



(11) **EP 1 743 963 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**17.01.2007 Patentblatt 2007/03**

(51) Int Cl.:  
**D01F 6/62** (2006.01) **D01F 1/10** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06012933.5**

(22) Anmeldetag: **23.06.2006**

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

(30) Priorität: **16.07.2005 DE 102005033350**

(71) Anmelder: **Teijin Monofilament Germany GmbH  
86399 Bobingen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Delker, Rex, Dr.**  
**86517 Wehringen (DE)**  
• **Brüning, Hans-Joachim**  
**86179 Augsburg (DE)**

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

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

(57) Beschrieben werden Fasern enthaltend aliphatisch-aromatischen Polyester und nicht schichtförmige, plättchenförmige Teilchen ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Oxide, Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitride und Carbide, deren Dicke von 20 nm bis kleiner gleich 100 nm ist und deren Aspektver-

hältnis nicht mehr als 20:1 beträgt.

Die Polyesterfasern weisen eine ausgezeichnete Biegebeständigkeit auf, zeigen einen deutlich reduzierten Abrieb und lassen sich zur Herstellung von Sieben oder anderen technischen Geweben einsetzen.

**EP 1 743 963 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Polyesterfasern mit hoher Abrieb- und Biegebeständigkeit, insbesondere Monofilamente, die sich beispielsweise in Sieben oder in Förderbändern 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 Abriebfestigkeit gezielt einzustellen.

**[0005]** In der industriellen Produktion, wie bei der Herstellung oder Verarbeitung von Papieren, werden Filter oder Förderbänder in Prozessen eingesetzt, die bei erhöhten Temperaturen ablaufen und in denen feucht-heiße Umgebungen vorliegen. Chemiefasern auf Polyesterbasis haben sich in solchen Umgebungen zwar bewährt, beim Einsatz in feucht-heißen Umgebungen neigen Polyester neben hydrolytischem Abbau auch zum mechanischen Abrieb.

**[0006]** Bei technischen Einsätzen kann Abrieb die unterschiedlichsten Ursachen haben. So wird das Blattbildungssieb in Papiermaschinen zur Entwässerung über Saugkästen gezogen mit der Folge eines erhöhten Siebverschleißes. In der Trockenpartie der Papiermaschine tritt Siebverschleiß durch Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen Papierbahn und Sieboberfläche bzw. zwischen Sieboberfläche und Oberfläche der Trockentrommeln auf. Auch in anderen technischen Geweben tritt Gewebeverschleiß durch Abrieb auf; so z.B. in Transportbändern durch Schleifen über feststehende Oberflächen, in Filtergeweben durch das mechanische Abreinen und in Siebdruckgeweben durch das Führen einer Rakel über die Sieboberfläche.

**[0007]** Die Verbesserung von mechanischen Fasereigenschaften durch den Zusatz von Füllstoffen ist an sich bekannt.

**[0008]** In der GB-A-759,374 wird die Herstellung von Kunstfasern und Filmen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften beschrieben. Das beanspruchte Verfahren ist durch den Einsatz von sehr feinteiligen Metalloxiden in der Form von Aerosolen gekennzeichnet. Teilchengrößen werden mit bis zu 150 nm angegeben. Als Beispiele für Polymere werden Viskose, Polyacrylnitril und Polyamide genannt.

**[0009]** Aus der EP-A-1,186,628 ist ein Polyesterrohstoff enthaltend fein dispergierte Kieselgele bekannt. Die einzelnen Teilchen besitzen Durchmesser bis zu 60 nm und Aggregate — falls vorhanden — sind nicht größer als 5 µm. Der Füllstoff soll zu Polyesterfasern mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, verbesserter Farbe und verbesserter Handhabbarkeit führen. Hinweise auf Einsatzgebiete für diese Polyesterfasern sind der Schrift nicht zu entnehmen.

**[0010]** In der US-A-6,544,644 (entsprechend WO-A-01/02,629) werden Monofilamente beschrieben, die sich unter anderem in Papiermaschinen einsetzen lassen. Die Beschreibung verweist hauptsächlich auf Polyamid-Monofilamente; ganz allgemein werden auch Polyesterrohstoffe erwähnt. Die beschriebenen Monofilamente sind durch die Anwesenheit nanoskaliger anorganischer Materialien gekennzeichnet. Diese bewirken eine vergrößerte Abriebbeständigkeit. Neben kugelförmigen Teilchen werden auch Plättchen beschrieben. Die beschriebenen nicht-kugelförmigen Teilchen sind Nanotone, also geschichtete Teilchen. Diese können mit Quellmitteln, wie Phosphonium- oder Ammoniumverbindungen behandelt werden, so dass sich die Schichtverbunde ganz oder zum Teil auflösen und dabei Teilchen entstehen, die in einer Dimension weniger als 10 nm dick sind. Im Falle von plättchenförmigen Teilchen erwähnt diese Schrift also entweder den Einsatz von geschichteten Teilchen, deren Schichtstruktur sich nicht oder nur zum Teil aufgelöst hat, wobei Aggregate mit Dicken unterhalb von 100 nm vorliegen oder deren Schichtstruktur sich vollständig aufgelöst hat, wobei Teilchen mit Dicken unterhalb von 10 nm vorliegen. Als ein Beispiel für diese Plättchen werden in dieser Schrift exfoliierte Montmorillonite erwähnt.

**[0011]** Der Einsatz von schichtförmigen und plättchenförmigen Nanoteilchen, sogenannten Nanotonen, in Polyester-Spinnmassen hat gezeigt, dass in der Regel dabei Schwierigkeiten beim Verspinnen auftreten. Entweder lassen sich die Spinnmassen überhaupt nicht verarbeiten oder es müssen besondere Maßnahmen getroffen werden, um überhaupt einen Faden erzeugen zu können. Setzt man hingegen Nanoteilchen mit zu geringer Dicke ein, so hat sich gezeigt, dass dabei Fasern entstehen, die keine befriedigenden textiltechnologischen Eigenschaften aufweisen. Es wird angenommen, dass der hohe Anteil an Grenzflächen, der durch diese sehr kleinen Teilchen im Polymer hervorgerufen wird, sich beim Verstrecken störend auswirkt, so dass die Polymerketten sich nach dem Verstreckprozess nur ungenügend ordnen. Dieses wirkt sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften, beispielsweise auf die Festigkeit, des Fadens aus.

**[0012]** Der Einsatz nanoskaliger Füllstoffe kann zu Fasern mit verbesserten mechanischen Eigenschaften führen. Im allgemeinen bewirken Füllstoffzusätze aber neben der gewünschten Verbesserung einiger Eigenschaften gleichzeitig die Verschlechterung anderer Eigenschaften.

**[0013]** Es wurde jetzt überraschend gefunden, daß ausgewählte Polyesterrohstoffe enthaltend bestimmte nanoskalige Füllstoffe eine gegenüber unmodifizierten Polyesterrohstoffen deutlich verbesserte Abriebbeständigkeit aufweisen, ohne daß durch den Füllstoffeinsatz deren dynamische Belastbarkeit, ausgedrückt durch die Biegebeständigkeit, nennenswert verringert wird oder sich sogar vergrößert. Dieses Eigenschaftsprofil wurde an ausgewählten Polyesterrohstoffen gefunden.

**[0014]** Ausgehend von diesem Stand der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, gefüllte Polyesterfasern bereitzustellen, die neben einer ausgezeichneten Abriebbeständigkeit im Vergleich mit den ungefüllten Polyesterfasern vergleichbare oder sogar verbesserte dynamische Belastbarkeiten aufweisen.

**[0015]** Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Bereitstellung von transparenten Fasern mit hoher Abriebbeständigkeit und ausgezeichneter dynamischer Belastbarkeit.

**[0016]** Die Erfindung betrifft Fasern enthaltend aliphatisch-aromatischen Polyester und nicht-schichtförmige, plättchenförmige Teilchen ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Oxide, Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitride und Carbide, deren Dicke 20 nm bis kleiner gleich 100 nm ist und deren Aspektverhältnis nicht mehr als 20:1 beträgt.

**[0017]** Unter Dicke wird im Rahmen dieser Beschreibung die geringste Ausdehnung des Teilchens entlang einer der Hauptträgheitsachsen verstanden.

**[0018]** Unter Aspektverhältnis wird im Rahmen dieser Beschreibung der Quotient aus der größten Ausdehnung des Teilchens entlang einer der Hauptträgheitsachsen zur geringsten Ausdehnung des Teilchens entlang einer der Hauptträgheitsachsen verstanden; d.h. das Aspektverhältnis ist der Quotient aus größter Länge des Teilchens (entlang einer der Hauptträgheitsachsen) zur Dicke.

**[0019]** Bevorzugt werden Polyesterfasern mit einem Gehalt an freien Carboxylgruppen von kleiner gleich 3 mval/kg.

**[0020]** Diese enthalten vorzugsweise ein Mittel zum Verschluß von freien Carboxylgruppen, beispielsweise ein Carbodiimid und/oder eine Epoxidverbindung.

**[0021]** Derartig ausgerüstete Polyesterfasern sind gegenüber hydrolytischem Abbau stabilisiert und eignen sich besonders zum Einsatz in feucht-heißen Umgebungen, insbesondere in Papiermaschinen oder als Filter.

**[0022]** Die faserbildenden Polyester können beliebiger Natur sein, solange diese aliphatische und aromatische Gruppen aufweisen und in der Schmelze verformbar sind. Unter aliphatischen Gruppen sind im Rahmen dieser Beschreibung auch cycloaliphatische Gruppen zu verstehen.

**[0023]** Diese thermoplastischen Polyester sind an sich bekannt. Beispiele dafür sind Polybutylenterephthalat, Polycyclohexandimethylterephthalat, Polyethylnaphthalat oder insbesondere Polyethylnaphthalat. 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 trans-ständige aromatische Verbindungen, wie z.B. 2,6-Naphthalin-dicarbonsäure oder 4,4'-Biphenyldicarbonsäure, sowie Isophthalsäure. Aliphatische Dicarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure oder Sebacinsäure, werden vorzugsweise in Kombination mit aromatischen Dicarbonsäuren eingesetzt.

**[0024]** Typische geeignete zweiwertige Alkohole sind aliphatische und/oder cycloaliphatische Diole, beispielsweise Ethylenglykol, Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol oder deren Gemische. Bevorzugt sind aliphatische Diole, die zwei bis vier Kohlenstoffatome aufweisen, insbesondere Ethylenglykol; weiterhin bevorzugt sind cycloaliphatische Diole, wie 1,4-Cyclohexandimethanol.

**[0025]** Bevorzugt werden Polyester eingesetzt, die wiederkehrende Struktureinheiten aufweisen, die sich ableiten von einer aromatischen Dicarbonsäure und einem aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diol.

**[0026]** Bevorzugt eingesetzte thermoplastische Polyester werden insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylnaphthalat, Polyethylnaphthalat, Polybutylnaphthalat, Polypropylnaphthalat, Polybutylenterephthalat, Polycyclohexandimethanol-terephthalat oder einem Copolykondensat enthaltend Polybutylenglykol-, Terephthalsäure- und Naphthalindicarbonsäureeinheiten.

**[0027]** 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)).

**[0028]** Die erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen Füllstoffe verleihen den Polyesterfasern eine ausgezeichnete Abriebbeständigkeit ohne dabei die dynamischen Eigenschaften, ausgedrückt durch die Biegebeständigkeit nachteilig zu beeinflussen.

**[0029]** Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Füllstoffen handelt es sich um spezielle nicht-schichtförmige, plättchenförmige Teilchen. Diese werden ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Oxide, Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitride und Carbide.

**[0030]** Eine weitere charakteristische Eigenschaft dieser Füllstoffe ist deren Gestalt. Die Teilchen sind nicht kugelförmig sondern plättchenförmig. Deren Dicke ist kleiner gleich 100 nm, vorzugsweise kleiner gleich 80 nm und insbesondere 20 bis 60 nm. Eine weitere charakteristische Eigenschaft der Füllstoffe ist deren Aspektverhältnis, also das Verhältnis aus der größten Ausdehnung des Teilchens entlang einer der Hauptträgheitsachsen zur geringsten Ausdehnung des Teilchens entlang einer der Hauptträgheitsachsen. Das Aspektverhältnis beträgt nicht mehr als 20:1. Schichtförmige Füllstoffe, wie Schichtsilikate (sogenannte Nanotone), also wie z.B. Montmorillonite, sind im Rahmen dieser Erfindung nicht gewünscht, da deren Einsatz einerseits die Verarbeitung der Fasern stört und andererseits keine wesentliche Eigenschaftsverbesserung beobachtet werden konnte.

**[0031]** Typischerweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen und nicht kugelförmigen Oxiden um Oxide von Metallen der Gruppe IIa des Periodensystems, vorzugsweise um Oxide des Magnesiums, Calciums oder Strontiums, oder um Oxide von Metallen der Gruppe IIb des Periodensystems, vorzugsweise um Oxide des Aluminiums, Galliums oder Indiums, oder um Oxide von Metallen der Gruppe IVa des Periodensystems, vorzugsweise um Oxide des Titans, Zirkons oder Hafniums, oder um Oxide von Metallen der Gruppe IIIa des Periodensystems, vorzugsweise um Oxide des Scandiums oder Yttriums, oder um Oxide von Metallen oder Halbmetallen der Gruppe IVb des Periodensystems, vorzugsweise um Oxide des Siliziums, Germaniums oder Zinns.

**[0032]** Anstelle der Oxide können auch die entsprechenden Hydroxide eingesetzt werden oder es können auch Mischkristalle aus unterschiedlichen Metalloxiden eingesetzt werden, beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (Mullit).

**[0033]** Typischerweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen und nicht-kugelförmigen Carbonaten um Carbonate von Metallen der Gruppe IIa des Periodensystems, vorzugsweise um Carbonate des Magnesiums, Calciums oder Strontiums.

**[0034]** Typischerweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen und nicht kugelförmigen Carbiden um Carbide von Metallen der Gruppe IIb des Periodensystems, vorzugsweise um Carbide des Aluminiums, Galliums oder Indiums, oder um Carbide von Metallen oder Halbmetallen der Gruppe IVb des Periodensystems, vorzugsweise um Carbide des Siliziums, Germaniums oder Zinns.

**[0035]** Typischerweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen und nicht kugelförmigen Nitriden um Nitride von Metallen der Gruppe IIIb des Periodensystems, vorzugsweise um Nitride des Aluminiums, Galliums oder Indiums, oder um Nitride von Metallen oder Halbmetallen der Gruppe IVb des Periodensystems, vorzugsweise um Nitride des Siliziums, Germaniums oder Zinns.

**[0036]** Besonders bevorzugt wird nanoskaliges, nicht kugelförmiges Aluminiumoxid, Aluminiumnitrid, Siliziumdioxid, Zirkondioxid, Siliziumcarbid, Siliziumnitrid, Yttriumoxid oder Calciumcarbonat eingesetzt.

**[0037]** Ganz besonders bevorzugt wird nanoskaliges, nicht kugelförmiges Aluminiumoxid oder Calciumcarbonat eingesetzt.

**[0038]** Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fasern benötigten und gefüllten Polyesterrohstoffe können auf unterschiedliche Art und Weise hergestellt werden. So lassen sich Polyester und Füllstoff sowie gegebenenfalls weitere Zusätze unter Aufschmelzen des Polyesters in einem Mischaggregat, beispielsweise in einem Extruder, vermischen und die Zusammensetzung wird anschließend direkt der Spinnöse zugeführt oder die Zusammensetzung wird granuliert und in einem getrennten Schritt versponnen. Die erhaltenen Granulate können gegebenenfalls auch als Masterbatch zusammen mit zusätzlichem Polyester versponnen werden. Es ist auch möglich, die nanoskaligen Füllstoffe bereits vor oder während der Polykondensation des Polyesters zuzusetzen.

**[0039]** Geeignete nanoskalige nicht kugelförmige Füllstoffe sind kommerziell erhältlich. Beispielsweise kann das Produkt DP 6096 (Calciumcarbonat in Ethylenglykol) der Fa. Nano Technologies, Inc. Ashland, MA, U.S.A. verwendet werden.

**[0040]** Der Gehalt an nanoskaligem nicht kugelförmigen Füllstoff der erfindungsgemäßen Faser kann in weiten Bereichen schwanken, beträgt jedoch typischerweise nicht mehr als 5 Gew. %, bezogen auf die Masse der Faser. Vorzugsweise bewegt sich der Gehalt an nanoskaligem kugelförmigem Füllstoff im Bereich von 0,1 bis 2,5 Gew. %, insbesondere von 0,5 bis 2,0 Gew. %.

**[0041]** Art und Menge der Komponenten a) und b) werden vorzugsweise so gewählt, dass transparente Produkte erhalten werden. Im Gegensatz zu Polyamiden zeichnen sich die erfindungsgemäß eingesetzten Polyester durch Transparenz aus. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die nanoskaligen nicht-kugelförmigen Füllstoffe die Transparenz nicht nachteilig beeinflussen. Der Zusatz von bereits etwa 0,3 Gew. % an nicht nanoskaligem Titandioxid (Mattierungsmittel) bewirkt hingegen ein völliges Weißwerden der Faser.

**[0042]** Ferner hat sich überraschenderweise gezeigt, dass durch den Zusatz von Polycarbonat die Abriebfestigkeit der erfindungsgemäßen Fasern nochmals gesteigert werden kann. Typischerweise beträgt die Menge an Polycarbonat bis zu 5 Gew. %, vorzugsweise 0,1 bis 5,0 Gew. %, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmasse der Polymeren.

**[0043]** Unter Fasern sind im Rahmen dieser Beschreibung beliebige Fasern zu verstehen.

**[0044]** Beispiele dafür sind Filamente oder Stapelfasern, die aus mehreren einzelnen Fasern bestehen, insbesondere jedoch Monofilamente sind.

**[0045]** Die erfindungsgemäßen Polyesterfasern können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

**[0046]** Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der oben definierten Fasern umfassend die Maßnahmen:

- 5 i) Vermischen von Polyestergranulat mit nicht schichtförmigen, plättchenförmigen Teilchen ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Oxide, Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitride und Carbide, deren Dicke von 20 nm bis kleiner gleich 100 nm ist und deren Aspektverhältnis nicht mehr als 20:1 beträgt,
- ii) Extrudieren des Gemisches enthaltend Polyester und nicht-schichtförmige und plättchenförmige Teilchen durch eine Spinn Düse,
- 10 iii) Abziehen des gebildeten Filaments, und
- iv) gegebenenfalls Verstrecken und/oder Relaxieren des gebildeten Filaments.

**[0047]** Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der oben definierten Fasern umfassend die Maßnahmen:

- 15 v) Zuführen von Polyestergranulat, das vor oder während der Polykondensation mit Polyestergranulat mit nicht schichtförmigen, plättchenförmigen Teilchen ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Oxide, Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitride und Carbide, deren Dicke 20 nm bis kleiner gleich 100 nm ist und deren Aspektverhältnis nicht mehr als 20:1 beträgt, vermischt worden ist, in einen Extruder,
- 20 ii) Extrudieren des Gemisches enthaltend Polyester und nicht-schichtförmige und plättchenförmige Teilchen durch eine Spinn Düse,
- iii) Abziehen des gebildeten Filaments, und
- iv) gegebenenfalls Verstrecken und/oder Relaxieren des gebildeten Filaments.

25 **[0048]** Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Polyesterfasern bei der Herstellung ein- oder mehrfach verstreckt.

**[0049]** Besonders bevorzugt wird bei der Herstellung der Polyesterfasern ein durch Festphasenkondensation hergestellter Polyester eingesetzt.

30 **[0050]** Die erfindungsgemäßen Polyesterfasern können in beliebiger Form vorliegen, beispielsweise als Multifilamente, als Stapelfasern oder insbesondere als Monofilamente.

**[0051]** 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.

**[0052]** Besonders bevorzugt werden Monofilamente, deren Querschnittsform rund, oval oder n-eckig ist, wobei n größer gleich 3 ist.

35 **[0053]** 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.

40 **[0054]** Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterfasern kann aber auch ein Polyester-Rohstoff verwendet werden, der bereits den nanoskaligen, nicht-schichtförmigen, plättchenförmigen Füllstoff enthält. Bei dessen Herstellung wird der Füllstoff während der Polykondensation und/oder mindestens einem der Monomeren zugesetzt.

**[0055]** 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.

45 **[0056]** Die so hergestellte Polyesterfaser wird anschließend vorzugsweise einer Nachverstreckung, besonders bevorzugt in mehreren Stufen, insbesondere einer zwei- oder dreistufigen Nachverstreckung, mit einem Gesamtverstreckungsverhältnis von 1 : 3 bis 1 : 8, vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 6, unterzogen.

**[0057]** 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 geringfügig nachverstreckt oder es wird ein Schrumpf von bis zu 30 % zugelassen.

**[0058]** 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 1 : 2 bis 1 : 6 gearbeitet wird.

**[0059]** Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt üblicherweise 10 - 80 m pro Minute.

55 **[0060]** Die erfindungsgemäßen Polyesterfasern können neben nanoskaligem, nichtschichtförmigem, plättchenförmigem Füllstoff noch weitere Hilfsstoffe enthalten.

**[0061]** Beispiele dafür sind neben dem bereits erwähnten Hydrolysestabilisator Verarbeitungshilfsmittel, Antioxidantien, Weichmacher, Gleitmittel, Pigmente, Mattierungsmittel, Viskositätsmodifizierer oder Kristallisationsbeschleuniger.

**[0062]** Beispiele für Verarbeitungshilfsmittel sind Siloxane, Wachse oder längerkettige Carbonsäuren oder deren Sal-

ze, aliphatische, aromatische Ester oder Ether.

**[0063]** Beispiele für Antioxidantien sind Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäureester oder sterisch gehinderte Phenole.

**[0064]** Beispiele für Pigmente oder Mattierungsmittel sind organische Farbstoffpigmente oder Titandioxid.

**[0065]** Beispiele für Viskositätsmodifizierer sind mehrwertige Carbonsäuren und deren Ester oder mehrwertige Alkohole.

**[0066]** Die erfindungsgemäßen Fasern lassen sich auf allen industriellen Gebieten einsetzen. Bevorzugt kommen sie bei Anwendungen zum Einsatz, in denen mit einem erhöhten Verschleiß durch mechanische Belastung zu rechnen ist. Beispiele dafür ist der Einsatz in Sieben oder in Förderbänder. Diese Verwendungen sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0067]** Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Polyesterfasern zur Herstellung von Flächegebilden, insbesondere von Geweben, eingesetzt, welche in Sieben eingesetzt werden.

**[0068]** Eine weitere Verwendung der erfindungsgemäßen Polyesterfasern in der Form von Monofilamenten betrifft deren Einsatz als Förderbänder oder als Komponenten von Förderbändern.

**[0069]** Besonders bevorzugt sind Verwendungen der erfindungsgemäßen Fasern in Sieben, die zum Einsatz in der Trocknerpartie von Papiermaschinen vorgesehen sind.

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

**[0071]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von nicht-schichtförmigen, plättchenförmigen Teilchen ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Oxide, Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitride und Carbide, deren Dicke kleiner gleich 100 nm ist und deren Aspektverhältnis nicht mehr als 20:1 beträgt zur Herstellung von Fasern, insbesondere von Monofilamenten, mit hoher Abriebbeständigkeit.

**[0072]** Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift Beispiel 1

**[0073]** Die Komponenten Polyethylenterephthalat ("PET") und gegebenenfalls Hydrolysestabilisator wurden im Extruder vermischt, aufgeschmolzen und durch eine 20 Loch Spindüse mit einem Lochdurchmesser von 1,0 mm bei einer Fördermenge von 488 g/min und einer Abzugsgeschwindigkeit von 31 m/min zu Monofilamenten versponnen, dreifach verstreckt mit Verstreckgraden 1:4,95; 1:1,13; und 1:0,79; sowie im Heißluftkanal bei 255°C unter Schrumpfung zulassung thermofixiert. Die Gesamtverstreckung betrug 1 : 4,52. Es wurden Monofilamente mit einem Durchmesser von 0,25 mm erhalten.

**[0074]** Als PET wurde eine Type mit einem IV-Wert von 0,72 dl/g eingesetzt, der 0,04 Gew.% an nanoskaligem  $Al_2O_3$  von 50 nm zugesetzt worden waren.

**[0075]** Als Hydrolysestabilisator wurde ein Carbodiimid eingesetzt (Stabaxol® 1, Fa. Rheinchemie).

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift Beispiele V1 und V2

**[0076]** Es wurden Monofilamente hergestellt, wie in der Arbeitsvorschrift des Beispiels 1 beschrieben. Dabei wurden unterschiedliche PET Rohstoffe aber keine nanoskaligen Füllstoffe eingesetzt. In Beispiel V1 wurde eine Type mit einem IV-Wert von 0,72 dl/g eingesetzt und in Beispiel V2 eine Type mit einem IV-Wert von 0,9 dl/g.

**[0077]** Die Fasereigenschaften wurde wie folgt ermittelt:

Zugfestigkeit gemäß DIN EN/ISO 2062

Reißdehnung gemäß DIN EN/ISO 2062

Heißluftschumpf gemäß DIN 53843

**[0078]** Squirrel Cage Test: Es wurde ein drehbarer metallischer Reibkörper eingesetzt, bei dem Metallstäbe auf einer mit konstanter Drehzahl rotierenden Trommel angebracht sind. Das Monofil lag mit konstanter Vorspannung auf diesem Reibkörper. Gemessen wird die Anzahl der Umdrehungen bis zum Fadenbruch.

**[0079]** In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der Monofilamente zusammengestellt.

Beispiel Nr.	Faserdurchmesser [mm]	Zugfestigkeit [cN/tex]	Reißdehnung (%)	Heißluftschumpf bei 200°C (%)	Squirrel Cage Test (Zyklen)
1	0,25	31,5	37,8	10,8	7503
V1	0,254	31,2	37,2	11,0	1249
V2	0,25	33,3	41,0	4,4	7342

## Patentansprüche

1. Faser enthaltend aliphatisch-aromatischen Polyester und nicht schichtförmige, plättchenförmige Teilchen ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Oxide, Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitride und Carbide, deren Dicke von 20 nm bis kleiner gleich 100 nm ist und deren Aspektverhältnis nicht mehr als 20:1 beträgt.
2. Faser 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 Polyethylenterephthalateinheiten gegebenenfalls in Kombination von andere von Alkylenglykolen und aliphatischen Dicarbonsäuren abgeleiteten wiederkehrenden Struktureinheiten.
3. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der aliphatischearomatische Polyester einen Gehalt an freien Carboxylgruppen von kleiner gleich 3 mval/kg aufweist.
4. Faser nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** diese einen Hydrolysestabilisator zum Verkappen freier Carboxylgruppen enthalten, vorzugsweise mindestens ein Carbodiimid und/oder mindestens eine Epoxidverbindung.
5. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die nicht-schichtförmigen, plättchenförmigen Teilchen eine Dicke von kleiner gleich 80 nm und insbesondere 20 bis 60 nm aufweisen.
6. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die nicht schichtförmigen, plättchenförmigen Teilchen Oxide des Magnesiums, Calciums, Strontiums, Aluminiums, Galliums, Indiums, Titans, Zirkons, Hafniums, Scandiums, Yttriums, Siliziums, Germaniums, Zinns oder Mischoxide dieser Metalle oder Halbmetalle sind.
7. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die nicht schichtförmigen, plättchenförmigen Teilchen Carbonate des Magnesiums, Calciums oder Strontiums sind.
8. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die nicht schichtförmigen, plättchenförmigen Teilchen Carbide des Aluminiums, Galliums, Indiums, Siliziums, Germaniums oder Zinns sind.
9. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die nicht schichtförmigen, plättchenförmigen Teilchen Nitride des Aluminiums, Galliums, Indiums, Siliziums, Germaniums oder Zinns sind.
10. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die nicht schichtförmigen, plättchenförmigen Teilchen ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Aluminiumnitrid, Siliziumdioxid, Zirkondioxid, Siliziumcarbid, Siliziumnitrid, Yttriumoxid oder Calciumcarbonat.
11. Faser nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die nicht schichtförmigen, plättchenförmigen Teilchen ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid oder Calciumcarbonat.
12. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** deren Gehalt an nicht schichtförmigen, plättchenförmigen Teilchen 0,1 bis 5 Gew. %, vorzugsweise 1 bis 2 Gew. %, bezogen auf die Masse der Faser beträgt.
13. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** diese neben dem aliphatisch-aromatischen Polyester 0,1 bis 5 Gew. %, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmasse der Polymeren, an Polycarbonat enthalten.
14. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** diese transparent sind.
15. Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** diese Monofilamente sind.
16. Verfahren zur Herstellung der Fasern nach Anspruch 1 umfassend die Maßnahmen:
  - i) Vermischen von Polyestergranulat mit nicht schichtförmigen, plättchenförmigen Teilchen ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Oxide, Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitride und Carbide, deren Dicke von 20 nm bis kleiner gleich 100 nm ist und deren Aspektverhältnis nicht mehr als 20:1 beträgt,
  - ii) Extrudieren des Gemisches enthaltend Polyester und nicht schichtförmige, plättchenförmige Teilchen durch

eine Spinn Düse,

iii) Abziehen des gebildeten Filaments, und

iv) gegebenenfalls Verstrecken und/oder Relaxieren des gebildeten Filaments.

5 17. Verfahren zur Herstellung der Fasern nach Anspruch 1 umfassend die Maßnahmen:

v) Zuführen von Polyestergranulat, das vor oder während der Polykondensation mit Polyestergranulat mit nicht schichtförmigen, plättchenförmigen Teilchen ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Oxide, Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitride und Carbide, deren Dicke von 20 nm bis kleiner gleich 100 nm ist und deren Aspektverhältnis nicht mehr als 20:1 beträgt, vermischt worden ist, in einen Extruder,

10 ii) Extrudieren des Gemisches enthaltend Polyester und nicht-schichtförmige, plättchenförmige Teilchen durch eine Spinn Düse,

iii) Abziehen des gebildeten Filaments, und

iv) gegebenenfalls Verstrecken und/oder Relaxieren des gebildeten Filaments.

15 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyesterfaser ein- oder mehrfach verstreckt wird.

20 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der Polyesterfaser ein durch Festphasenkondensation hergestellter Polyester eingesetzt wird.

20. Verwendung von Fasern nach Anspruch 1 zur Herstellung von Sieben oder von Förderbändern.

25 21. Verwendung nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Siebe zum Einsatz in der Trocknerpartie von Papiermaschinen vorgesehen sind.

30 22. Verwendung von nicht schichtförmigen, plättchenförmigen Teilchen ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Oxide, Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitride und Carbide, deren Dicke von 20 nm bis kleiner gleich 100 nm ist und deren Aspektverhältnis nicht mehr als 20:1 beträgt zur Herstellung von Fasern, insbesondere von Monofilamenten, mit hoher Abriebbeständigkeit.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 06 01 2933

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	WO 01/02629 A (RHODIANYL [FR]; BOUQUEREL FRANCK [FR]; VARLET JOEL [FR]; MARCHAND JEAN) 11. Januar 2001 (2001-01-11)	22	INV. D01F6/62 D01F1/10
A	* Seite 1, Zeile 34 - Seite 2, Zeile 28 *	1-21	
	-----		
A	US 6 667 360 B1 (NG CHEK BENG [US] ET AL) 23. Dezember 2003 (2003-12-23)	1-22	
	* Spalte 1, Zeile 39 - Zeile 65 *		
	* Spalte 2, Zeile 51 - Spalte 3, Zeile 7 *		
	* Spalte 5, Zeile 4 - Zeile 13 *		
	-----		
A	EP 0 761 847 A2 (HOECHST TREVIRA GMBH & CO KG [DE] TEIJIN MONOFILAMENT GERMANY GM [DE]) 12. März 1997 (1997-03-12)	1-22	
	* Seite 2, Zeile 7 - Zeile 20 *		
	* Seite 3, Zeile 2 - Zeile 21 *		
	-----		
A	EP 1 548 066 A (TEIJIN LTD [JP]) 29. Juni 2005 (2005-06-29)	1-22	
	* Spalte 11, Zeile 29 - Zeile 40 *		
	* Spalte 15, Zeile 20 - Zeile 26 *		
	* Beispiele *		
	-----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 6. November 2006	Prüfer Fiocco, Marco
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 06 01 2933

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-11-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0102629	A	11-01-2001	AU	6293700 A	22-01-2001
			CN	1320174 A	31-10-2001
			EP	1119655 A1	01-08-2001
			FR	2796086 A1	12-01-2001
			US	6544644 B1	08-04-2003
-----					
US 6667360	B1	23-12-2003	KEINE		
-----					
EP 0761847	A2	12-03-1997	AU	5948496 A	23-01-1997
			BR	9603102 A	05-05-1998
			CA	2181322 A1	18-01-1997
			CN	1146513 A	02-04-1997
			DE	19525629 A1	23-01-1997
			JP	9119089 A	06-05-1997
			NZ	286998 A	22-09-1997
			US	5736471 A	07-04-1998
-----					
EP 1548066	A	29-06-2005	AU	2003254858 A1	25-02-2004
			CN	1675310 A	28-09-2005
			WO	2004015013 A1	19-02-2004
			US	2005228073 A1	13-10-2005
-----					

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**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**

- GB 759374 A [0008]
- EP 1186628 A [0009]
- US 6544644 A [0010]
- WO 0102629 A [0010]