



(11)

**EP 2 660 372 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**06.11.2013 Patentblatt 2013/45**

(51) Int Cl.:  
**D01F 1/10** (2006.01) **D01F 6/60** (2006.01)  
**D01F 6/62** (2006.01) **D01F 6/90** (2006.01)  
**D01F 6/92** (2006.01) **C08L 23/08** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12166834.7**

(22) Anmeldetag: **04.05.2012**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**

(72) Erfinder:  
• **Endtner, Jochen**  
**50679 Köln (DE)**  
• **Littek, Wolfram**  
**42699 Solingen (DE)**  
• **Bienmüller, Matthias**  
**47803 Krefeld (DE)**  
• **Wambach, Wolfgang**  
**51065 Köln (DE)**

(71) Anmelder: **LANXESS Deutschland GmbH**  
**50569 Köln (DE)**

(54) **Thermoplastfasern mit reduzierter Oberflächenspannung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Thermoplastfasern mit reduzierter Oberflächenspannung sowie aus diesen Thermoplastfasern mit reduzierter Oberflächenspannung nach dem Schmelzspinnverfahren herzustellende Produkte, wobei

der zu verwendende Thermoplast mit einem Copolymerisat aus mindestens einem  $\alpha$ -Olefin und mindestens einem Acrylsäureester oder Methacrylsäureester eines aliphatischen Alkohols versetzt wird.

**EP 2 660 372 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Thermoplastfasern mit reduzierter Oberflächenspannung sowie aus diesen Thermoplastfasern mit reduzierter Oberflächenspannung nach dem Schmelzspinnverfahren herzustellende Produkte, wobei der zu verwendende Thermoplast mit einem Copolymerisat aus mindestens einem  $\alpha$ -Olefin und mindestens einem Acrylsäureester oder Methacrylsäureester eines aliphatischen Alkohols versetzt wird.

**[0002]** Produkte aus Thermoplastfasern aus der Gruppe der Polyamide oder Polyester im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Vliese, Vliesstoffe, Gewebe, Fäden, Garne, Seile, Filze, Gestricke, Gelege oder Gewirke. Bevorzugte Produkte im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Vliese oder Vliesstoffe. Ein Vlies besteht aus lose zusammenliegenden Fasern, welche noch nicht miteinander verbunden sind. Die Festigkeit eines Vlieses beruht nur auf der faser-eigenen Haftung. Diese kann aber durch Aufarbeitung beeinflusst werden. Damit man das Vlies verarbeiten und benutzen kann, muss es verfestigt werden, wofür verschiedene Methoden angewandt werden können. Erst ein verfestigtes Vlies ist als Vliesstoff zu bezeichnen. In der Umgangssprache wird dieser Unterschied nicht gemacht.

**[0003]** Vliesstoffe sind wesentlich verschieden von Geweben, Gestricken, Gelegen und Gewirken, die sich durch vom Herstellverfahren bestimmte Legung der einzelnen Fasern oder Fäden auszeichnen. Vliesstoffe bestehen dagegen aus Fasern, deren Lage sich nur mit den Methoden der Statistik beschreiben lässt.

**[0004]** Die Fasern liegen wirt im Vliesstoff zueinander. Die englische Bezeichnung *nonwoven* (nicht gewebt) grenzt sie eindeutig von Geweben, Gestricken etc. ab. Vliesstoffe werden unter anderem nach dem Fasermaterial (z.B. das Polymer bei Chemiefasern), dem Bindungsverfahren, der Faserart (Stapel- oder Endlofasern), der Faserfeinheit und der Faserorientierung unterschieden. Die Fasern können dabei definiert in einer Vorzugsrichtung abgelegt werden oder gänzlich stochastisch orientiert sein wie beim Wirrlagen-Vliesstoff.

**[0005]** Wenn die Fasern keine Vorzugsrichtung in ihrer Ausrichtung (Orientierung) haben, spricht man von einem isotropen Vliesstoff. Sind die Fasern in einer Richtung häufiger angeordnet als in anderen Richtungen, dann spricht man von Anisotropie.

**[0006]** Nonwovens sind also textile Flächengebilde, bei denen die Flächenbildung nicht durch Weben, Wirken, Stricken oder definiertes Legen erfolgt, sondern durch Ablegen der Fasern mit anschließender Fixierung. Wegen der vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten und der im Vergleich zu gestrickten und gewebten Flächengebilden vergleichsweise niedrigen Produktionskosten weisen Nonwovens nach wie vor hohe jährliche Wachstumsraten auf.

**[0007]** Die Vorteile dieser Vliesmaterialien liegen in einer hohen spezifischen Oberfläche, die Herstellungsverfahren erlauben eine hohe Variabilität in Dichte, Faserstärke, Porengröße oder Dicke und führen zu einer weitgehenden Flächenisotropie. Aus diesen vorteilhaften Eigenschaften ergeben sich zahlreiche Verwendungsmöglichkeiten in der Medizin für Hygieneprodukte, insbesondere OP-Abdecktücher, Betttücher, Wundabdeckungen, Gaze usw., im Haushalt als Wischtücher aller Art und als Dekorationsvliesstoffe, insbesondere Tischdecken, Servietten, in der Bekleidungsindustrie als Einlagevliese, für technische Anwendungen, insbesondere Isoliermatten, Abdeckmatten oder als Filtervliese im Motoren- / Krafffahrzeugbereich (z.B. Ölfilter) oder als Separatoren/Trennvliese in Batterien (WO 2009/103537 A1).

**[0008]** Für viele dieser Anwendungen spielt die Oberflächenspannung eine maßgebliche Rolle, so kann eine Reduzierung der Oberflächenspannung z.B. zu einem verstärkt wasserabweisenden Verhalten führen, was insbesondere für Anwendungen in der Bekleidungsindustrie, aber auch in Filtervliesen im Krafffahrzeugbereich eine wichtige Rolle spielen kann.

**[0009]** Bei der Herstellung von Spinnvliesstoffen erfolgt die direkte Verknüpfung von Spinn- und Vliesbildungsprozess. Sowohl Schmelz- und Trockenspinnverfahren als auch Nassspinnverfahren sind für die Vliesbildung auf Basis von Endlofasern geeignet. Als Ausgangsmaterial für die Vliesstoffe ist eine Vielzahl von faserbildenden Polymeren bekannt. Erfindungsgemäße Vliesstoffe aus Endlosmaterialien werden aus thermoplastischen Polymeren aus der Gruppe der Polyamide oder Polyestern z.B. durch Schmelzspinnen als sogenannte Meltblown-Nonwovens hergestellt. Das Verfahren des Schmelzspinnens wird beispielsweise für Polyester in EP 0 880 988 A1 oder EP 1 473 070 A1 beschrieben. Nonwovens aus Polyester werden in EP 2 090 682 A1 oder EP 2 092 921 A1 beschrieben. Die Verwendung solcher Nonwovens, hergestellt nach dem Meltblown-Prozess, als Filtermedium ist Gegenstand der EP 0 466 381 B1.

**[0010]** Während in Thermoplastfasern aus Polyolefinen wie z.B. bei Polypropylen- oder Polyethylenfasern aufgrund des intrinsisch hydrophoben Charakters der Polyolefine auch ohne Hilfsstoffe eine relativ niedrige Oberflächenspannung vorliegt, hat man es bei polareren Thermoplasten, bevorzugt bei Polyamiden und Polyestern, mit höheren Oberflächenspannungen zu tun. Dies führt bei zahlreichen Anwendungen, bei denen man einerseits auf niedrige Oberflächenspannungen angewiesen ist, andererseits aber - etwa wegen zu geringer Temperatur- oder Chemikalienstabilität von Polyolefinen - auf höherwertige Polymere wie Polyamide oder Polyester zurückgreifen muss, zu Schwierigkeiten. Daraus ergibt sich vielfach der Wunsch, auch polarere Thermoplaste, wie z.B. Polyamide und Polyester, dahingehend zu modifizieren, dass man bei Erhalt der bekannten Vorteile wie z.B. Temperaturstabilität, mechanische Belastbarkeit und chemische Beständigkeit gegenüber Kraftstoffen und Ölen dennoch niedrigere Oberflächenspannungen erreicht.

**[0011]** Die Eigenschaften von zu verspinnenden Thermoplastfasern durch Additivierung des dazu zu verwendenden

Thermoplasten zu beeinflussen wird am Beispiel von Polyestern in DE 19 937 729 A1 in Bezug auf die Reißfestigkeit beschrieben. Dies erfolgt dort durch Zugabe eines Copolyesters, der als Monomereinheiten unter anderem Acrylsäureester oder Methacrylsäureester enthält.

**[0012]** Polyesterbasierte Gewebe öl- und wasserabweisend auszurüsten wird in FR-OS 239 746 und US 3,378,609 beschrieben, indem auf das fertige Gewebe eine wässrige Emulsion eines fluorhaltigen Polymers aufgebracht wird. Die individuelle Polyesterfaser wasserabweisend auszurüsten wird in EP 0 196 759 A1 beschrieben, indem die Polyesterfasern nachträglich mit einem Polyoxyalkyenglykol und einem wasser- und ölabweisenden Mittel auf Fluorbasis versehen werden, welche im Wesentlichen nicht mit dem Polyester reagieren.

**[0013]** Nachteil all dieser Lösungen des Standes der Technik ist, dass die in dem öl- und wasserabweisenden Verhalten resultierende Veränderung der Oberflächenspannung jeweils erst nachträglich in einem zusätzlichen Verfahrensschritt durch Applikation von Hilfsstoffen auf das Gewebe realisiert werden. Die nachträgliche Applikation auf die Oberfläche birgt abgesehen von der erhöhten Verfahrenskomplexität auch ein erhöhtes Risiko von Desorption oder Auswaschungen des Hilfsstoffes, was zum einen den gewünschten Oberflächeneffekt abschwächt, zum anderen aber auch mit einer problematischen Kontamination der Umgebung verbunden sein kann, beispielsweise einer Verunreinigung des Filtrats bei nachbehandelten Filtervliesen. Außerdem muss häufig auf fluorierte Chemikalien zurückgegriffen werden, die nicht nur sehr teuer sind, sondern auch hinsichtlich ihrer toxischen Potentiale z.B. bei der Verwertung durch Verbrennung gesondert betrachtet werden müssen.

**[0014]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, bereits das Polyamid- bzw. den Polyester vorab derartig zu modifizieren, dass eine Verringerung der Oberflächenspannung auch ohne Nachbehandlung der aus der entsprechenden Thermoplastfaser hergestellten Produkte möglich ist. Ferner sollte die Modifizierung ohne fluorhaltige Chemikalien auskommen, farbneutral und derartig ausgestaltet sein, dass der Prozess der Faserherstellung an sich nicht in inakzeptabler Weise beeinträchtigt wird. Die so hergestellte Faser sollte so in vielfältiger Weise zu Produkten, insbesondere zu Vliesen, Vliesstoffen, Geweben, Gestrieken, Gelegen oder Gewirken mit verringerter Oberflächenspannung und damit einhergehendem medienabweisendem Verhalten weiterverarbeitet werden können.

**[0015]** Die Lösung der Aufgabe und Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reduktion der Oberflächenspannung von thermoplastbasierten Fasern, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Copolymerisat aus mindestens einem  $\alpha$ -Olefin mit mindestens einem Methacrylsäureester oder Acrylsäureester eines aliphatischen Alkohols, vorzugsweise eines aliphatischen Alkohols mit 1-30 Kohlenstoffatomen, dem Thermoplasten zugibt und die Mischung anschließend verspinn, bevorzugt nach dem Schmelzspinnverfahren.

**[0016]** Es wurde überraschend gefunden, dass die Additivierung von Thermoplasten, bevorzugt von Thermoplasten auf Basis von Polyamid oder auf Basis von Polyester, mit dem erfindungsgemäß einzusetzenden Copolymerisat die Oberflächenspannung der aus den Thermoplasten dann herzustellenden Thermoplastfasern und deren Folgeprodukte deutlich reduziert und somit zu einer medienabweisenden, insbesondere wasserabweisenden Ausrüstung der thermoplastbasierten Fasern, bevorzugt der Polyamidfasern bzw. Polyesterfasern, und deren Folgeprodukte führt.

**[0017]** Bevorzugt werden für das Verfahren zum Verspinnen Mischungen basierend auf 99,9 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 99,5 bis 40 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 99,0 bis 55 Gew.-Teile mindestens eines Thermoplasten und 0,1 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,25 bis 15 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-Teile ganz besonders bevorzugt 0,75 bis 6 Gew.-Teile, insbesondere ganz besonders bevorzugt 1,0 bis 2,0 Gew.-% mindestens eines der oben bezeichneten Copolymerisate eingesetzt.

**[0018]** Bevorzugt einzusetzende thermoplastbasierte Fasern sind Fasern auf Basis thermoplastischer Polymere aus der Gruppe der Polyamide oder der Polyester.

**[0019]** Besonders bevorzugt einzusetzende thermoplastbasierte Fasern aus der Gruppe der Polyamide sind Fasern auf Basis aliphatischer Polyamide.

**[0020]** Besonders bevorzugt einzusetzende thermoplastbasierte Fasern aus der Gruppe der Polyester sind Fasern auf Basis der Polyalkylenterephthalate.

**[0021]** Die erfindungsgemäß zu verspinnenden thermoplastischen Polyamide können nach verschiedenen Verfahren hergestellt und aus sehr unterschiedlichen Bausteinen synthetisiert worden sein. Sie werden im speziellen Anwendungsfall allein oder in Kombination mit Verarbeitungshilfsmitteln, Stabilisatoren, polymeren Legierungspartnern, insbesondere Elastomeren, eingesetzt. Geeignet sind auch Blends mit Anteilen von anderen Polymeren, bevorzugt Blends mit Polyethylen, Polypropylen oder ABS, wobei ggf. ein oder mehrere Kompatibilisatoren eingesetzt werden können. Die Eigenschaften der Polyamide lassen sich durch Zusatz von Elastomeren verbessern, z. B. im Hinblick auf die Reißfestigkeit von z. B. besonders niederviskosen Polyamiden. Die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten ermöglicht eine sehr große Zahl von Produkten mit unterschiedlichsten Eigenschaften.

**[0022]** Zur Herstellung von Polyamiden sind eine Vielzahl von Verfahrensweisen bekannt geworden, wobei je nach gewünschtem Endprodukt unterschiedliche Monomerbausteine, verschiedene Kettenregler zur Einstellung eines angestrebten Molekulargewichtes oder auch Monomere mit reaktiven Gruppen für später beabsichtigte Nachbehandlungen eingesetzt werden.

**[0023]** Die technisch relevanten Verfahren zur Herstellung von Polyamiden laufen meist über die Polykondensation

in der Schmelze. In diesem Rahmen wird auch die hydrolytische Polymerisation von Lactamen als Polykondensation verstanden.

**[0024]** Bevorzugte Polyamide (PA) sind teilkristalline Polyamide, die ausgehend von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder Lactamen mit wenigstens 5 Ringgliedern oder entsprechenden Aminosäuren hergestellt werden können.

**[0025]** Als Edukte kommen aliphatische und/oder aromatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, aliphatische und/oder aromatische Diamine wie z.B. Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, 1,9-Nonandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, die isomeren Diamino-dicyclohexylmethane, Diaminodicyclohexylpropane, Bis-aminomethyl-cyclohexan, Phenylendiamine, Xylylendiamine, Aminocarbonsäuren wie z.B. Aminocaprinsäure, bzw. die entsprechenden Lactame in Betracht. Copolyamide aus mehreren der genannten Monomeren sind eingeschlossen.

**[0026]** Besonders bevorzugt werden Caprolactame, ganz besonders bevorzugt wird  $\epsilon$ -Caprolactam eingesetzt.

**[0027]** Besonders geeignet sind weiterhin die meisten auf PA6, PA66 und anderen aliphatischen oder/und aromatischen Polyamiden bzw. Copolyamiden basierenden Compounds, bei denen auf eine Polyamidgruppe in der Polymerkette 3 bis 11 Methylengruppen kommen.

**[0028]** Die erfindungsgemäß hergestellten Polyamide können auch im Gemisch mit anderen Polyamiden und/oder weiteren Polymeren eingesetzt werden.

**[0029]** Den Polyamiden können übliche Additive wie z.B. Entformungsmittel, Stabilisatoren und/oder Fließhilfsmittel zugemischt sein.

**[0030]** Die erfindungsgemäß gegenüber thermoplastischen Polyamide bevorzugt zu verspinnenden thermoplastischen Polyester sind besonders bevorzugt teilaromatische Polyester.

**[0031]** Besonders bevorzugt zu verspinnende Polyester sind ausgewählt aus der Gruppe der Derivate der Polyalkylenterephthalate. Ganz besonders bevorzugt zu verspinnende Polyester sind ausgewählt aus der Gruppe der Polyethylenterephthalate, der Polytrimethylenterephthalate und der Polybutylenterephthalate, insbesondere besonders bevorzugt Polybutylenterephthalat und Polyethylenterephthalat, insbesondere ganz besonders bevorzugt Polybutylenterephthalat, oder Mischungen dieser Terephthalate.

**[0032]** Unter teilaromatischen Polyestern versteht man Materialien, die neben aromatischen Molekülteilen auch aliphatische Molekülteile enthalten.

**[0033]** Polyalkylenterephthalate im Sinne der Erfindung sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, insbesondere Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktanden.

**[0034]** Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 FF, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

**[0035]** Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Mol-%, vorzugsweise 90 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäure, Terephthalsäurereste und mindestens 80 Mol-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol-%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylenglykol- und/oder Propandiol-1,3- und/oder Butandiol-1,4-reste.

**[0036]** Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureestern bis zu 20 Mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder Reste aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, insbesondere Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure, Cyclohexandicarbonsäure.

**[0037]** Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylen- bzw. Propandiol-1,3- bzw. Butandiol-1,4-glykolresten bis zu 20 Mol-% anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, insbesondere. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentan-diol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6,2-Ethylhexandiol-1,3 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-bis-(3- $\beta$ -hydroxyethoxyphenyl)-propan oder 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A 24 07 674 (= US 4 035 958), DE-A 24 07 776, DE-A 27 15 932 (=US 4 176 224)).

**[0038]** Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, wie sie z.B. in der DE-A 19 00 270 (= US-A 3 692 744) beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele für bevorzugte Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

**[0039]** Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

**[0040]** Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten, insbesondere deren Dialkylestern, und Ethylenglykol und/oder Propandiol-1,3 und/oder Butandiol-1,4 hergestellt werden, insbesondere Polyethylen- und Polybutylenterephthalat, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

**[0041]** Bevorzugte Polyalkylterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten hergestellt werden, besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate.

**[0042]** Die Polyalkylterephthalate besitzen im allgemeinen eine intrinsische Viskosität von ca. 0,3 dl/g bis 1,5 cm<sup>3</sup>/g, vorzugsweise 0,4 dl/g bis 1,3 dl/g, besonders bevorzugt 0,5 dl/g bis 1,0 dl/g jeweils gemessen in Phenovo-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C.

**[0043]** Die erfindungsgemäß bevorzugt zu verspinnenden thermoplastischen Polyester können auch im Gemisch mit anderen Polyestern und/oder weiteren Polymeren eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt werden Polyethylterephthalat (PET), Polypropylterephthalat oder Polybutylterephthalat (PBT) oder deren Mischungen eingesetzt, insbesondere wird Polybutylterephthalat eingesetzt.

**[0044]** Des weiteren können auch recycelte Polyester aus Post- oder Pre-Consumer Rezyklaten alleine oder in der Mischung eingesetzt werden, wobei Polyester-Rezyklate aus Getränkeflaschen, sogenannte PET-Copolyester, bevorzugt sind. Ein Beispiel hierfür wäre das PET Plus80® der Fa. PET Kunststoffrecycling GmbH, Beselich-Obertiefenbach, Deutschland.

**[0045]** Insbesondere bevorzugt für das Schmelzspinnverfahren einzusetzende Polyester sind Poly(C<sub>2-4</sub>-alkylen)terephthalate, welche bis zu 15 Mol-% andere Dicarbonsäuren und/oder Diole, insbesondere Isophthalsäure, Adipinsäure, Diethylenglykol, Polyethylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, oder die jeweils anderen C<sub>2-4</sub>-Alkylenglykole, enthalten. Bevorzugt ist Polyethylterephthalat mit einer Intrinsic Viskosität (I.V.) im Bereich von 0,5 bis 1,4 dl/g, Polypropylterephthalat mit einer I.V. von 0,7 bis 1,6 dl/g oder Polybutylterephthalat mit einer I.V. von 0,5 bis 1,8 dl/g, wobei Polyethylterephthalat mit einer Intrinsic Viskosität (I.V.) im Bereich von 0,6 bis 1,0 dl/g oder Polybutylterephthalat mit einer I.V. von 0,6 bis 0,9 dl/g besonders bevorzugt ist.

**[0046]** Zur Reduktion der Oberflächenspannung enthalten die erfindungsgemäß zu verspinnenden Thermoplaste statistische Copolymerisate aus mindestens einem  $\alpha$ -Olefin mit mindestens einem Methacrylsäureester oder Acrylsäureester eines aliphatischen Alkohols Bevorzugte  $\alpha$ -Olefine als Bestandteil der Copolymerisat weisen bevorzugt zwischen 2 und 10 Kohlenstoff-Atomen auf und können unsubstituiert oder mit einer oder mehreren aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Gruppen substituiert sein. Bevorzugte  $\alpha$ -Olefine sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 3-Methyl-1-penten. Besonders bevorzugte  $\alpha$ -Olefine sind Ethen und Propen, ganz besonders bevorzugt ist Ethen. Ebenfalls geeignet sind Mischungen der beschriebenen  $\alpha$ -Olefine.

**[0047]** Der Gehalt des  $\alpha$ -Olefins am Copolymerisat liegt zwischen 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt zwischen 55 und 75 Gew.-%.

**[0048]** Das Copolymerisat wird weiterhin definiert durch den zweiten Bestandteil neben dem  $\alpha$ -Olefin. Als zweiter Bestandteil sind Alkyl- oder Arylalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure geeignet, deren Alkyl- oder Arylalkylgruppe aus 5-30 Kohlenstoffatomen gebildet wird und keine oder nur eine geringe Konzentration an reaktiven Funktionen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Epoxide, Oxetane, Anhydride, Imide, Aziridine, Furane, Säuren, Amine enthält. Die Alkyl- oder Arylalkylgruppe kann dabei linear oder verzweigt sein sowie cycloaliphatische oder aromatische Gruppen enthalten, daneben auch durch eine oder mehrere Ether- oder Thioetherfunktionen substituiert sein. Geeignete Methacrylsäure- oder Acrylsäureester in diesem Zusammenhang sind auch solche, die aus einer Alkoholkomponente synthetisiert wurden, die auf Oligoethylenglycol oder Oligopropylenglycol mit nur einer Hydroxylgruppe und maximal 30 C-Atomen basieren.

**[0049]** Bevorzugt wird die Alkyl- oder Arylalkylgruppe des Methacrylsäure- oder Acrylsäureesters ausgewählt aus der Gruppe umfassend Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 1-Heptyl, 3-Heptyl, 1-Octyl, 1-(2-Ethyl)-hexyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Dodecyl, 1-Lauryl oder 1-Octadecyl. Besonders bevorzugt sind AlkyloderArylalkylgruppen mit 6-20 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind insbesondere auch verzweigte Alkylgruppen, die im Vergleich zu linearen Alkylgruppen gleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen zu einer niedrigeren Glasübergangs-Temperatur T<sub>G</sub> führen.

**[0050]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Copolymerisate bei denen das  $\alpha$ -Olefin mit Acrylsäure-(2-ethyl)-hexylester oder mit Acrylsäure-n-butylester copolymerisiert wird.

**[0051]** Ebenfalls geeignet sind Mischungen der beschriebenen Acrylsäureester oder Methacrylsäureester.

**[0052]** Der Gehalt der Acrylsäureester oder Methacrylsäureester am Copolymerisat liegt zwischen 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 25 und 45 Gew.-%.

**[0053]** Insbesondere geeignete Copolymerisate werden ausgewählt aus der Gruppe der von der Fa. Arkema unter dem Markennamen Lotryl® EH oder Lotryl® BA angebotenen Materialien, die teilweise auch als Schmelzkleber Verwendung finden.

**[0054]** Die der z.B. durch Verspinnen zu verarbeitenden Polyamid- bzw. Polyestermischung zuzusetzende Menge des Copolymerisats wurde bereits oben angegeben, wobei meist Zugabemengen von  $\leq$  6 Gew.-% genügen. Bevorzugt wird die Konzentration des Copolymerisats im Bereich 0,75 bis 6,0 Gew.-% in Abhängigkeit von der gewünschten Abzugsgeschwindigkeit (> 700-1500 m/min) so gewählt, dass die Doppelbrechung der Faser < 3,5·10<sup>-3</sup> ist. Solche Doppelbrechungen in der Faser erlauben Verstreckverhältnisse von 1:5 und sichern die gewünschten hohen Fadenfe-

stigkeiten unabhängig von der Spinnabzugsgeschwindigkeit von bis zu 1500 m/min bei Aufspulgeschwindigkeiten von deutlich über 3800 m/min.

**[0055]** Übliche Zusatzstoffe, bevorzugt Farbstoffe, weitere Hydrophobisierungsmittel, Mattierungsmittel, Stabilisatoren, Antistatika, Gleitmittel, Verzweigungsmittel, können den erfindungsgemäßen Thermoplast-Copolymerisat-Gemischen in Mengen von 0,001 bis 5,0 Gew.-% ohne Nachteil zugesetzt werden.

**[0056]** Bevorzugt einzusetzende Farbstoffe sind Dispersionsfarbstoffe, insbesondere solche auf Azofarbstoff-Basis oder solche auf Basis sehr feinteiliger Ruße

**[0057]** Bevorzugt einzusetzende Mattierungsmittel sind mikrokristalline Anatase mit einer durchschnittlichen Partikelgröße [d50] von 0,25 bis 0,35 µm, die wahlweise auch mit einer organischen oder anorganischen Oberflächenbehandlung ausgestattet sein können.

**[0058]** Bevorzugt einzusetzende Stabilisatoren sind z.B. aromatische Polycarbodiimide wie z.B. Stabaxol P der Fa. Rheinchemie in Mannheim, Deutschland aber auch Hitzestabilisatoren auf Basis organisch derivatisierter Phosphite.

**[0059]** Bevorzugt einzusetzende Antistatika sind insbesondere feinteilige Leitrüße oder Kohlenstoffnanoröhren (engl. "carbon nanotubes").

**[0060]** Bevorzugt einzusetzende Gleitmittel sind insbesondere langkettige Fettsäuren, bevorzugt Stearinsäure oder Behensäure, deren Salze, bevorzugt Ca- oder Zn-Stearat, sowie deren Esterderivate, sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse. Erfindungsgemäß werden als Montanwachse Mischungen geradkettiger, gesättigter Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen verstanden. Bevorzugte Gleit- und/oder Entformungsmittel sind Verbindungen aus der Gruppe der niedermolekularen Polyethylenwachse sowie aus der Gruppe der Amide oder Ester gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 8 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Aminen oder Alkoholen mit 2 bis 40 C-Atomen. Ethylen-bisstearylamid und Pentaerythrit-tetrastearat (PETS) sind erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt, Pentaerythrit-tetrastearat (PETS) ist insbesondere ganz besonders bevorzugt.

**[0061]** Bevorzugt einzusetzende Verzweigungsmittel sind aufschmelzbare modifizierte Bisphenol-A Epichlorhydrinharze wie z.B. Araldite GY764CH oder Araldite GT7071 der Fa. Huntsman in Everberg, Belgien.

**[0062]** Das Vermischen des erfindungsgemäß einzusetzenden Copolymerisats mit dem Polyamid bzw. mit dem Polyester (=Matrixpolymer) erfolgt durch Compoundierung, bevorzugt mittels Mischelementen in einem Extruder, unter Verwendung statischer Mischer oder mittels anderer geeigneter Vorrichtungen, welche die zwei oder mehr Komponenten miteinander mischen können. Die Schmelze kann optional zu einem Strang ausgetragen, abgekühlt und granuliert werden.

**[0063]** Auch sogenannte Masterbatch-Techniken sind möglich, wobei das Copolymerisat als Konzentrat oder reine Substanz mit den Polyestergranulat gemischt wird.

**[0064]** Die Vermischung der Einzelkomponenten kann aber auch direkt in der Spinn- oder Meltblown-Anlage erfolgen, wobei die Komponenten physikalisch vorgemischt über eine Dosierstelle oder aber separat über mehrere Dosierstellen eingebracht werden können. Auch der Zusatz zu einem Teilstrom des Matrix-Polymers, der dann dem Hauptstrom des Matrix-Polymers zugemischt wird, ist praktikabel. Vorteilhafterweise wird dort durch spezifische Wahl des Mixers und der Dauer des Mischvorgangs eine definierte Verteilung eingestellt, bevor die Schmelzemischung durch Produktverteilungsleitungen zu den einzelnen Spinnstellen und Spinndüsen weitergeleitet wird. Mischer mit einer Scherrate von 16 bis 128 sec<sup>-1</sup> haben sich bewährt. Dabei soll das Produkt aus Scherrate (sec<sup>-1</sup>) und der 0,8ten Potenz der Verweilzeit (in sec) vorzugsweise 250 - 2500, besonders bevorzugt 350 bis 1250 betragen. Werte über 2500 werden im Allgemeinen vermieden, um den Druckabfall in den Rohrleitungen limitiert zu halten. Zur Klarstellung sei angemerkt, dass der Begriff Thermoplast im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch mit Polymer umschrieben wird. Hierbei ist die Scherrate definiert durch die Scherrate im Leerrohr (sec<sup>-1</sup>) mal dem Mischerfaktor, wobei der Mischerfaktor eine charakteristische Kenngröße des Mischertyps ist. Für Sulzer-SMX-Typen beispielsweise beträgt dieser Faktor etwa 7-8. Die Scherrate  $\gamma$  im Leerrohr berechnet sich gemäß

$$\gamma = \frac{4 \cdot 10^3 \cdot F}{\pi \cdot \delta \cdot R^3 \cdot 60} \left[ \text{sec}^{-1} \right]$$

und die Verweilzeit

$$t = \frac{V_2 \cdot s \cdot \delta \cdot 60}{F}$$

wobei

## EP 2 660 372 A1

- F = Fördermenge des Polymeren (g/min)  
V<sub>2</sub> = Innenvolumen des Leerrohres (cm<sup>3</sup>)  
R = Leerrohrradius (mm)  
ε = Leervolumenanteil (bei Sulzer-SMX-Typen 0,84 bis 0,88)  
5 δ = Nennichte der Polymermischung in der Schmelze (etwa 1,2 g/cm<sup>3</sup>).

**[0065]** Sowohl das Vermischen der Polymere als auch das nachfolgende Verspinnen der Polymermischung erfolgt bei Temperaturen, je nach Matrix-Polymer, bevorzugt im Bereich von 5 bis 85°C, besonders bevorzugt von 30 bis 70°C jeweils oberhalb der Schmelztemperatur des Matrix-Polymers. Für PET werden vorzugsweise Temperaturen von 265 bis 340°C eingestellt, für PA6 und PBT vorzugsweise 225 bis 300°C.

**[0066]** Die Herstellung von Vliesen aus den erfindungsgemäß einzusetzenden Thermoplasten erfolgt z.B. in einer Meltblown-Anlage. Dort werden die Komponenten in einem Extruder erhitzt und auf einen hohen Druck gebracht. Die Schmelze wird dann nach optionaler Vorfiltration durch ein geeignetes Filterpaket in genauer Dosierung mittels der Spinnpumpen durch eine Matrize, den so genannten Spinnbalken (Spinnerette) gepresst. Das Polymer tritt aus der Düsensplatte als feine Faser - in der textilen Terminologie auch Filament genannt - noch in geschmolzener Form aus. Durch einen Luftstrom wird es abgekühlt und noch aus der Schmelze gestreckt. Der Luftstrom befördert die Filamente auf z.B. ein Förderband, das als Sieb ausgebildet ist oder auf eine poröse Trommel oder auf ein einlaufendes Substrat wie z. B. Papier, das eine Absaugung unter dem Siebband werden die Fäden fixiert. Dieses Fasergelege ist ein Wirrlagen-Vlies, das verfestigt werden muss. Die Verfestigung kann z.B. durch zwei beheizte Walzen (Kalander) oder durch einen Dampfstrom erfolgen. Bei der Verfestigung durch einen Kalander ist meist eine der beiden Walzen mit einer Gravur versehen, die aus Punkten, kurzen Rechtecken oder rautenförmigen Punkten besteht. An den Kontaktpunkten verschmelzen die Filamente und bilden so den Vliesstoff. Leichtere Vliesstoffe können ausschließlich auf diesem Wege (thermobondiert) hergestellt werden, schwerere Vliesstoffe werden mit einem zweiten eingearbeiteten niedrigrschmelzenden Polymer hergestellt, wobei bei einem Durchgang durch einen sogenannten Fixierofen der Schmelzkleber aufgeschmolzen wird und die Matrixfasern meist an ihren Kreuzungspunkten zusammengeklebt und die gewünschten Vliesfestigkeiten somit gewährleistet werden. Eine weitere Möglichkeit der Verfestigung ist die Wasserstrahlverfestigung, bei der Wasserstrahlen mit Wasserdrücken bis zu 400 bar auf das noch unverfestigte Vlies auftreffen.

**[0067]** Im Meltblown-Verfahren werden typischerweise folgende Parameter eingesetzt:

Faserdurchmesser 0,1 µm bis 20 µm, bevorzugt 1 bis 10µm

Vliesbreite bis zu 5000 - 6000 mm

Lufttemperatur 230 bis 400 °C, bevorzugt 290° bis 370°C

Luftgeschwindigkeit 0,5 - 0,8 -fache Schallgeschwindigkeit

Flächengewicht 8 bis 350 g/m<sup>2</sup>, typischerweise 20 bis 200 g/m<sup>2</sup>

Bohrungen im Düsenbalken (Spinnerette) 0 100 to 500 µm mit 1 bis 6 Bohrungen / mm

**[0068]** Die Herstellung von hochfesten Filamenten aus den erfindungsgemäß einzusetzenden thermoplastbasierten Mischungen, bevorzugt den Polyamid- bzw. Polyestermischungen, erfolgt bevorzugt durch Spinnen mit Abzugsgeschwindigkeiten von > 700 m/min, besonders bevorzugt 750 bis 1000 m/min, und Verstrecken, Thermofixieren und Aufwickeln mit einer entsprechenden Geschwindigkeit. Dies geschieht unter Verwendung an sich bekannter Spinnrichtungen.

**[0069]** Typisch für hochfeste Filamente aus Polyamid bzw. Polyester ist es, dass sie nach dem Schmelzspinnverfahren in großen Direktschmelze-Spinnanlagen hergestellt werden, in denen die Schmelze über beheizte Produktleitungen auf die einzelnen Spinnlinien und innerhalb der Linien auf die einzelnen Spinnsysteme verteilt wird. Hierbei stellt eine Spinnlinie eine Aneinanderreihung von mindestens einer Reihe von Spinnsystemen dar und ein Spinnsystem die kleinste Spinnereinheit mit einem Spinnkopf, der mindestens ein Spinndüsenpaket einschließlich Spinndüsenplatten enthält. Die Schmelze unterliegt in derartigen Systemen einer hohen thermischen Belastung bei Verweilzeiten bis 35 min. Die Effektivität des erfindungsgemäß zur Reduktion der Oberflächenspannung einzusetzenden Copolymerisats führt dabei infolge der hohen thermischen Stabilität des Copolymerisats zu keinen nennenswerten Einschränkungen seiner Wirkung, so dass abhängig von der gewünschten Reduktion der Oberflächenspannung auch geringe Zugabemengen des Additives z.B. ≤ 2,0 % und in vielen Fällen auch ≤ 1,5 % trotz hoher thermischer Belastung ausreichen.

**[0070]** Der erfindungsgemäß einzusetzende Düsenblock weist vorzugsweise mindestens 20, bevorzugt 150 bis 1500 und besonders bevorzugt 500 bis 1000 Düsenlöcher pro Meter Düsenbreite auf. Hinsichtlich des Durchmessers der

Düsenlöcher sind dabei Durchmesser von 0,05 bis 1 mm und besonders von 0,3 bis 0,5 mm bevorzugt.

**[0071]** Die Düsenaustrittsgeschwindigkeit beträgt bevorzugt 1 bis 20 m/min, besonders bevorzugt jedoch 3 bis 10 m/min. Durch den anliegenden Heißstrom werden die extrudierten Fäden vorzugsweise auf das 50- bis 800-fache ihrer Länge nach dem Düsenaustritt verstreckt, was zu Spinnengeschwindigkeiten von bis zu 10 000 m/min führt.

**[0072]** Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung wenigstens eines Copolymerisats aus mindestens einem  $\alpha$ -Olefin und mindestens einem Acrylsäureester oder Methacrylsäureester zur Reduktion der Oberflächenspannung thermoplastbasierter Fasern oder Filamente, bevorzugt Polyester basierter Fasern oder Filamente oder Polyamid basierter Fasern oder Filamente, insbesondere bevorzugt Polyester basierter Fasern oder Filamente.

**[0073]** Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Fasern oder Filamente mit reduzierter Oberflächenspannung erhältlich durch Schmelzspinnen thermoplastbasierter Fasern oder Filamente deren Thermoplast vor dem Verarbeitungsgang zur Faser oder zum Filament, bevorzugt vor dem Verspinnen mit wenigstens einem Copolymerisat aus mindestens einem  $\alpha$ -Olefin und mindestens einem Acrylsäureester oder Methacrylsäureester eines aliphatischen Alkohols additiviert wurde.

**[0074]** Die vorliegende Erfindung betrifft zudem Produkte, bevorzugt Vliese, Vliesstoffe, Gewebe, Gestricke, Gelege oder Gewirke, insbesondere Vliese oder Vliesstoffe erhältlich aus erfindungsgemäßen thermoplastbasierten Fasern oder Filamenten mit reduzierter Oberflächenspannung, bevorzugt Polyester basierter Fasern oder Filamente beziehungsweise Polyamid basierter Fasern oder Filamente jeweils mit reduzierter Oberflächenspannung, deren zugrundeliegende Thermoplast vor dem Verspinnen durch wenigstens ein Copolymerisat aus mindestens einem  $\alpha$ -Olefin und mindestens einem Acrylsäureester oder Methacrylsäureester additiviert wurde.

**[0075]** Zur Klarstellung sei angemerkt, dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle vorstehend aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen genannten Definitionen und Parameter in beliebigen Kombinationen umfasst sind.

**[0076]** Generell lässt sich die Oberflächenspannung von Fasern anhand ihrer Benetzbarkeit mit Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität bestimmen. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Oberflächenspannung an erfindungsgemäß hergestellten Faserprodukten ist die Betrachtung der Absorptionskinetik eines vom Faserprodukt absorbierten flüssigen Mediums (z.B. Wasser oder Cyclohexan) mit Hilfe eines geeigneten Tensiometers.

### Beispiele

**[0077]** Die Absenkung der Oberflächenspannung der erfindungsgemäß hergestellten Materialien wird zum einen quantitativ an spritzgegossenen Platten, die als Modellsystem zur genaueren Bestimmung der Oberflächenflächenspannung dienen, und zum anderen qualitativ an nach dem Meltblown-Verfahren hergestellten Vliesen gezeigt.

### Bestimmung der reduzierten Oberflächenspannung an Spritzgussplatten:

**[0078]** Zum exemplarischen Nachweis der erfindungsgemäß beschriebenen Verringerung der Oberflächenspannung wurden zunächst durch Compoundierung entsprechende Kunststoff-Formmassen angefertigt. Die einzelnen Komponenten wurden hierzu in einem Zweiwellenextruder (ZSK 26 Mega Compounder der Fa. Coperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Deutschland)) bei Temperaturen zwischen 250 und 285°C gemischt, als Strang ausgetragen, bis zur Granulierfähigkeit abgekühlt und granuliert. Nach dem Trocknen (in der Regel 2-6h bei 80°C im Vakuumtrockenschrank) erfolgte die Verarbeitung des Granulates zu Prüfkörpern.

**[0079]** Die Prüfkörper (Rechteckplatten der Abmessung 60\*40\*4mm bzw. 150\*105\*1,0mm) für die in den Tabelle 1 und 2 aufgeführten Untersuchungen wurden auf einer Spritzgießmaschine des Typs Arburg 320-210-500 bei einer Massetemperatur von ca. 260°C und einer Werkzeugtemperatur von ca. 80°C verspritzt.

**[0080]** Die Oberflächenspannung der aus dem erfindungsgemäß hergestellten Materialien erhaltenen Rechteckplatten wurde nach DIN ISO 8296 mit Testtinten einfach und reproduzierbar bestimmt.

**[0081]** Die Oberflächenspannungen nach DIN ISO 8296 lassen sich im Allgemeinen nicht mit den Werten nach ASTM D 2587-84 vergleichen. Die Werte der Oberflächenspannung werden in nN/m (= dyn/cm) angegeben.

**[0082]** Die Testmethode basiert auf der Beurteilung der Benetzung von Tinten mit unterschiedlicher Oberflächenspannung auf der zu untersuchenden Polymeroberfläche. Der an dem Flaschenverschluss befindliche Pinsel wird in die Testtinte getaucht, am Flaschenrand abgestreift und die Tinte unverzüglich auf die zu prüfende Oberfläche aufgetragen. Die Strichlänge sollte mindestens 100 mm betragen. Beurteilt wird das Verhalten des Strichrandes auf einer Länge von etwa 90 %, so dass geringfügige Inhomogenitäten nicht berücksichtigt werden. Zieht sich der Tintenstrich in weniger als zwei Sekunden zusammen, ist die Messung mit einer Tinte mit niedrigerer Oberflächenspannung so lange zu wiederholen, bis die Ränder zwei Sekunden stehen bleiben. Bleibt der Tintenstrich länger als zwei Sekunden unverändert, so ist die Messung mit Tinten höherer Oberflächenspannung zu wiederholen, bis die zwei Sekunden erreicht sind. Der auf der Flasche angegebene Wert entspricht dann dem der Oberflächenenergie der Testplatte. Die Prüfung ist im Normklima 23/50 durchzuführen, d.h. bei einer Lufttemperatur von 23°C +/-2°C und relativer Luftfeuchte von 50 % +/- 10 %.

**[0083]** Im Rahmen der vorliegenden Versuche wurde mit Testtinten der Firma Softal Electronic GmbH, (siehe Softal Report Nr. 108), Hamburg, Deutschland, gearbeitet.

Bestimmung der Oberflächenspannung an Vliesen:

5

**[0084]** Zur erfindungsgemäßen Reduzierung der Oberflächenspannung auf Thermoplastfasern wurden mit einer Meltblowanlage Vliese mit einer Flächenmasse von ca. 55g/m<sup>2</sup> hergestellt. In den Versuchen betrug die Schmelzetemperatur ca. 275°C, der Heißluftstrom ca. 360°C. Das Verhältnis von Schmelzedurchsatz und Luftvolumenstrom wurde so gewählt, dass bei einem Düsendurchmesser von 300µm eine mittlere Faserdicke von ca. 1µm erhalten wurde. Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen beschriebenen Vliese unterscheiden sich nur in den jeweils eingesetzten Polymerzusammensetzungen, während sämtliche anderen Parameter und damit einhergehend Vlieskenngößen wie Flächenmasse, Porengröße, Faserorientierung und Faserdicke jeweils für Beispiel und Vergleichsbeispiel konstant gehalten werden.

10

**[0085]** Zur qualitativen Bewertung der Oberflächenspannung wurde das Vlies mit einem Wassertropfen beaufschlagt. Eine rasche Benetzung des Wassertropfen auf dem Vlies deutet auf eine hohe Oberflächenspannung hin (hydrophiles Verhalten), während der Erhalt der Tropfenform auf der Oberfläche auf eine geringe Oberflächenspannung schließen lässt. Zur weiteren Differenzierung wurde der Tropfen mit einem Luftstrom beaufschlagt. Hinterlässt der Tropfen eine Spur aus einem Wasserfilm kann qualitativ von einer höheren Oberflächenspannung ausgegangen werden, bewegt sich der Tropfen über das Vlies, ohne eine sichtbare Spur aus Wasser zu hinterlassen, so kann von einer geringeren Oberflächenspannung ausgegangen werden (s. Tabelle 3).

15

20

**[0086]** In den Versuchen wurde verwendet:

Komponente A1: Lineares Polybutylenterephthalat (Pocan<sup>®</sup> B600, der Fa. Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, Deutschland) mit einer intrinsischen Viskosität von ca. 69 cm<sup>3</sup>/g (gemessen in Phenol : 1,2-Dichlorbenzol = 1:1 bei 25°C)

25

Komponente A2: Lineares Polybutylenterephthalat (Pocan<sup>®</sup> B1300, der Fa. Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, Deutschland) mit einer intrinsischen Viskosität von ca. 94 cm<sup>3</sup>/g (gemessen in Phenol : 1,2-Dichlorbenzol = 1:1 bei 25°C) Komponente A3: PET Copolymerisat mit einer intrinsischen Viskosität von ca. 80cm<sup>3</sup>/g (PETplus 80 der PET Kunststoffrecycling GmbH, Beselich-Obertiefenbach, Deutschland)

30

Komponente A4: Polyamid 6 (Durethan<sup>®</sup> B40F, Fa. Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, Deutschland)

Komponente B1: Copolymerisat aus Ethen und Acrylsäure-2-ethylhexylester mit einem Ethen-Anteil von 63 Gew.-% und einem MFI von 550 (Lotryl<sup>®</sup> 37 EH 550 der Arkema, Puteaux, Frankreich) [CAS-Nr. 26984-27-0]

35

Komponente B2: Lotryl<sup>®</sup> 35 BA 320: Copolymerisat aus Ethen und Acrylsäure-n-butylester mit einem Ethen-Anteil von 65 Gew.-% und einem MFI von 320 (Lotryl<sup>®</sup> 35 BA 320 der Arkema, Puteaux, Frankreich) [CAS-Nr. 25750-84-9]

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

**Tabelle 1** Reduzierung der Oberflächenspannung in Polyesterfasern gezeigt am Modellsystem einer Spritzgussplatte [60 x 40 x 4mm]

Beispiel	Vgl. 1	Bsp. 1	Bsp.2	Vgl. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Vgl. 3	Bsp. 6	Vgl. 4	Bsp. 7	Bsp. 8
Komponente A1		99	96									
Komponente A2	[%]			100	97	94	94			50	48,5	47
Komponente A3	[%]							100	97	50	48,5	47
Komponente B1	[%]	1	4		3	6			3		3	6
Komponente B2	[%]						6					
Oberflächenspannung	[mN/m]	38	30	40	30	30	30	36	30	36	30	30

**Tabelle 2** Reduzierung der Oberflächenspannung in Polyamidfasern gezeigt am Modellsystem einer Spritzgussplatte [150 x 105 x 1mm]

Beispiel		Vgl. 5	Bsp. 9	Bsp. 10
Komponente A4	[%]	100	99	95
Komponente B1	[%]		1	5
Oberflächenspannung	[mN/m]	54	36	<34

**[0087]** Ein hoher Wert steht für eine hohe Oberflächenspannung und damit für ein hydrophiles Verhalten, während das Material mit abnehmender Zahl für die Oberflächenspannung zunehmend hydrophober wird.

**Tabelle 3** Reduzierung der Oberflächenspannung an Polyestervliesen

Beispiel		Vgl. 1	Bsp. 1	Bsp.2
Komponente A1	[%]	100	99	96
Komponente B1	[%]		1	4
Verhalten eines Wassertropfens auf dem Vlies		Tropfen benetzt die Oberfläche und verteilt sich dort	Tropfen benetzt die Oberfläche kaum und bleibt als nahezu kugelförmiger Tropfen erhalten	Tropfen benetzt die Oberfläche kaum und bleibt als nahezu kugelförmiger Tropfen erhalten
Verhalten eines Wassertropfens auf dem Vlies nach Beaufschlagung eines Luftstroms.		Tropfen benetzt die Oberfläche derartig stark, dass er praktisch nicht weggeblasen werden kann	Tropfen lässt sich wegblasen, hinterlässt aber eine gut sichtbare Spur aus Wasser.	Tropfen lässt sich wegblasen, ohne einen sichtbaren Wasserrückstand an der Vliesoberfläche zu hinterlassen.
Die mit zunehmender Konzentration an Komponente B1 stark abnehmende Anhaftung des Wassertropfens ist ein Maß für die stark abnehmende Benetzbarkeit des Vlieses mit Wasser und zeigt so die Reduzierung der Oberflächenspannung in den für das Vlies verwendeten Polyesterfasern an.				

### Patentansprüche

- Verfahren zur Reduktion der Oberflächenspannung thermoplastbasierter Fasern oder Filamente, **dadurch gekennzeichnet, dass** man dem Thermoplasten wenigstens ein Copolymerisat aus mindestens einem  $\alpha$ -Olefin und mindestens einem Acrylsäureester oder Methacrylsäureester eines aliphatischen Alkohols zugibt und diesen nach dem Schmelzspinnverfahren verspinnt.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Thermoplast Polyamid oder Polyester eingesetzt wird.
- Verfahren gemäß der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Polyester Polyalkylterephthalate, bevorzugt Polyethylterephthalate, Polytrimethylterephthalate oder Polybutylterephthalate, besonders bevorzugt Polybutylterephthalat und Polyethylterephthalat, insbesondere ganz besonders bevorzugt Polybutylterephthalat, oder Mischungen dieser Terephthalate eingesetzt werden.
- Verfahren gemäß der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Polyamide aliphatische Polyamide eingesetzt werden.
- Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** zum Verspinnen Mischungen auf Basis von 99,9 bis 10 Gew.-Teilen mindestens eines Thermoplasten und 0,1 bis 20 Gew.-Teile mindestens eines Copolymerisats eingesetzt werden.

## EP 2 660 372 A1

6. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die  $\alpha$ -Olefine zwischen 2 und 10 Kohlenstoff-Atomen aufweisen und unsubstituiert oder mit einer oder mehreren aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Gruppen substituiert sein können.
- 5 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass**  $\alpha$ -Olefine aus der Gruppe umfassend Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 3-Methyl-1-penten ausgewählt werden, bevorzugte  $\alpha$ -Olefine sind Ethen und Propen, ganz besonders bevorzugt ist Ethen, sowie Mischungen dieser  $\alpha$ -Olefine.
- 10 8. Verfahren gemäß der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt des  $\alpha$ -Olefins am Copolymerisat zwischen 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt zwischen 55 und 75 Gew.-%, liegt.
- 15 9. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** übliche Zusatzstoffe, bevorzugt Farbstoffe, weitere Hydrophobisierungsmittel, Mattierungsmittel, Stabilisatoren, Antistatika, Gleitmittel, Verzweigungsmittel, dem Thermoplast-Copolymerisat-Gemisch in Mengen von 0,001 bis 5,0 Gew.-% zugesetzt werden.
- 20 10. Verwendung wenigstens eines Copolymerisats aus mindestens einem  $\alpha$ -Olefin und mindestens einem Acrylsäureester oder Methacrylsäureester zur Reduktion der Oberflächenspannung von Fasern oder Filamenten basierend auf Thermoplasten, bevorzugt basierend auf Thermoplasten aus der Gruppe der Polyamide oder Polyester.
- 25 11. Fasern oder Filamente mit reduzierter Oberflächenspannung erhältlich durch Schmelzspinnen von Thermoplasten, bevorzugt von Thermoplasten aus der Gruppe der Polyamide oder Polyester, die mit wenigstens einem Copolymerisat aus mindestens einem  $\alpha$ -Olefin und mindestens einem Acrylsäureester oder Methacrylsäureester eines aliphatischen Alkohols additiviert sind.
- 30 12. Produkte, bevorzugt Vliese, Vliesstoffe, Gewebe, Gestricke oder Gewirke erhältlich aus den thermoplastbasierter Fasern oder Filamenten mit reduzierter Oberflächenspannung gemäß Anspruch 11.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55





## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
 EP 12 16 6834

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A,D	Anonymous: "Measuring surface tension of plastic films (per DIN ISO 8296)", 1. Juli 2007 (2007-07-01), XP55039314, Gefunden im Internet: URL:http://www.softal.de/content/en/downloads/Report_108e.pdf [gefunden am 2012-09-26] * das ganze Dokument *	1-12	
A	US 2008/146742 A1 (GERSTER MICHELE [CH] ET AL) 19. Juni 2008 (2008-06-19) * Beispiele 16,17 * * Absätze [0001], [0099], [0192] - [0195] * * Absätze [0057] - [0087] *	1-12	
A	WO 2008/073101 A1 (KIMBERLY CLARK CO [US]; TOPOLKARAEV VASILY A [US]; WIDEMAN GREGORY J []) 19. Juni 2008 (2008-06-19) * das ganze Dokument *	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
1	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 28. September 2012	Prüfer Verschuren, Jo
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 : mündliche 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P/04C03)

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

EP 12 16 6834

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente 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.

28-09-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009152349 A1	17-12-2009	AU 2009257365 A1	17-12-2009
		CA 2727427 A1	17-12-2009
		CN 102105625 A	22-06-2011
		EP 2291558 A1	09-03-2011
		JP 2011524475 A	01-09-2011
		US 2011189463 A1	04-08-2011
		WO 2009152349 A1	17-12-2009
-----	-----	-----	-----
JP 2003193331 A	09-07-2003	KEINE	
-----	-----	-----	-----
WO 2005040257 A1	06-05-2005	AR 046301 A1	30-11-2005
		EP 1685188 A1	02-08-2006
		JP 2007514799 A	07-06-2007
		US 2005112372 A1	26-05-2005
		WO 2005040257 A1	06-05-2005
-----	-----	-----	-----
WO 2005087868 A1	22-09-2005	AR 048085 A1	29-03-2006
		CN 1926193 A	07-03-2007
		EP 1730236 A1	13-12-2006
		JP 2007529573 A	25-10-2007
		US 2005203253 A1	15-09-2005
WO 2005087868 A1	22-09-2005		
-----	-----	-----	-----
WO 2008083820 A1	17-07-2008	KEINE	
-----	-----	-----	-----
US 2008146742 A1	19-06-2008	AT 495145 T	15-01-2011
		CA 2595981 A1	10-08-2006
		CN 101111467 A	23-01-2008
		EP 1846356 A1	24-10-2007
		JP 2008530260 A	07-08-2008
		MY 145424 A	15-02-2012
		US 2008146742 A1	19-06-2008
		WO 2006082166 A1	10-08-2006
-----	-----	-----	-----
WO 2008073101 A1	19-06-2008	AU 2006351891 A1	19-06-2008
		BR PI0622175 A2	27-12-2011
		CN 101563391 A	21-10-2009
		EP 2064261 A1	03-06-2009
		US 2010048082 A1	25-02-2010
		WO 2008073101 A1	19-06-2008
-----	-----	-----	-----

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**

- WO 2009103537 A1 [0007]
- EP 0880988 A1 [0009]
- EP 1473070 A1 [0009]
- EP 2090682 A1 [0009]
- EP 2092921 A1 [0009]
- EP 0466381 B1 [0009]
- DE 19937729 A1 [0011]
- FR OS239746 [0012]
- US 3378609 A [0012]
- EP 0196759 A1 [0012]
- DE 2407674 A [0037]
- US 4035958 A [0037]
- DE 2407776 A [0037]
- DE 2715932 A [0037]
- US 4176224 A [0037]
- DE 1900270 A [0038]
- US 3692744 A [0038]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- Kunststoff-Handbuch. Karl-Hanser-Verlag, 1973, vol. VIII, 695 FF [0034]