

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 79101964.9

⑤① Int. Cl.³: **D 04 H 1/42**

⑳ Anmeldetag: 15.06.79

③① Priorität: 24.06.78 DE 2827804

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, KALLE**
Niederlassung der Hoechst AG Patentabteilung
Postfach 3540, Rheingaustrasse 190 D-6200
Wiesbaden 1 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.01.80
Patentblatt 80/1

⑦② Erfinder: **Holst, Arno, Dr., Drususstrasse 3, D-6200**
Wiesbaden (DE)
Erfinder: **Mayer, Reinhart, Veilchenstrasse 25, D-8420**
Kelheim (DE)
Erfinder: **Fischer, Wilhelm, Dr., Hans-Sachs-Strasse 2,**
D-6780 Pirmasens (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT DE FR GB IT NL**

⑤④ **Verwendung von modifizierten Cellulosehydratfasern bei der Herstellung gebundener Faservliese und derart hergestellte Produkte.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Verwendung von Fasern aus durch mindestens eine organische, polymere Verbindung modifiziertem Cellulosehydrat bei der Herstellung von wasserdampfaufnahmefähigen gebundenen Faservliesen allein oder im Gemisch mit synthetischen, natürlichen oder regenerierten Fasern. Das Modifizierungsmittel wird zweckmässig der Viskose oder einer damit vergleichbaren Stufe vor der Formgebung zur Faser zugesetzt und ist insbesondere ein Polysaccharid, ein Polysaccharidderivat oder ein Acryl- oder Methacrylpolymeres. Die Erfindung betrifft auch ein derart erzeugtes wasserdampfaufnahmefähiges gebundenes Faservlies.

EP 0 006 552 A1

0006552

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 040

- 1 -

12. Juni 1979
WLK-Dr.I.-db

Verwendung von modifizierten Cellulosehydratfasern bei der Herstellung gebundener Faservliese und derart hergestellte Produkte

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Fasern aus modifiziertem Cellulosehydrat bei der Herstellung von wasserdampfaufnahmefähigen gebundenen Faservliesen und derart hergestellte Produkte.

10

Gebundene Faservliese, d. h. durch chemische Bindemittel gebundene Faservliese, sind für verschiedene technische Anwendungsgebiete von Interesse, dazu zählen ihre substituierenden Anwendungen vor allem für Leder oder bestimmte Textilien auf deren Anwendungsgebieten, z. B. für Schuhe, (Schuhobermaterial, Futter, Sohlen), Täschnerwaren, Polsterbezüge, Oberbekleidung ("Leder-" und Allwetterkleidung) oder für Textilien bzw. Haushaltshilfsmittel (Tischdecken, Fenster-"Leder", Wischtücher), aber auch ihre kombinierten oder ergänzenden Anwendungen mit den auf diesen Gebieten außer den Vliesen verwendbaren Materialien wie Leder oder Textilien. Der Einsatz von gebundenen Vliesen auf diesen Gebieten ist seit längerer Zeit bekannt.

25

Die Herstellung von Fasern aus modifiziertem Cellulosehydrat ist an sich bekannt, beispielsweise aus:

- der DE-OS 26 38 654, in der beschrieben wird, daß man aus Cellulose-xanthogenat durch Auflösen in wäßriger Natronlauge und Reifenlassen der Lösung eine viskose

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

- 5 Spinnlösung herstellt, der Spinnlösung 5 bis 20 Gew.-%
wasserlösliche Natrium-carboxymethylcellulose zusetzt,
diese derart modifizierte Spinnlösung in ein saures
Spinnbad spinnt und abschließend die entstandenen
Fäden reinigt, gegebenenfalls teilvernetzt und trocknet;
- 10 - der DE-OS 26 34 994, in der eine Cellulosefaser mit
eingelagertem Acrylpolymerisat beschrieben wird, die
dadurch hergestellt wird, daß die Cellulosefaser aus
einer Viskoselösung, in die in einer Menge von 2 bis
30 Gew.-%, bezogen auf die Cellulose, ein Copolymerisat aus
Acrylsäure und Methacrylsäure eingemischt ist, regene-
riert wird;
- 15 - der DE-AS 23 24 589, in der eine trockene alkalische
Mischfaser beschrieben wird, die so hergestellt wird,
daß man eine überwiegende Menge einer faserbildenden
Viskose mit dem Alkalisalz einer Polyacrylsäure mischt,
die Mischung zu Fasern verformt, die Fasern koaguliert
20 und regeneriert und die Fasern in alkalischem Zustand
trocknet (siehe auch FR-OS 22 16 387),
- 25 - der US-PS 4 063 558, in der Fasern aus einer Matrix
aus regenerierter Cellulose beschrieben werden, die
ein Alkalimetallsalz der Alginsäure in feiner Verteilung
innerhalb dieser Matrix enthalten.

30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Verwendung
derartig modifizierter Cellulosehydratfasern vorzuschlagen,
in der diese ihre charakteristischen Eigenschaften zur

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

Geltung bringen können. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß
gelöst durch die Verwendung von Fasern aus durch eine orga-
nische, polymere Verbindung modifiziertem Cellulosehydrat
bei der Herstellung von wasserdampfaufnahmefähigen gebun-
5 denen Faservliesen allein oder im Gemisch mit synthetischen,
natürlichen oder regenerierten Fasern.

Zur Herstellung von wasserdampfaufnahmefähigen gebundenen
Faservliesen wird auf die DE-OS 27 10 874 verwiesen. Als
10 Methoden zur Vliesherstellung seien Krempelvliese, auf
pneumatischem Wege gewonnene Vliese, Spinnvliese oder
Vliese, die auf nassem Wege z. B. in einer Papiermaschine
hergestellt werden, genannt. Der Basisbestandteil der erfin-
dungsgemäßen Vliese können synthetische, natürliche oder
15 regenerierte Fasern sein, insbesondere aus Polyester, Poly-
amid, Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, -acetat, -alkohol,
Baumwolle, Zellwolle, Kollagen, regenerierter Cellulose,
Polyurethan oder deren Mischungen. Zu diesen Fasern werden
vor oder während der Vliesherstellung die Fasern aus modi-
20 fiziertem Cellulosehydrat zugesetzt und darin gleichmäßig
eingearbeitet. Es besteht auch die Möglichkeit einer
alleinigen Verwendung der Fasern aus modifiziertem Cellu-
losehydrat bei der Vliesherstellung. Das Binden der Fasern
oder des Fasergemisches kann dann beispielsweise durch
25 Tauch-Imprägnierung oder durch Behandlung auf einer Matrix
ausgeführt werden. Als Bindemittel werden meist Synthese-
latex, Polyurethan oder Polyurethanvorstufen oder Polyacrylate
verwendet. Genauere Einzelheiten siehe in der eingangs er-
wähnten DE-OS 27 10 874.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

- Als Fasern für die erfindungsgemäße Verwendung kommen insbesondere solche in Frage, bei denen bei ihrer Herstellung das Modifizierungsmittel der Viskose oder einer damit vergleichbaren Stufe vor der Formgebung (der Regenerierung)
- 5 zur Faser zugesetzt wird. Dieses Modifizierungsmittel wird, sofern es wasserlöslich und alkalilöslich ist, erst kurz vor der Spinn Düse zugemischt oder, sofern es wasser- und alkaliunlöslich ist, bereits vor der Xanthogenierung der Cellulose. Als Modifizierungsmittel kommen vorzugsweise
- 10 zum Einsatz: organische Polymere wie wasser- und/oder alkalilösliche oder wasser- und/oder alkaliunlösliche natürliche oder synthetische Polysaccharide oder Polysaccharidderivate auf der Basis von Stärke, Cellulose, Guar, Alginsäure und Alginaten, Galactomannanen, Arabino-
- 15 galactanen oder Pectinen (siehe beispielsweise A.A.Lawrence "Edible Gums and Related Substances", Noyes Data Corp., Park Ridge / New Jersey, 1973), insbesondere sind dies Celluloseether wie CMC, HEC, MC, EC oder deren Mischether, entsprechende Stärke- oder Guarether und Alginate; Acryl-
- 20 polymere, Methacrylpolymere oder deren Mischpolymere, insbesondere Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, teilhydrolysierte Polyacrylamide, teilhydrolysierte Polyacrylnitrile oder die entsprechenden Salzformen.
- 25 Sollen die erfindungsgemäßen gebundenen Vliese insbesondere auf den Anwendungsgebieten im Bereich der Schuhindustrie, beispielsweise als Trägermaterial für synthetische Oberleder eingesetzt werden, so kann die Beschichtung in einem Arbeits-
- 30 gang mit dem Binden des Vlieses vorgenommen werden - insbesondere nach dem weiter oben beschriebenen Verfahren des

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

- Aufbringens des Beschichtungs- und/oder Bindemittels auf eine Matrix - oder aber durch Beschichtung des bereits gebundenen Vlieses; diese Beschichtungsverfahren sind allgemein bekannt und werden beispielsweise im Kunststoffhand-
5 buch, Band VII, "Polyurethane", von R. Vieweg und A. Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München (1966) oder Band II (Teile 1 und 2), "Polyvinylchlorid", von K. Krekeler und G. Wick, Carl Hanser Verlag, München (1963) beschrieben.
- 10 Die erfindungsgemäßen Vliese weisen eine gute Fähigkeit zur Wasserdampfaufnahme und zur -durchlässigkeit auf, die über einen reinen Transporteffekt der eingearbeiteten Fasern aus modifiziertem Cellulosehydrat hinausgeht. Darüber hinaus sind die Vliese auch dazu in der Lage, den aufgenommenen Wasser-
15 dampf unter bestimmten Bedingungen, beispielsweise Aufenthalt in einem andersartigen Klima, wieder abzugeben.
- Da die genannten Eigenschaften der gebundenen Vliese nicht allein auf dem signifikant nachweisbaren Effekt durch den
20 Zusatz der Fasern aus modifiziertem Cellulosehydrat beruhen, sondern u. a. auch von der Stärke der Vliese abhängig sind, werden diese zweckmäßig in einer Stärke von etwa 0,1 bis 5 mm hergestellt oder auf diese Stärke gespalten.
- 25 Die erfindungsgemäßen gebundenen Vliese mit den genannten Eigenschaften sind beispielsweise als selbsttragendes Vlies (z. B. als Schuhfutter, Einlegesohle) oder als Träger für Beschichtungen mit synthetischen Materialien zur Verwendung als Schuhobermaterial, Polsterbezüge, Täschnerwaren und
30 Oberbekleidung ("Leder"- und Allwetterkleidung) geeignet, insbesondere als Träger für Beschichtungen zu einem Syntheseleder.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

Unter den in den folgenden Beispielen zur Charakterisierung der erfindungsgemäßen Vliese verwendeten Parametern ist folgendes zu verstehen:

- 5 WDA Die Wasserdampfaufnahme wird über den Gewichtsverlust einer unter den Bedingungen nach DIN 53 304 (Ausgabe vom Mai 1968) bei $102^{\circ} \text{ C} \pm 2^{\circ} \text{ C}$ bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Probe, bezogen auf das ursprüngliche Gewicht, ermittelt. Dabei wird zunächst die Probe
10 im Anlieferungszustand sofort nach Entnahme aus einem wasserdampfdichten Behälter auf 0,001 g genau gewogen. Die Probestücke werden dann im Wärmeschränk hängend bei $102^{\circ} \text{ C} \pm 2^{\circ} \text{ C}$ während 15 h getrocknet und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ebenfalls auf 0,001 g genau
15 gewogen. Um die Wasserdampfaufnahmefähigkeit von Proben unter verschiedenen Bedingungen ausprüfен zu können, werden die jeweiligen Proben in verschiedene Klimata gehängt und nach bestimmten Zeiten werden die Proben entnommen und dann deren Wasserdampfaufnahme in Gew.-%, bezogen auf ihr Anfangsgewicht zu Beginn der jeweiligen
20 Messung, ermittelt.

Die Prozentangaben sind als Gew.-% zu verstehen.

25 Beispiel 1

- Es werden 80 g des Na-Salzes der Polyacrylsäure in 1 ltr. einer 5 %igen wäßrigen NaOH-Lösung gelöst und vor der Spinn-
düse über eine Dosierpumpe in die Viskose enthaltende Leitung einer Cellulosehydratfaser-Herstellungsanlage gegeben. Die
30 derart modifizierte Viskose wird wie üblich versponnen,

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

weiterbehandelt und konfektioniert. Die Gewichtsteile
Cellulosehydrat zu Na-Salz der Polyacrylsäure verhalten
sich wie 2,33 zu 1.

- 5 Von diesen modifizierten Cellulosehydratfasern (3,6 dtex,
30 mm lang) werden 15 % mit 85 % einer Polyesterfaser
(1,7 dtex, 40 mm lang) gewolft und über eine Mischkammer
gegeben, das Gemisch wird abschließend gekrempelt, genadelt
und das entstandene Vlies mit einer Perbunan-Latex so gebunden,
10 daß der Binderanteil im gebundenen Vlies etwa 50 % beträgt.

Beispiel 2

- Es wird nach den Angaben des Beispiels 1 verfahren, aber
mit 90 g eines teilverseiften Polyacrylnitrils als Modifi-
15 zierungsmittel und bei einem Gewichtsverhältnis von Cellu-
losehydrat zu Modifizierungsmittel wie 7,33 zu 1.

Beispiel 3

- Es wird nach den Angaben des Beispiels 1 verfahren, aber
20 mit 100 g des Na-Salzes der Carboxymethylcellulose als
Modifizierungsmittel und bei einem Gewichtsverhältnis von
Cellulosehydrat zu Modifizierungsmittel wie 3,17 zu 1.

Beispiel 4

- 25 Es wird nach den Angaben des Beispiels 1 verfahren, aber
mit 25 % der modifizierten Cellulosehydratfasern und 75 %
der Polyesterfasern.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

Beispiel 5

Es wird nach den Angaben des Beispiels 2 verfahren, aber mit 25 % der modifizierten Cellulosehydratfasern und 75 % der Polyesterfasern.

5

Beispiel 6

Die nach den Angaben des Beispiels 1 hergestellten modifizierten Cellulosehydratfasern werden ohne vorherige Abmischung mit einer unmodifizierten Faser gebunden.

10

In der folgenden Tabelle werden die gebundenen Vliese der Beispiele 1 bis 6 in ihrer Wasserdampfaufnahmefähigkeit mit einem gebundenen Vlies (100 % Polyesterfasern, 1,7 dtex, 40 mm lang) verglichen, das keine modifizierten Cellulosehydratfasern (Vergleichsbeispiel V 1) enthält. WDA₉₅ bedeutet, daß die Probe bei einer Temperatur von 23° C ausgehend von einer relativen Feuchte von 50 % über einen bestimmten Zeitraum (4 oder 8 Std.) einer relativen Feuchte von 95 % ausgesetzt wird, WDA₉₁ bedeutet dann entsprechend eine relative Feuchte von 91 %.

15

20

25

30

Q

0006552

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 9 -

Tabelle

Beispiel	Vliesdicke (mm)	Probengröße (mm ²)	Wasserdampfaufnahme		
			Dauer (Std.)	WDA ₉₅ (%)	WDA ₉₁ (%)
5	V 1	50 · 100	4	0,84	0,70
			8	1,01	0,85
10	1	"	4	3,26	2,49
			8	3,32	2,74
	2	"	4	3,07	2,30
			8	3,12	2,62
15	3	"	4	3,14	2,35
			8	3,23	2,66
	4	"	4	4,19	2,79
			8	4,29	2,91
20	5	"	4	3,73	2,75
			8	3,86	2,85
	6	"	4	15,40	11,60
			8	17,50	13,00
25					

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 040

- 10 -

12. Juni 1979
WLK-Dr.I.-db

Patentansprüche

1. Verwendung von Fasern aus durch mindestens eine organische, polymere Verbindung modifiziertem Cellulosehydrat
5 bei der Herstellung von wasserdampfaufnahmefähigen gebundenen Faservliesen allein oder im Gemisch mit synthetischen, natürlichen oder regenerierten Fasern.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
10 daß bei der Herstellung der Fasern aus modifiziertem Cellulosehydrat das Modifizierungsmittel der Viskose oder einer damit vergleichbaren Stufe vor der Formgebung zur Faser zugesetzt wird.
- 15 3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Modifizierungsmittel ein Polysaccharid, ein Polysaccharidderivat oder ein Acryl- oder Methacrylpolymeres ist.
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
20 daß das Modifizierungsmittel ein Cellulose-, Stärke- oder Guarether oder ein Alginat ist.
5. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Modifizierungsmittel Polyacrylsäure, Polymethacryl-
25 säure, ein teilhydrolysiertes Polyacrylamid, ein teilhydrolysiertes Polyacrylnitril oder eine entsprechende Salzform ist.
6. Wasserdampfaufnahmefähiges gebundenes Faservlies ent-
30 haltend Fasern aus durch mindestens eine organische, polymere

0006552

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 040

- 11 -

Verbindung modifiziertem Cellulosehydrat allein oder im
Gemisch mit synthetischen, natürlichen oder regenerierten
Fasern.

5



10

15

20

25

30

0006552



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 126

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
ED	FR - A - 2 383 257 (HOECHST) * Seite 6, Zeilen 24-32; Ansprüche 1,3,7 *	1,3,5	D 04 H 1/42
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			D 04 H 1/42
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p><i>k</i></p> <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> </div> <div> <p>Recherchenort</p> <p>Den Haag</p> </div> <div> <p>Abschlußdatum der Recherche</p> <p>28-09-1979</p> </div> <div> <p>Prüfer</p> <p>ELSEN-DROUOT</p> </div> </div>			