werden im Folgenden ausschließlich zur Illustration spezielle Beispiele der Erfindung dargelegt.

[0032] Die Hydrolyse- und Ofenalterungsbeständigkeit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde mit den entsprechenden Eigenschaften einer stabilisierten PET-Zubereitung, die dem industriellen Standard entspricht, verglichen. Ferner wurde das Hydrolyse- und Ofenalterungsverhalten der im US-Patent Nr. 5,981,062 angegebenen PCTA-Zubereitung zum Vergleich herangezogen.

[0033] Fig. 1 ist ein Diagramm der Restzugfestigkeit in Abhängigkeit von der Zeit und illustriert die Hydrolysebeständigkeit eines Beispiels der Erfindung im Vergleich mit PET und PCTA. Die Hydrolyseprüfung wurde gemäß der Darlegung in Beispiel 2 durchgeführt; und

[0034] Fig. 2 ist ein Diagramm der Restzugfestigkeit in Abhängigkeit von der Zeit und illustriert die thermooxidative Stabilität eines Beispiels der Erfindung im Vergleich mit PET und PCTA. Der Ofenalterungstest wurde gemäß der Darlegung in Beispiel 2 durchgeführt.

Beispiel 1

[0035] Im folgenden Beispiel wird ein Vergleich der verwendbaren Stabilisatoren beschrieben und deren Auswirkung auf den oxidativen Abbau des Monofilaments dargelegt. Die Bestandteile in jeder Probe wurden vorgemischt und daraufhin 15 Stunden bei 170 °F getrocknet. Die Monofilamentextrusion erfolgte auf einem 1"-Einschneckenextruder mit einem L/D-Verhältnis von 25:1. Die Zufuhr der Harze erfolgte durch Schwerkraft aus einem Zufuhrtrichter, der zur Vermeidung von Feuchteintritten mit Stickstoffgas beaufschlagt wurde. Die Zusammensetzung der Proben ist aus Tabelle 1 ersichtlich und die in diesem Beispiel angewendeten Extrusionsbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

[0036] Die physikalischen Eigenschaften des so produzierten Monofilaments wurden gemäß ASTM D2256-97 gemessen.

[0037] Die Schrumpfung wurde gemäß ASTM D204 bei der modifizierten Temperatur von 204 °C gemessen. Die physikalischen Eigenschaften der Proben sind in Tabelle 3 dargelegt. Für die Ofenalterungsprüfungen wurde ein bei 204 °C (400 °F) betriebener Umluftofen verwendet.

[0038] Von den Monofilamentproben wurden Längen zu Spiralen mit einem Durchmesser von ca. 5 cm aufgewickelt. Die Spiralen wurden bündelweise gebunden und in den Ofen gelegt, wobei zu festgesetzten Zeitintervallen eine Entnahme von Proben erfolgte. Die physikalische Restfestigkeit wurde mit einem Instron-Zugfestigkeitsprüfgerät in Abhängigkeit von der feinheitsbezogenen Zugkraft (tenacity) gemessen. Die Restfestigkeitswerte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammensetzung verschiedener Proben einschließlich der Proben 1 bis 6, die nach der in Beispiel 1 dargelegten Verfahrensweise hergestellt wurden.

Probe	Ver- gleichs- muster	1	2	3	4	5	6	PET
% PCTA	99,7	98,7	98,7	89,7		89,7	94,7	98,8
% Irgan- ox 1010 (gehin- derte phenoli- sche)		0,5					0,5	
% Nylo- stab S-EED (gehin- dertes Amin)			0,5					
% Dover- phos S-9228 (Phos- phit)		0,5	0,5				0,5	
% Tri- phenyl- phosphat								
% Polya- mid 6				10				
% Polya- mid 6,6					10			
% Polya- mid-Ter- polymer						10	4	
% MB50-00 4 UHMW Silikon	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	
Staboxol 1								1,2

Tabelle 2: Bei der Herstellung der Proben 1 bis 6 eingesetzte Extrusions- und Ziehbedingungen

Probe	Ver- gleichs- muster	1	2	3	4	5	6
Extruder Tempera- turprofil							
Durchlass	< 60	< 60	< 60	< 60	< 60	< 60	< 60
Einzugs- zone	280	280	280	280	280	280	280
Zone 2	285	285	285	285	285	285	285
Zone 3	290	290	290	290	290	290	290
Zone 4	290	290	290	290	290	290	290
Zone 5	285	285	285	285	285	285	285
Zone 6	275	275	275	275	275	275	275
Adapter	285	285	285	285	285	285	285
Mund- stück	275	275	275	275	275	275	275
Extrusi- onsbedin- gungen							
Druck Ex- truder (psi)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Druck Mund- stück (psi)	720	530	635	1030	750	600	680
Drehmo- ment (M.p.)	2500	2500	2000	2500	2500	1900	2200
Schne- ckendreh- zahl (min ⁻¹)	16	17	17	16	17	17	17
Ziehbedin- gungen							
Ge- samtreck- verhältnis	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
Zieho- fen-Tem- peraturen (°F)							
Ofen	300	300	300	300	300	300	300
Ofen 2	380	380	380	380	380	380	380
Ofen 3	430	430	430	430	430	430	430

Tabelle 3: Ergebnisse für physikalische Eigenschaften der hergestellten Proben 1 bis 6.

Probe	Ver- gleichs- muster	1	2	3	4	5	6	PET
Denier	3450	3492	3534	3326	3492	3462	3432	2486
Bruch- dehnung (%)	33	30	34	30	26	30	30	35
Festig- keit (g/d)								
Anfangs- wert	2,24	2,22	2,2	2,18	2,21	1,83	1,83	3,8
24 h	Versagt	2,22	1,72	1,36	1,43	1,57		
39 h		2,22	1,03	1,34	1,43	1,18		
45 h		2,22	1,03	0,96	1,36	1,3		
65 h		2,08	Versagt	Versagt	Versagt	1,05	1,83	2,5
89 h		1,56				1,05	1,72	2,51
113 h		Versagt				Versagt	1,45	2,52

[0039] Das in den Tabellen 1 bis 3 angeführte Vergleichsmuster ist PCTA, wie in US 5981062 beschrieben. Probe 6 ist das erfindungsgemäße Muster.

[0040] Aus Tabelle 3 geht eindeutig hervor, dass die mit dem Polyamid-Terpolymer hergestellte Probe 5 gegenüber den mit den Homopolymeren PA6 bzw. PA6,6 hergestellten Proben 3 bzw. 4 eine höhere Restfestigkeit aufweist.

[0041] Außerdem illustriert der Vergleich der Proben 1, 5 und 6 die Verbesserung, die erreicht wurde, indem das Polyamid-Terpolymer und die Antioxidantien in einem einzigen Gemisch kombiniert wurden.

[0042] Der Vergleich der Proben 1 und 2 zeigt die Vorzüge eines gehinderten phenolischen Antioxidans gegenüber gehindertem Amin und macht diesen dadurch zum bevorzugten primären Antioxidans. Durch Vergleich der Proben 5 und 6 kommt deutlich zum Ausdruck, dass die im Gemisch verwendete Polyamid-Terpolymer-Menge durch Nutzung einer geeigneten Kombination von Antioxidantien erheblich vermindert werden kann. Dies beeinflusst die Verarbeitung vorteilhaft, da die im Zusammenhang mit der Mischung dieser beiden Polymere auftretenden, weiter vorn beschriebenen Probleme erheblich verringert werden. Dies wird in einem späteren Beispiel noch näher illustriert.

[0043] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Erhöhung der thermooxidativen Stabilität der hier beschriebenen Polyester auf einen Wert vergleichbar mit PET-Fäden des Industriestandards. Die Daten zeigen, dass die Probe 6, die die vorliegende Erfindung beispielhaft darstellt, nach 113 Stunden bei 204 °C 80 % ihrer ursprünglichen Festigkeit behält, während PET nach der gleichen Prüfdauer nur 66 % seiner anfänglichen Festigkeit bewahrt.

Beispiel 2

[0044]

Tabelle 4: Zusammensetzung der Proben 7 bis 12, hergestellt nach der im Beispiel 2 dargelegten Verfahrensweise einschließlich der Extrusions- und Ziehbedingungen

	7	8	9	10	11	12
Zusammensetzung %						
PCTA	98,8	95,8	91,8	91,8	91,85	91,85
Irganox 1010		0,5	0,5	0,5	0,6	0,6
Doverphos S-9228		0,5	0,5	0,5	0,6	
Distearylthiodipropionat						0,6
Polyamid 6			4			
Polyamid-Terpolymer				4	3,35	3,75
Schmierstoff					0,4	
Farbe		2	2	2	2	2
Staboxol 1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Extruderprofil (°F)						
Zone 1	100	100	100	100	100	100
Zone 2	500	500	560	560	560	560
Zone 3	560	560	590	590	570	570
Zone 4	560	560	600	600	580	580
Zone 5	515	515	530	530	530	530
Zone 6	575	575	580	580	580	580
Zone 7	560	560	540	540	540	540
Zone 8	560	560	540	540	540	540
Zone 9	560	560	430	430	530	530
Zone 10	560	560	530	530	530	530
Zone 11	550	550	530	530	530	530
Adapter	550	550	560	560	560	560
Temperatur-einstellung Kopf	556	556	560	560	560	560
Extrusionsbedingungen						
Temp.-Einstellung Mundstück	518	518	560	560	560	560
Druck Extruder (psi)	850	850	1000	1000	1000	1000
Drehzahl Extruder (min ⁻¹)	125	125	140	140	125	125

Ziehbedin- gungen						
Ge- samtreck- verhältnis	3,43	3,43	3,43	3,43	3,43	3,43
Ofen 1	300	300	300	300	300	300
Ofen 2	320	320	300	300	310	310
Ofen 3	330	330	290	290	280	280

Tabelle 5: Ergebnisse für die physikalischen Eigenschaften der Proben 7 bis 12

	7	8	9	10	11	12	PET
Festigkeit (g/den)	2,6	2,5	2,4	2,6	2,4	2,5	3,8
Bruchdeh- nung (%)	20	20	20	21	19	20	35
Schrump- fung bei 140 °C (%)			13	12,5	14	13	2
Hvd rolv- sebestän- digkeits- prüfung							
Restfestig- keit nach 24 h bei 170 °C Dampf (g/den)	0	0	2,16	1,51	2,27	1,62	0
Ofenalte- rungsprü- fung							
Restfestig- keit nach 89h bei 204 °C (g/den)	0	1,7	1,94	1,92	2,16	2,15	2,5
Restfestig- keit nach 137 h bei 204 °C (g/den)	0	0	0	1,19	1,94	1,73	1,63

[0045] Die Proben 10, 11 und 12 sind erfindungsgemäße Muster. In einem weiteren Beispiel der Erfindung wurden Muster der Gemische mit einem gleichläufigen ineinandergreifenden 147-mm-Doppelschneckenextruder hergestellt. Das PCTA-Harz wurde sechs Stunden lang bei 260 °F getrocknet, die Mischkomponenten wurden über ein gravimetrisches Mischsystem dosiert in den Polyester eingetragen. Die Zusammensetzung wurde dem Extruder so zugeführt, dass die Zuführrate kontrolliert werden konnte. Tabelle 4 gibt die Zusammensetzungen und Extrusionsbedingungen für diese Muster (Proben). Zur besseren Betrachtung von Filamentfehlern wurde den Proben ein organisches Pigment in konzentrierter Form (Masterbatch) in einem polymeren Trägerharz beigemischt. Tabelle 5 stellt die physikalischen Eigenschaften dar und fasst die Hydrolyse- und Ofenalterungsbeständigkeitsprüfungen zusammen. Die [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) illustrieren das Leistungsverhalten des besten Vertreters dieser Gemische gegenüber PET.

[0046] Die Messung der Hydrolysebeständigkeit erfolgte durch das Einlegen von Monofilamentproben, die in

Spiralen mit einem Durchmesser von ca. 5 cm aufgewickelt wurden, in einen Druckbehälter bzw. Autoklaven. Die Prüfungen wurden bei 170 °C (Dampfdruck von 7,6 atm) und bei 120 °C (Dampfdruck von 1,96 atm) durchgeführt. Die Restfestigkeit wurde feinheitsbezogen nach ASTM D2256-97 gemessen. Die Ofenalterungsprüfungen wurden bei 175 °C und 204 °C durchgeführt.

[0047] Der Vergleich der Proben 7 und 8 macht deutlich, dass die Antioxidantien die Oxidationsbeständigkeit in der Ofenalterungsprüfung verbessern. Die Probe 10, welche das Polyamid-Terpolymer enthält, besitzt eine erheblich bessere oxidative Stabilität als Probe 9, welche Polyamid 6 verwendet. Die in Probe 11 verwendete Stabilisatorenkombination liefert das beste Ergebnis und illustriert, dass es durch den Einsatz einer Kombination von Stabilisatoren möglich war, die Einsatzmenge des Polyamid-Terpolymers zu vermindern und die Beständigkeit gegenüber dem Industriestandard PET zu verbessern.

[0048] Fig. 1 zeigt einen Vergleich der Hydrolysestabilität von Probe 12 und PET bei einer Prüftemperatur von 120 °C (1 atm). Die neue Zusammensetzung gewährleistet eindeutig erheblich verbesserte Restfestigkeitswerte gegenüber dem Industriestandard PET.

[0049] Fig. 2 illustriert die feinheitsbezogene Restfestigkeit der Probe 12 durch die Ofenalterungsprüfung bei 175 °C im Vergleich mit dem Industriestandard PET. Es wird deutlich, dass diese Zusammensetzung bei höheren Temperaturen bessere Restfestigkeiten ergibt als der Industriestandard PET.

Beispiel 3

[0050]

Tabelle 6: Zusammensetzung der Proben 13 und 14, hergestellt nach der im Beispiel 3 dargelegten verfahrensweise einschließlich der experimentellen Daten

	13	14
Zusammensetzung %		
PCTA	90,1	91,85
Irganox 1010	0,2	0,6
Doverphos S-9928	0,2	0,6
Polyamid-Homopolymer	4	
Polyamid-Terpolymer		3,75
Schmierstoff	1	
Farbe	3	2
Staboxol 1	1,5	1,2
Extrusionsdruckbereich	200	50
Varianz (+/-)		
Durchmesserschwankung (%)	1,5	0,7
Filament-Anomalien	Vorhanden	Keine

[0051] Probe 14 ist das erfindungsgemäße Muster.

[0052] In diesem Beispiel wurden zwei Muster (Proben) wiederum mit einem gleichläufigen ineinandergreifenden 147-mm-Doppelschneckenextruder gemäß dem in Beispiel 2 angeführten Verfahren hergestellt. Die Zusammensetzungen, Verarbeitungsdaten und Messungen der physikalischen Beschaffenheit sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Druckschwankungen des Extruders wurden für jede einzelne Probe zeitabhängig aufgezeichnet und das Datenergebnis wird als der bei Produktion der Muster beobachtete maximale Druckbereich dargestellt. Der Durchmesser wurde mit einem Laserscanner gemessen, wie er von Lazermike im Handel erhältlich ist. Das Ergebnis wird als maximaler prozentualer Bereich (%) der bei Herstellung der Filamente gemessenen Durchmesser ausgedrückt. Die Scangeschwindigkeit und die Verweildauer auf jedem Filament wurden konstant gehalten.

[0053] Durch Wechsel vom Polyamid-Homopolymer auf einen Terpolymer und Mengenoptimierung der zu der

Zusammensetzung gegebenen Antioxidantien wurde die Druckschwankung um den Faktor 4 reduziert. Eine Konsequenz dieser Druckverminderung besteht in einer Verbesserung der Gleichmäßigkeit der erhaltenen Filamente. Das kommt durch die Verbesserung der Durchmesserschwankung gegenüber den Proben 13 und 14 deutlich zum Ausdruck.

[0054] Die Filament-Anomalien können definiert werden als kurzzeitige Durchmesserschwankungen, d. h. unerwünschte „Noppigkeit“, und als sonstige unregelmäßig strukturierte Bereiche, ausgedrückt als kurzzeitige Farbschwankungen. Die Änderung der Zusammensetzung durch Verwendung von weniger Polyamid sowie durch geeignete Antioxidantien in optimierten Zugabekonzentrationen beseitigt die Unregelmäßigkeiten (Anomalien), die in den aus Gemischen von Polyamid-Homopolymer und PCTA hergestellten Filamenten festgestellt wurden.

[0055] Die oben beschriebenen Ausführungsbeispiele verstehen sich ausschließlich als Illustration der Erfindung.

Patentansprüche

1. Polyesterzusammensetzung enthaltend 90 Gew.-% bis 97 Gew.-% mindestens eines Polyesters abgeleitet durch Kondensation von 1,4-Cyclohexandimethanol und mindestens einer Dicarbonsäure bzw. eines Esters dieser Säure; 0,1-5 Gew.-% mindestens eines primären Antioxidans definiert als ein Fänger von Alkyl- und/oder Alkylperoxidradikalen, 0,1-5 Gew.-% mindestens eines sekundären Antioxidans definiert als eine zur Zersetzung eines Hydroperoxids fähige Verbindung; und mindestens 1 bis 4 Gew.-% mindestens eines Polyamid-Terpolymers.

2. Polyesterzusammensetzung nach Anspruch 1 ferner enthaltend 0,5 bis 2 Gew.-% mindestens eines Hydrolysestabilisators.

3. Polyesterzusammensetzung nach Anspruch 1 bzw. 2, wobei das mindestens eine Polyester das Kondensationsprodukt von 1,4-Cyclohexandimethanol und Terephthalsäure bzw. ein Esterderivat dieser Säure enthält.

4. Polyesterzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei das mindestens eine Polyester das Kondensationsprodukt von 1,4-Cyclohexandimethanol, Terephthalsäure und Isophthalsäure und/oder deren Esterderivate enthält.

5. Polyesterzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das primäre Antioxidans eine behinderte Phenolverbindung ist.

6. Polyesterzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das primäre Antioxidans ein Phosphit ist.

7. Polyesterzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei der Stabilisator ein monomeres bzw. polymeres Carbodiimid ist.

8. Polyesterzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche beinhalten einen Polyamid-Terpolymer-Stabilisator mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 120° bis 220°.

9. Polyesterzusammensetzung nach Anspruch 8, wobei der Polyamid-Terpolymer-Stabilisator ein Copolymer von drei unterschiedlichen Amid-Wiederholungseinheiten ist.

10. Monofilamentgarn bzw. Faser enthaltend eine Polyesterzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Papiermaschinenbespannung enthaltend Monofilamentgarne bzw. Fasern nach Anspruch 10.

12. Papiermaschinenbespannung beinhalten eine Polyesterzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

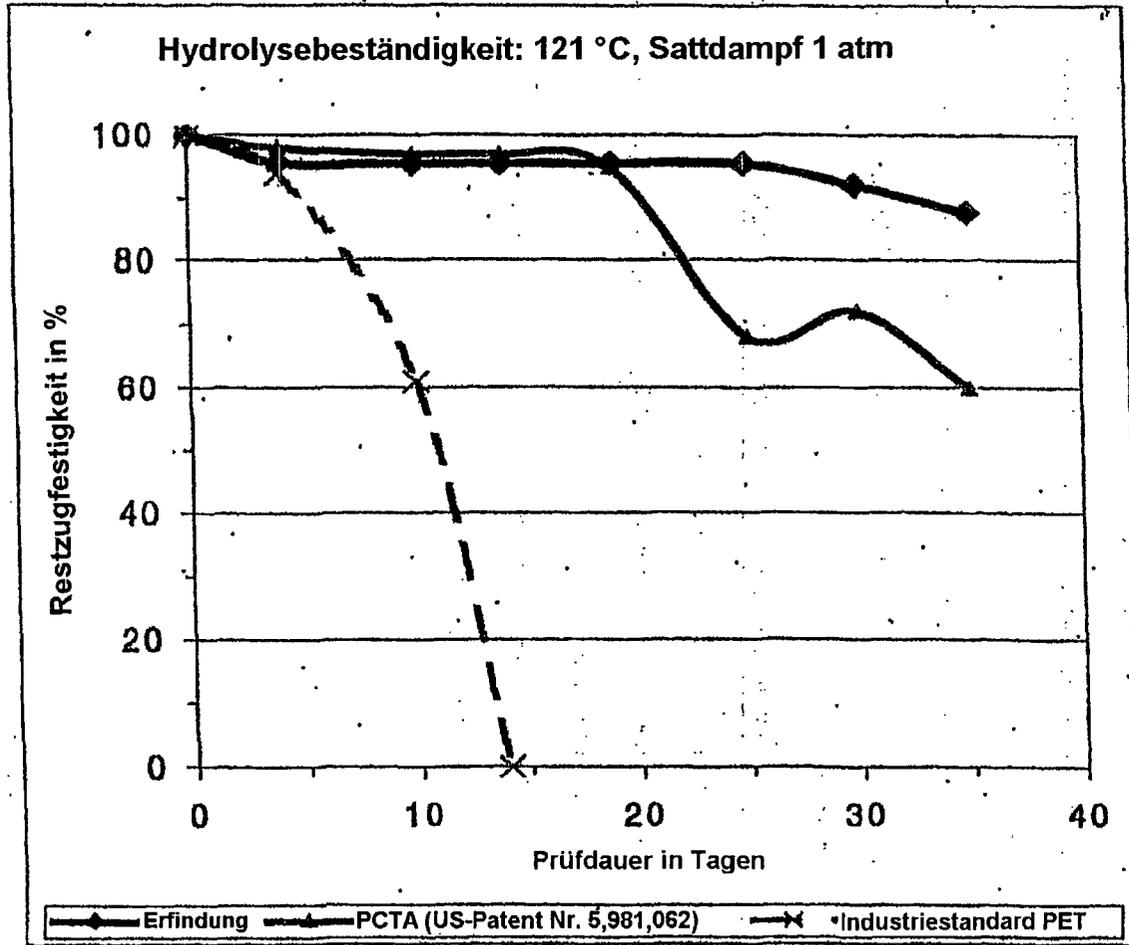


Fig. 2

