



(11) **EP 1 544 331 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
09.09.2009 Patentblatt 2009/37

(51) Int Cl.:
D01F 6/62 (2006.01) **D01F 6/92** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04027655.2**

(22) Anmeldetag: **22.11.2004**

(54) **Polyesterfasern, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

Polyester fibres, process for their production and their use.

Fibres de polyester, leur procédé de fabrication et leur utilisation

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(74) Vertreter: **Ackermann, Joachim**
Postfach 11 13 26
60048 Frankfurt am Main (DE)

(30) Priorität: **19.12.2003 DE 10359763**

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 016 142 **US-A1- 2004 214 984**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.06.2005 Patentblatt 2005/25

(73) Patentinhaber: **Teijin Monofilament Germany
GmbH**
86399 Bobingen (DE)

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** Bd. 1998, Nr. 02, 30. Januar 1998 (1998-01-30) & JP 09 263688 A (TORAY IND INC; TORAY MONOFILAMENT CO LTD), 7. Oktober 1997 (1997-10-07)
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** Bd. 012, Nr. 122 (C-488), 15. April 1988 (1988-04-15) & JP 62 243825 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 24. Oktober 1987 (1987-10-24)

(72) Erfinder: **Berndt, Kurt-Günter, Dr.**
86836 Graben (DE)

EP 1 544 331 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Polyesterfasern mit hoher Hydrolysebeständigkeit, insbesondere Monofilamente, die sich insbesondere in Anwendungen zur Verarbeitung und/oder Aufbewahrung von Lebensmitteln einsetzen lassen.

[0002] Es ist bekannt, dass Polyesterfasern, insbesondere Monofilamente für technische Anwendungen, in den meisten Fällen beim Gebrauch hohen mechanischen und oder thermischen Belastungen unterworfen werden. Hinzu kommen in vielen Fällen Belastungen durch chemische und andere Umgebungseinflüsse, denen das Material einen ausreichenden Widerstand entgegensetzen muss. Bei all diesen Belastungen muss das Material eine gute Dimensionsstabilität und Konstanz der Kraft-Dehnungseigenschaften über möglichst lange Benutzungszeiträume aufweisen.

[0003] Ein Beispiel für technische Anwendungen, bei denen die Kombination hoher mechanischer, thermischer und chemischer Beanspruchungen vorliegt, ist der Einsatz von Monofilamenten in Filtern, Sieben oder als Förderbänder. Dieser Einsatz verlangt ein Monofilamentmaterial mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften, wie hohem Anfangsmodul, Reißfestigkeit, Knoten- und Schlingenfestigkeit, sowie eine hohe Abriebfestigkeit verbunden mit einer hohen Hydrolyseresistenz, um den hohen Beanspruchungen bei dessen Einsatz zu widerstehen und um eine ausreichende Standzeit der Siebe oder Förderbänder zu gewährleisten.

[0004] Formmassen mit hoher chemischer und physikalischer Beständigkeit und deren Einsatz zur Faserherstellung sind bekannt. Verbreitet verwendete Materialien dafür sind Polyester. Es ist auch bekannt, diese Polymere mit anderen Materialien zu kombinieren, um beispielsweise die Hydrolysebeständigkeit gezielt einzustellen.

[0005] In der industriellen Produktion, wie bei der Herstellung oder Verarbeitung von Lebensmitteln werden Filter oder Förderbänder in Prozessen eingesetzt, die bei erhöhten Temperaturen ablaufen und in denen feucht-heiße Umgebungen vorliegen. Chemiefasern auf Polyesterbasis sind für den Kontakt mit Lebensmitteln zugelassen. Beim Einsatz in feucht-heißen Umgebungen neigen Polyester jedoch zum hydrolytischen Abbau.

[0006] Es gibt bereits eine Reihe von Ansätzen, um dieses nachteilige Verhalten von Polyestern zu verlangsamen oder ganz zu vermeiden. Eine mögliche Maßnahme besteht in der Verringerung der Anzahl freier Carboxylgruppen.

[0007] Der Verschluss von Carboxylgruppen mit Carbodiimiden ist bekannt, beispielsweise aus den DE-A-39 30 845, DE-A-41 08 278, EP-A-417,717 und EP-A-503,421.

[0008] Aus der US-A-4,016,142 ist bekannt, dass der Gehalt an freien Carboxylgruppen in Polyestern durch Zusatz von einem Glycidylether reduziert werden kann.

[0009] In der US-A-4,284,540 werden Polyethylenterephthalat-Formmassen beschrieben, die ein Polyolefin-Copolymer, den Glycidylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und das Bariumsalz einer langkettigen Fettsäure enthalten.

[0010] Die bislang verfolgten Ansätze führen zu stabilisierten Polyestern mit einer ausgezeichneten Hydrolysestabilität. Allerdings sind die eingesetzten Verbindungen für die Anwendung mit Lebensmitteln problematisch.

[0011] Ausgehend von diesem Stand der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Polyesterfasern bereitzustellen, die eine ausgezeichnete Hydrolysestabilität aufweisen und die sich für die Herstellung von Lebensmittelbedarfsgegenständen, wie Förderbändern oder Sieben, eignen.

[0012] Mit der vorliegenden Erfindung werden Polyesterfasern, insbesondere Monofilamente, bereitgestellt, die einerseits bei der Verarbeitung und/oder Lagerung von Lebensmitteln eingesetzt werden können und die eine gegenüber dem unmodifizierten und eine gleiche Carboxylgruppenanzahl aufweisenden Polyester verbesserte Hydrolysebeständigkeit aufweisen.

[0013] Die Erfindung betrifft Polyesterfasern mit einem Gehalt an freien Carboxylgruppen von weniger als 3 mval/kg, die mit einer Epoxidzusammensetzung enthaltend mindestens einen epoxidierten Fettsäureester mit einem Epoxidgehalt von mindestens 1,5 Gew. %, bezogen auf die Zusammensetzung, stabilisiert worden sind.

[0014] Bevorzugt werden Polyesterfasern mit einem Gehalt an freien Carboxylgruppen von kleiner gleich 3 mval/kg, die mit einer Epoxidzusammensetzung enthaltend

- a) epoxidierte Fettsäureester, und
- b) epoxidierte Fettsäureglyceride,

welche einen Epoxidgehalt von mindestens 1,5 Gew. %, bezogen auf die Zusammensetzung, aufweist, stabilisiert worden sind.

[0015] Die faserbildenden Polyester können beliebiger Natur sein, solange diese in der Schmelze verformbar sind und der Faser die für den jeweiligen Anwendungszweck gewünschten Eigenschaften verleihen.

[0016] Diese thermoplastischen Polyester und/oder aromatischen flüssig-kristallinen Polyester sind an sich bekannt.

[0017] Beispiele dafür sind faserbildende Polyester wie Polycarbonat oder aliphatisch/aromatische Polyester, wie z.B. Polybutylenterephthalat, Polycyclohexandimethylterephthalat, Polyethylenaphthalat oder insbesondere Polyethylenterephthalat, aber auch vollständig aromatische, flüssig-kristalline Polyester, wie Polyoxibenzonaphtat. Bausteine von

fadenbildenden Polyestern sind vorzugsweise Diole und Dicarbonsäuren, bzw. entsprechend aufgebaute Oxycarbonsäuren. Hauptsäurebestandteil der Polyester ist Terephthalsäure oder Cyclohexandicarbonsäure, aber auch andere aromatische und/oder aliphatische bzw. cycloaliphatische Dicarbonsäuren können geeignet sein, vorzugsweise para- oder transständige aromatische Verbindungen, wie z.B. 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder 4,4'-Biphenyldicarbonsäure, aber auch p-Hydroxy-benzoesäure. Aliphatische Dicarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure oder Sebacinsäure werden vorzugsweise in Kombination mit aromatischen Dicarbonsäuren eingesetzt.

[0018] Typische geeignete zweiwertige Alkohole sind aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Diole, beispielsweise Ethylenglykol, Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol aber auch Hydrochinon. Bevorzugt sind aliphatische Diole, die zwei bis vier Kohlenstoffatome aufweisen, insbesondere Ethylenglykol; weiterhin bevorzugt sind cycloaliphatische Diole, wie 1,4-Cyclohexandimethanol.

[0019] Bevorzugt werden Polyester eingesetzt, die wiederkehrende Struktureinheiten aufweisen, die sich ableiten von einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diol.

[0020] Bevorzugt eingesetzte thermoplastische Polyester werden insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenterephthalat, Polyethylenaphthalat, Polybutylenaphthalat, Polypropylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polycyclohexandimethanolteterephthalat, Polycarbonat oder einem Copolykondensat enthaltend Polybutylenglykol-, Terephthalsäure- und Naphthalindicarbonsäureeinheiten.

[0021] Weitere bevorzugt eingesetzte thermoplastische Polyester sind aromatische, flüssigkristalline Polyester, insbesondere Polyester enthaltend p-Hydroxybenzoateinheiten.

[0022] Die erfindungsgemäß stabilisierten Polyesterformkörper zeigen eine signifikante Verringerung der Abbauneigung des Polyesters, so dass beispielsweise Lebensdauern von Monofilamenten erzielt werden können, die denen von Monofilamenten auf der Basis von äußerst beständigen Fasermaterialien, wie Polyarylsulfiden oder -oxiden, gleichwertig sind.

[0023] Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyester weisen üblicherweise Lösungviskositäten (IV-Werte) von mindestens 0,60 dl/g, vorzugsweise von 0,60 bis 1,05 dl/g, besonders bevorzugt von 0,62 - 0,93 dl/g, auf (gemessen bei 25°C in Dichloressigsäure (DCE)).

[0024] Die erfindungsgemäß eingesetzten Hydrolyseschutzmittel verleihen den Polyesterfasern einen ausgezeichneten Hydrolyseschutz ohne dabei toxisch zu wirken.

[0025] Die erfindungsgemäß eingesetzten Hydrolyseschutzmittel können durch einfaches Vermischen der Komponenten hergestellt werden.

[0026] Die als erfindungsgemäß verwendete Hydrolyseschutzmittel eingesetzten epoxidierten Fettsäureester leiten sich von beliebigen Fettsäuren ab, die mit beliebigen, vorzugsweise aliphatischen Alkoholen verestert sind.

[0027] Vorzugsweise weisen die Fettsäuren sechs bis dreißig Kohlenstoffatome auf, insbesondere zehn bis zwanzig Kohlenstoffatome. Die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Hydrolyseschutzmittel eingesetzten epoxidierten Fettsäureester weisen mindestens eine Doppelbindung auf. Diese kann sich im Alkoholteil oder vorzugsweise im Säureteil befinden. Es sind auch Fettsäureester mit mehreren Doppelbindungen als Ausgangsmaterialien einsetzbar. Bei diesen Verbindungen handelt es sich insbesondere um Ester der sogenannten omega-Fettsäuren, die beispielsweise in Fischölen vorkommen. Die Alkohole können tertiäre, sekundäre oder primäre aliphatische Alkohole sein und weisen in der Regel ein bis zehn Kohlenstoffatome auf.

[0028] Bevorzugt eingesetzte Hydrolysestabilisatoren enthalten a) epoxidierte Fettsäurealkylester und b) epoxidierte Fettsäureglyceride.

[0029] Die als Komponente b) eingesetzten epoxidierten Fettsäureglyceride leiten sich von beliebigen Fettsäuren ab, die mit Glycerin verestert oder teilverestert sind. Vorzugsweise weisen die Fettsäuren sechs bis dreißig Kohlenstoffatome auf, insbesondere zehn bis zwanzig Kohlenstoffatome. Die Fettsäuren sind vorzugsweise ungesättigt und können ein- oder mehrere Doppelbindungen aufweisen.

[0030] Zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Hydrolyseschutzmittels besonders geeignete epoxidierte Fettsäureglyceride sind epoxidiertes Sojabohnenöl, epoxidiertes Leinöl, epoxidiertes Rüböl, epoxidiertes Sonnenblumenöl und epoxidiertes Fischöl.

[0031] Als epoxidierte Fettsäureester werden bevorzugt die thermisch stabilen C₁-C₈-Alkylester, insbesondere die 2-Ethylhexylester, ungesättigter Fettsäuren oder Fettsäuregemische der Rüböl, Leinöl, Sojaöl oder Fischöl zugrundeliegenden Fettsäuren eingesetzt.

[0032] Die Herstellung der epoxidierten Produkte kann durch an sich bekannte Epoxidierung der entsprechenden Ausgangsprodukte (Ester bzw. Glyceride) mit Perverbindungen, wie Persäuren oder Wasserstoffperoxid, oder mit aktiviertem Sauerstoff, beispielsweise mit Ozon, erfolgen.

[0033] Der Epoxidgehalt des erfindungsgemäß eingesetzten Hydrolysestabilisators kann ebenfalls in weiten Bereich schwanken, beträgt jedoch mindestens 1,5 Gew. % an Sauerstoff, bezogen auf die Gesamtmenge an epoxidierten Komponenten. Vorzugsweise bewegt sich der Epoxidgehalt im Bereich von 1,5 bis 15 Gew. %, insbesondere von 4 bis 8 Gew. %.

[0034] Das Mengenverhältnis von Komponente a) zu b) kann in weiten Bereichen schwanken. Typischerweise beträgt

die Menge an Komponente a) 90 bis 10 Gew. % und die Menge an Komponente b) 10 bis 90 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge an Komponenten a) und b).

[0035] Art und Menge der Komponenten a) und b) werden vorzugsweise so gewählt, dass flüssige Produkte erhalten werden.

[0036] Bevorzugt enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Hydrolyseschutzmittel noch mindestens ein Carbodiimid als Komponente c).

[0037] In dieser Ausführungsform weist das Hydrolyseschutzmittel vorzugsweise 90 bis 10 Gew. % Komponente a), 9,9 bis 60 Gew. % Komponente b) und 0,1 bis 30 Gew. % Komponente c) auf (bezogen auf die Gesamtmenge an Komponenten a) bis c)).

[0038] Der NCN-Gehalt beträgt hierbei mindestens 2,0 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge an Komponenten a) bis c).

[0039] Besonders bevorzugt wird ein Hydrolyseschutzmittel eingesetzt, das ausschließlich aus den Komponenten a) und b) besteht.

[0040] Die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterfasern oder bei der Herstellung des Polyesters zugesetzte Menge an Epoxidzusammensetzung ist so zu wählen, dass sich der gewünschte Gehalt an freien Carboxylgruppen von 0 bis 3 mval/kg, vorzugsweise von nicht mehr als 2 mval/kg Polyester ergibt.

[0041] Die Menge an Epoxidzusammensetzung kann dabei so gewählt werden, dass nach dem Einstellen des gewünschten Gehaltes an freien Carboxylgruppen praktisch sämtliche Epoxidgruppen verbraucht sind.

[0042] Vorzugsweise wählt man jedoch größere Mengen, um eine Depotwirkung zu erzielen.

[0043] Typischerweise beträgt die Menge an Epoxidzusammensetzung 0,05 bis 30 Gew. %, bezogen auf die Polyesterfaser. Bevorzugt werden 0,1 bis 10 Gew. % verwendet.

[0044] Unter Polyesterfasern sind im Rahmen dieser Beschreibung beliebige Polyester enthaltende Fasern zu verstehen.

[0045] Beispiele dafür sind Filamente oder Stapelfasern, die aus mehreren einzelnen Fasern bestehen, insbesondere jedoch Monofilamente sind.

[0046] Die erfindungsgemäßen Polyesterfasern können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

[0047] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterfasern umfassend die Maßnahmen:

- i) Vermischen von Polyestergranulat mit der oben definierten Epoxidzusammensetzung,
- ii) Extrudieren des Gemisches enthaltend Polyester und Epoxidzusammensetzung durch eine Spinn Düse, und
- iii) Abziehen des gebildeten Filaments.

[0048] Dabei ist die Menge der Epoxidzusammensetzung so zu wählen, dass der Gehalt von freien Carboxylgruppen in der Polyesterfaser 3 mval/kg nicht überschreitet.

[0049] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterfasern umfassend die Maßnahmen:

- iv) Zuführen von Polyestergranulat, das vor oder während der Polykondensation mit der oben definierten Epoxidzusammensetzung vermischt worden ist, in einen Extruder, und
- ii) Extrudieren des Gemisches enthaltend Polyester und Epoxidzusammensetzung durch eine Spinn Düse, und
- iii) Abziehen des gebildeten Filaments.

[0050] Auch bei dieser Variante ist die Menge der Epoxidzusammensetzung so zu wählen, dass der Gehalt von freien Carboxylgruppen in der Polyesterfaser 3 mval/kg nicht überschreitet.

[0051] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren wird das gebildete Polyesterfilament ein- oder mehrfach verstreckt.

[0052] Die erfindungsgemäßen Polyesterfasern können in beliebiger Form vorliegen, beispielsweise als Multifilamente, als Stapelfasern oder insbesondere als Monofilamente.

[0053] Der Titer der erfindungsgemäßen Polyesterfasern kann ebenfalls in weiten Bereichen schwanken. Beispiele dafür sind 100 bis 45.000 dtex, insbesondere 400 bis 7.000 dtex.

[0054] Besonders bevorzugt werden Monofilamente, deren Querschnittsform rund, oval oder n-eckig ist, wobei n größer gleich 3 ist.

[0055] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterfasern kann ein handelsüblicher Polyester-Rohstoff verwendet werden. Dieser weist typischerweise Gehalte von freien Carboxylgruppen von 15 bis 50 mval/kg Polyester auf. Bevorzugt werden durch Festphasenkondensation hergestellte Polyester-Rohstoffe eingesetzt; bei diesen beträgt der Gehalt an freien Carboxylgruppen typischerweise 5 bis 20 mval/kg, bevorzugt weniger als 8 mval/kg Polyester.

[0056] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterfasern kann aber auch ein bereits hydrolysestabilisierter

Polyester-Rohstoff verwendet werden. Bei dessen Herstellung wurde das Stabilisatorgemisch enthaltend Komponenten a) und b) während der Polykondensation und/oder mindestens einer der Monomeren zugesetzt. Dieser Polyester-Rohstoff weist bereits vor der Faserherstellung einen Gehalt von Carboxylgruppen von kleiner gleich 3 mval/kg auf.

[0057] Nach dem Verpressen der Polymerschmelze durch eine Spinn Düse wird der heiße Polymerfaden abgekühlt, z.B. in einem Kühlbad, vorzugsweise in einem Wasserbad, und anschließend aufgewickelt oder abgezogen. Die Abziehgeschwindigkeit ist dabei größer als die Spritzgeschwindigkeit der Polymerschmelze.

[0058] Die so hergestellte Polyesterfaser wird anschließend vorzugsweise einer Nachverstreckung, besonders bevorzugt in mehreren Stufen, insbesondere einer zwei- oder dreistufigen Nachverstreckung, mit einem Gesamtverstreckungsverhältnis von 3 : 1 bis 8 : 1, vorzugsweise 4 : 1 bis 6 : 1, unterzogen.

[0059] Nach der Verstreckung schließt sich vorzugsweise eine Thermofixierung an, wobei Temperaturen von 130 bis 280°C zum Einsatz kommen; dabei wird bei konstanter Länge gearbeitet oder es wird ein Schrumpf von bis zu 30 % zugelassen.

[0060] Als besonders vorteilhaft für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterfasern hat es sich erwiesen, wenn bei einer Schmelzetemperatur im Bereich von 285 bis 315°C und bei einem Verzug von 2 : 1 bis 6 : 1 gearbeitet wird.

[0061] Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt üblicherweise 10 - 100 m pro Minute, vorzugsweise 10 - 40 m pro Minute.

[0062] Die erfindungsgemäßen Polyesterfasern können neben dem Hydrolysestabilisator noch weitere Hilfsstoffe enthalten. Beispiele dafür sind Verarbeitungshilfsmittel, Antioxidantien, Weichmacher, Gleitmittel, Pigmente, Mattierungsmittel, Viskositätsmodifizierer oder Kristallisationsbeschleuniger.

[0063] Beispiele für Verarbeitungshilfsmittel sind Siloxane, Wachse oder längerkettige Carbonsäuren oder deren Salze, aliphatische, aromatische Ester oder Ether.

[0064] Beispiele für Antioxidantien sind Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäureester oder sterisch gehinderte Phenole.

[0065] Beispiele für Pigmente oder Mattierungsmittel sind organische Farbstoff-pigmente oder Titandioxid.

[0066] Beispiele für Viskositätsmodifizierer sind mehrwertige Carbonsäuren und deren Ester oder mehrwertige Alkohole.

[0067] Die erfindungsgemäßen Polyesterfasern werden insbesondere zur Herstellung Gegenständen, die bei der Verarbeitung und/oder Aufbewahrung von Lebensmitteln eingesetzt werden, verwendet.

[0068] Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Polyesterfasern zur Herstellung von Flächegebilden, insbesondere von Geweben, eingesetzt, welche in der lebensmittelverarbeitenden Industrie eingesetzt werden.

[0069] Eine weitere Verwendung der erfindungsgemäßen Polyesterfasern in der Form von Monofilamenten betrifft deren Einsatz als Förderbänder oder als Komponenten von Förderbändern in der lebensmittelverarbeitenden Industrie.

[0070] Diese Verwendungen sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0071] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

[0072] Die Komponenten Polyethylenterephthalat ("PET") und Hydrolysestabilisator wurden im Extruder vermischt, aufgeschmolzen und durch eine 12 Loch Spinn Düse mit einem Lochdurchmesser von 1,10 mm bei einer Fördermenge von 292,3 g/min und einer Abzugsgeschwindigkeit von 32,7 m/min zu Monofilamenten versponnen, zweifach verstreckt (erste Verstreckung im Wasserbad bei 80°C; zweite Verstreckung im Wasserbad bei 90°C), sowie im Heißluftkanal bei 235°C thermofixiert. Die Gesamtverstreckung betrug 4,28 : 1. Der Enddurchmesser der Monofilamente betrug 0,40 mm.

[0073] Als PET wurde eine festphasenkondensierte Type mit einem Gehalt an freien Carboxylgruppen von etwa 7 mval/kg eingesetzt.

[0074] Als Hydrolysestabilisator wurde ein Gemisch epoxidierter Fettsäurealkylester und epoxidierter Fettsäureglyceride eingesetzt (Versuchsprodukt Synbio Hystab der Fa. Schäfer-Additivsysteme GmbH, Slevogtsweg 10, 67122 Altrip).

[0075] In der nachfolgenden Tabelle sind die bei den einzelnen Versuchen verwendeten Dosierungen, der Gehalt an freien Carboxylgruppen des stabilisierten Produktes sowie die Restfestigkeit nach 80-stündiger Behandlung in feucht-heißer Umgebung bei 135°C (Hydrolyseresistenz) zusammengestellt.

Beispiel Nr.	Menge an Hydrolysestabilisator [Gew. %]	Gehalt an freien Carboxylgruppen [mval/kg]	Festigkeit vor Hydrolyseprüfung [N]	Festigkeit nach 80 h in gesättigtem Wasserdampf von 135 °C [N]	Restfestigkeit nach Hydrolyse [%]
Vergleich 1	-	7	66,7	- ¹⁾	0
Vergleich 2	0,5	4	67,0	- ¹⁾	0
1	1,0	3	65,4	12,7	19
2	1,5	<2	63,3	17,7	28

(fortgesetzt)

Beispiel Nr.	Menge an Hydrolysestabilisator [Gew. %]	Gehalt an freien Carboxylgruppen [mval/kg]	Festigkeit vor Hydrolyseprüfung [N]	Festigkeit nach 80 h in gesättigtem Wasserdampf von 135 °C [N]	Restfestigkeit nach Hydrolyse [%]
3	2,0	<2	63,0	16,5	26
4	2,5	<2	62,1	16,9	27
1) - bedeutet "nicht messbar"; das Monofilament ist spröde und zerfällt					

Patentansprüche

1. Polyesterfasern mit einem Gehalt von freien Carboxylgruppen von kleiner gleich 3 mval/kg, die mit einer Epoxidzusammensetzung enthaltend mindestens einen epoxidierten Fettsäureester mit einem Epoxidgehalt von mindestens 1,5 Gew. %, bezogen auf die Zusammensetzung, stabilisiert worden sind.
2. Polyesterfasern nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Epoxidzusammensetzung
 - a) epoxidierte Fettsäureester, und
 - b) epoxidierte Fettsäureglyceride,
 enthält und einen Epoxidgehalt von mindestens 1,5 Gew. %, bezogen auf die Zusammensetzung, aufweist.
3. Polyesterfasern nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Epoxidzusammensetzung aus
 - a) 90 bis 10 Gew. % langkettigen epoxidierten Fettsäurealkylestern, und
 - b) 10 bis 90 Gew. % epoxidierten Fettsäureglyceriden
 besteht, und einen Epoxidgehalt von mindestens 1,5 Gew. % aufweist.
4. Polyesterfasern nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Epoxidzusammensetzung
 - a) 90 bis 10 Gew. % langkettige epoxidierte Fettsäurealkylester,
 - b) 9,9 bis 60 Gew. % epoxidierte Fettsäureglyceride, und
 - c) 0,1 bis 30 Gew. % Carbodiimide
 enthält, und einen Epoxidgehalt von mindestens 1,5 Gew. % und einen Gehalt an NCN-Gruppen von mindestens 2,0 Gew. % aufweist.
5. Polyesterfasern nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge der Epoxidzusammensetzung 0,1 bis 10 Gew. %, bezogen auf den Polyesterformkörper, beträgt.
6. Polyesterfasern nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Faser ein Monofilament ist.
7. Polyesterfasern nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyester wiederkehrende Struktureinheiten aufweist, die sich ableiten von einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diol, insbesondere wiederkehrende Polyethylterephthalateinheiten.
8. Polyesterfasern nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyester ein flüssig-kristalliner Polyester ist.
9. Verfahren zur Herstellung der Polyesterfasern nach Anspruch 1 umfassend die Maßnahmen:
 - i) Vermischen von Polyestergranulat mit der Epoxidzusammensetzung nach Anspruch 1, und
 - ii) Extrudieren des Gemisches enthaltend Polyester und Epoxidzusammensetzung durch eine Spinn Düse, und

iii) Abziehen des gebildeten Filaments,

mit der Maßgabe, dass die Menge der Epoxidzusammensetzung so gewählt wird, dass der Gehalt von freien Carboxylgruppen in der Polyesterfaser 3 mval/kg nicht überschreitet.

10. Verfahren zur Herstellung der Polyesterfasern nach Anspruch 1 umfassend die Maßnahmen:

- iv) Zuführen von Polyestergranulat, das vor oder während der Polykondensation mit der Epoxidzusammensetzung nach Anspruch 1 vermischt worden ist, in einen Extruder, und
- ii) Extrudieren des Gemisches enthaltend Polyester und Epoxidzusammensetzung durch eine Spinn Düse, und
- iii) Abziehen des gebildeten Filaments,

mit der Maßgabe, dass die Menge der Epoxidzusammensetzung so gewählt worden ist, dass der Gehalt von freien Carboxylgruppen in der Polyesterfaser 3 mval/kg nicht überschreitet.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyesterfaser ein- oder mehrfach verstreckt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der Polyesterfaser ein durch Festphasenkondensation hergestellter Polyester eingesetzt wird.

13. Verwendung von Polyesterfasern nach Anspruch 1 zur Herstellung Gegenständen, die bei der Verarbeitung und/oder Aufbewahrung von Lebensmitteln eingesetzt werden.

14. Verwendung von Polyesterfasern nach Anspruch 1 zur Herstellung von Flächengebilden, insbesondere von Geweben, welche in der lebensmittelverarbeitenden Industrie eingesetzt werden.

15. Verwendung von Polyesterfasern nach Anspruch 1 in der Form von Monofilamenten als Förderbänder oder als Komponenten von Förderbändern in der lebensmittelverarbeitenden Industrie.

Claims

1. Polyester fibers having a free carboxyl group content of not more than 3 meq/kg which are stabilized by an epoxide composition comprising at least one epoxidized fatty acid ester having an epoxide content of not less than 1.5% by weight, based on the composition.

2. Polyester fibers according to claim 1, **characterized in that** the epoxide composition comprises

- a) epoxidized fatty acid esters, and
- b) epoxidized fatty acid glycerides,

and has an epoxide content of not less than 1.5% by weight, based on the composition.

3. Polyester fibers according to claim 2, **characterized in that** the epoxide composition consists of

- a) 90% to 10% by weight of long-chain epoxidized fatty acid alkyl esters and
- b) 10% to 90% by weight of epoxidized fatty acid glycerides,

and has an epoxidized content of not less than 1.5% by weight.

4. Polyester fibers according to claim 1, **characterized in that** the epoxide composition comprises

- a) 90% to 10% by weight of long-chain epoxidized fatty acid alkyl esters,
- b) 9.9% to 60% by weight of epoxidized fatty acid glycerides and
- c) 0.1 % to 30% by weight of carbodiimides,

and has an epoxide content of not less than 1.5% by weight and an NCN group content of not less than 2.0% by weight.

5. Polyester fibers according to claim 1, **characterized in that** the amount of epoxide composition is in the range from 0.1% to 10% by weight, based on the shaped polyester article.

6. Polyester fibers according to claim 1, **characterized in that** the fiber is a monofilament.

7. Polyester fibers according to claim 1, **characterized in that** the polyester comprises structural repeat units derived from an aromatic dicarboxylic acid and an aliphatic and/or cycloaliphatic diol, especially polyethylene terephthalate repeat units.

8. Polyester fibers according to claim 1, **characterized in that** the polyester is a liquid crystal polyester.

9. Process for producing the polyester fibers according to claim 1, the - process comprising the measures of:

- i) mixing polyester pellet with the epoxide composition according to claim 1, and
- ii) extruding the mixture comprising polyester and epoxide composition through a spinneret die, and
- iii) withdrawing the resulting filament,

with the proviso that the amount of epoxide composition is chosen such that the level of free carboxyl groups in the polyester fiber does not exceed 3 meq/kg.

10. Process for producing the polyester fibers according to claim 1, the process comprising the measures of:

- iv) feeding an extruder with polyester pellet mixed with the epoxide composition according to claim 1 before or during the polycondensation, and
- ii) extruding the mixture comprising polyester and epoxide composition through a spinneret die, and
- iii) withdrawing the resulting filament,

with the proviso that the amount of epoxide composition is chosen such that the level of free carboxyl groups in the polyester fiber does not exceed 3 meq/kg.

11. Process according to claim 10 or claim 11, **characterized in that** the polyester fiber is subjected to single or multiple drawing.

12. Process according to claim 10 or claim 11, **characterized in that** the polyester fiber is produced using a polyester produced by solid state condensation.

13. Use of polyester fibers according to claim 1 for producing articles used in food processing and/or storage.

14. Use of polyester fibers according to claim 1 for producing sheetlike structures, especially wovens, used in the food-processing industry.

15. Use of polyester fibers according to claim 1 in the form of monofilaments as conveyor belts or as components of conveyor belts in the food-processing industry.

Revendications

1. Fibres de polyester avec une teneur en groupes carboxyle libres inférieure ou égale à 3 mval/kg, qui ont été stabilisés par une composition d'époxyde contenant au moins un ester d'acide gras époxydé avec une teneur en époxyde d'au moins 1,5 % en poids, rapportée à la composition.

2. Fibres de polyester selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** la composition d'époxyde contient

- a) des esters d'acides gras époxydés, et
- b) des glycérides d'acides gras époxydés,

et présente une teneur en époxyde d'au moins 1,5 % en poids, rapportée à la composition.

3. Fibres de polyester selon la revendication 2, **caractérisées en ce que** la composition d'époxyde contient :

- a) 90 à 10 % en poids d'esters alkyliques d'acides gras époxydés à chaînes longues, et
- b) 10 à 90 % en poids de glycérides d'acide gras époxydés

et présente une teneur en époxyde d'au moins 1,5 % en poids.

4. Fibres de polyester selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** la composition d'époxyde contient

- a) 90 à 10 % en poids d'esters alkyliques d'acides gras époxydés à chaînes longues,
- b) 9,9 à 60 % en poids de glycérides d'acides gras époxydés, et
- c) 0,1 à 30 % en poids de carbodiimides

et présente une teneur en époxyde d'au moins 1,5 % en poids et une teneur en groupes NCN d'au moins 2,0 % en poids.

5. Fibres de polyester selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** la quantité de la composition d'époxyde est de 0,1 à 10 % en poids, rapportée au corps moulé en polyester.

6. Fibres de polyester selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** la fibre est un monofilament.

7. Fibres de polyester selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** le polyester présente des unités de structure répétées qui dérivent d'un acide dicarboxylique aromatique et d'un diol aliphatique et /ou cycloaliphatique, en particulier des unités répétées de poly(téréphtalate d'éthylène).

8. Fibres de polyester selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** le polyester est un polyester cristallin liquide.

9. Procédé de fabrication des fibres de polyester selon la revendication 1, comprenant les mesures :

- i) mélangeage de granulés de polyester avec la composition d'époxyde selon la revendication 1, et
- ii) extrusion du mélange contenant le polyester et la composition d'époxyde à travers une filière, et
- iii) extraction du filament formé,

avec la spécification, que la quantité de la composition d'époxyde est choisie de telle sorte que la teneur en groupes carboxyles libres dans la fibre de polyester ne dépasse pas 3 mval/kg.

10. Procédé pour la fabrication des fibres de polyester selon la revendication 1, comprenant les mesures :

- iv) amenée de granulé de polyester, qui a été mélangé avant ou pendant la polycondensation avec la composition d'époxyde selon la revendication 1, dans une extrudeuse, et
- ii) extrusion du mélange contenant le polyester et la composition d'époxyde à travers une filière, et
- iii) extraction du filament formé,

avec la spécification, que la quantité de la composition d'époxyde est choisie de telle sorte que la teneur en groupes carboxyles libres dans la fibre de polyester ne dépasse pas 3 mval/kg.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, **caractérisé en ce que** la fibre de polyester est étirée une ou plusieurs fois.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, **caractérisé en ce que** pour la fabrication de la fibre de polyester est utilisé un polyester préparé par condensation en phase solide.

13. Utilisation de fibres de polyester selon la revendication 1 pour la fabrication d'objets qui sont utilisés lors du traitement et/ou du stockage de denrées alimentaires.

14. Utilisation de fibres de polyester selon la revendication 1 pour la fabrication d'objets plats, en particulier de textiles, lesquels sont utilisés dans l'industrie traitant les denrées alimentaires.

EP 1 544 331 B1

15. Utilisation de fibres de polyester selon la revendication 1 en forme de monofilaments comme bandes transporteuses ou comme composants de bandes transporteuses dans l'industrie traitant les denrées alimentaires.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 3930845 A [0007]
- DE 4108278 A [0007]
- EP 417717 A [0007]
- EP 503421 A [0007]
- US 4016142 A [0008]
- US 4284540 A [0009]