

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 024 222 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

02.08.2000 Patentblatt 2000/31

(51) Int Cl.7: **D06M 10/02**

(21) Anmeldenummer: **00101395.2**

(22) Anmeldetag: **25.01.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **27.01.1999 DE 19903080**

11.01.2000 DE 10000805

(71) Anmelder: **eybl International AG**

3500 Krems/Donau (AT)

(72) Erfinder:

• **Schmitz, Werner Ing.**

61476 Kronberg (DE)

• **Holzer, Gottfried Ing.**

3500 Krems/Donau (AT)

(74) Vertreter:

Funck-Hartherz, Anna-Eleonore, Dipl.-Phys.

Hoherodskopfstrasse 41

60435 Frankfurt (DE)

(54) **Verfahren zur Ausrüstung von textilen Substraten**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Ausrüstung eines textilen Substrates in einem Niederdruckplasmareaktor und das dadurch ermittelte Endprodukt. Zur Durchführung des Verfahrens werden im Niederdruckplasmareaktor turbulente Bewegungen der Partikel des Matrixmaterial erzeugt, die in allen Richtungen auf das Textilsubstrat einwirken. Dadurch wird eine

allseitige Ummantelung jeder Faser des Substrates erreicht, ohne daß eine chemische Umwandlung des Substrates erfolgt. Auf diesem Wege lassen sich den bekannten Textileigenschaften weitere Eigenschaften/Funktionen wie z. B. die Anfärbbarkeit, die Scheuerfestigkeit die UV-Beständigkeit und vieles mehr hinzufügen.

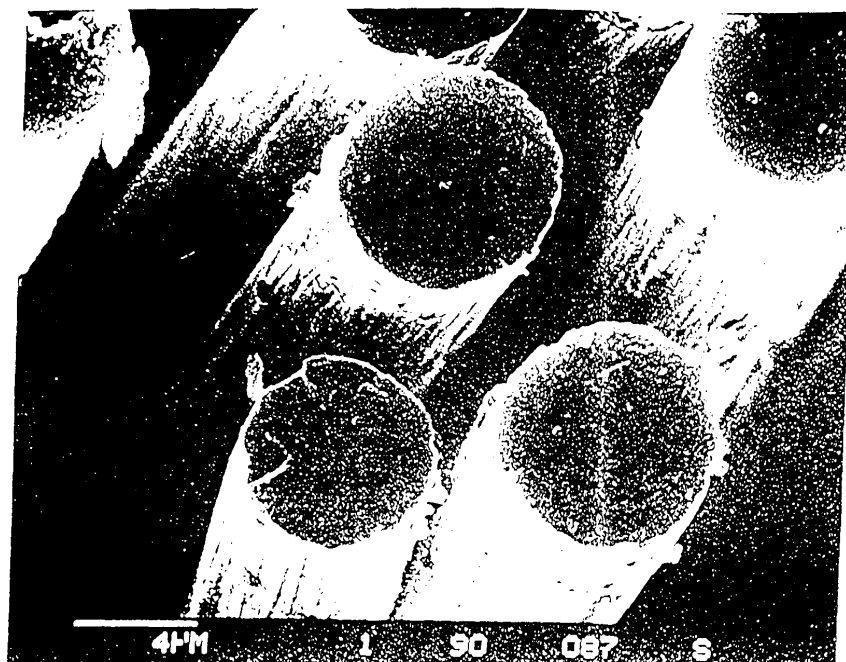


Fig. 3

EP 1 024 222 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Ausrüstung von textilen Substraten in Niedertemperaturplasma-reaktoren.

[0002] Oft ist es wünschenswert, textile Substrate zusätzlich auszurüsten und ihnen nicht vorhandene Funktionen zu geben, um zum Beispiel eine bessere Färbbarkeit, eine bessere Flexibilität leicht brüchiger Materialien, eine Verbesserung der Scheuerfestigkeit, eine schwere Entflammbarkeit in Art eines Selbstlöscheffektes und/ oder eine UV-Beständigkeit zu erreichen.

[0003] Es ist bereits zum Ausrüsten von Textilbahnen das sogenannte Umrollverfahren bekannt geworden. Dabei wird die Gewebbahn auf eine leere Rolle gerollt und während des Umrollvorganges mittels einer Plasmaquelle mit Matrixmaterial bestrahlt. Abgesehen davon, daß nur Bahnenmaterial, Garne bzw. Garnrollen und Vliese an der Plasmaquelle vorbeigeführt werden können und dadurch behandelbar sind, hat der Auftrag noch den Nachteil, daß die dabei entstehende Beschichtung nur auf die Oberfläche aufgebracht wird, da die Plasmapartikel nur in einer Richtung auf das Substrat strahlen. Es tritt dabei eine Ungleichheit der Beschichtung auf, die zu einem sogenannten Licht-Schatten-Effekt führt. Außerdem ist die Strahlungsbreite einer Plasmaquelle geringer als die Breite normaler Textilbahnen, so daß mehrere Plasmaquellen bei bahnenförmigem Substrat nebeneinander eingesetzt werden müssen, was ebenfalls zu Ungleichmäßigkeiten in der Beschichtung führt.

[0004] Die Erfindung hat sich deshalb zur Aufgabe gemacht, eine Ausrüstung von organischen textilen Substraten bei niederen Temperaturen zu schaffen, wobei das Substrat gleichmäßig von der Matrix ummantelt, nicht nur beschichtet wird und zwar unabhängig davon, in welcher Form das Substrat vorliegt, ob es aus Fasern, Monofil, Gewebegeflechten, Fadenrollen oder anderen Verknüpfungsarten besteht. Die Ausrüstung soll ferner davon unabhängig sein, ob das Substrat aus natürlichen oder synthetischen Materialien aufgebaut ist. Voraussetzung soll dabei auch sein, daß keine chemischen Umwandlung des Substrates erfolgt, sondern nur eine Verbesserung der Funktion des Substrates für bestimmte Verwendungsbereiche.

[0005] Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruches 1 enthaltenen Merkmale gelöst. Das darin beschriebene Verfahren ermöglicht ein raumfüllendes Plasma im Reaktor, wobei sich überraschenderweise gezeigt hat, daß die einzelnen Partikel in unterschiedlichen Richtungen auf das Substrat auf-treffen und somit eine Matrix um jede Faser des Substrates bilden, wobei es gleichgültig ist, in welcher Form das Substrat vorliegt. Dabei handelt es sich nicht um einseitige Beschichtung, sondern tatsächlich um eine allseitige Um-mantelung, so erstaunlich diese Tatsache auch ist. Es können natürliche oder synthetische Textilfasern oder Monofile oder daraus aufgebaute textile Materialien sein. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Textilien neue Funk-tionen aufgepropft, indem jede Faser des Substrats ummantelt wird.

[0006] Die Frequenz der Pulse der Spannung liegt dabei im Ultraschallbereich, da dann die Turbulenz und die kine-tische Energie der Partikel am größten ist. Vorzugsweise wird das Behandlungsverfahren so durchgeführt, daß alle Pulse der elektrischen Spannung gleiche Polarität haben.

[0007] Bei diesem Verfahren werden die Partikel der Matrix mit so hoher kinetischer Energie auf das Substrat ge-schleudert, daß die Partikel die Fasern des Substrats ummanteln und auch in die einzelnen Fibrillen des Substrates eindringen und somit in die Gitterstruktur der Fibrillen eingelagert werden und das auch bei einem mehrschichtigen Substrat, ohne daß dabei chemische Veränderungen in dem Substrat vorgenommen werden. Partikel mit vergleichs-weise geringer kinetischer Energie lagern sich wegen des Eindringwiderstandes auf der Oberfläche der Fasern ab und ummanteln diese, wobei auch die Bewegungsrichtung der Partikel eine Rolle spielen kann. Die energiereicheren Par-tikel implantieren sich in der Faser oder durchdringen die Faser bzw. Fasern, um sich auf den benachbarten Fasern abzulagern oder auch sich in dieser einzulagern oder sie zu durchdringen usw.. Infolge der Verwendung eines Nie-dertemperaturplasmas können sogar aus Thermoplasten, wie Polypropylen und Polyethylen hergestellte Substrate behandelt werden.

[0008] Es hat sich gezeigt, daß bei Auskleidung des Reaktorraumes mit einem Wirrfaservlies aus keramischen Ma-terialien besonders gute Ergebnisse erzielt werden.

[0009] Das erfindungsgemäße Neue ist die Ummantelung der Fasern innerhalb der Textilfläche oder innerhalb eines Garns oder eines Monofils ebenso wie eines Multifils, sowie die Einlagerung der Matrixpartikel in das Substrat.

[0010] Dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Aktivierung, d.h. eine Veränderung der Oberflächenspannung in einem Gasplasma, z.B. einem Sauerstoffplasma ohne Target zur Bildung einer Matrix vorgeschaltet werden, um dem Substrat eine besondere Funktion, z.B. eine Verbesserung der Anfärbbarkeit zu vermitteln. Außerdem geht dabei gleichzeitig ein Reinigungsprozeß vor sich, da im Sauerstoffplasma organische Verunreinigungen auf dem Substrat, z.B. Fett in seine ungiftigen Grundbausteine zerlegt werden.

[0011] Das textile Substrat kann in Form eines Gewebes, Geflechts, Vlieses, Non-wovens oder eines Fadens, Fa-denbündels und in Form von Fasern einer Fasermasse vorliegen. Die Matrix wird dabei auch implantiert, jedoch bleiben trotzdem - es sei nochmals betont - die charakteristischen Eigenschaften des textilen Substrates erhalten, wie z.B. Flexibilität, Reiß- und Zugfestigkeit oder die Gas- und Flüssigkeitsdurchlässigkeit. Auch die Optik des Textils wird dabei

nicht beeinträchtigt. Es handelt sich also nicht um eine Gewebebeschichtung, die die Porigkeit beeinträchtigen würde, sondern es wird wirklich jede Faser ob kurz oder lang ummantelt. Die Ummantelung erfolgt ohne spürbare Raumein-
nahme, da die Ummantelungsschicht im Nanobereich liegt. Auch wurde keine Verklebung beobachtet. Die Matrixpar-
tikel dringen infolge der kinetischen Energie zwischen die Moleküle des Substrates, so daß eine heterogene Mischung
entsteht und die behandelnden textilen Substrate wasch-, koch- und reinigungsbeständig sind.

[0012] Infolge der Umhüllung der einzelnen Fasern durch die Matrix erfolgt eine schattenfreie Aufbringung des Be-
handlungsmaterials in ein mehrschichtiges Gebilde bzw. in eine Fasermasse. Es zeigt sich, daß in denjenigen Fasern
des textilen Substrates, welches an der Außenseite des mehrschichtigen textilen Gebildes bzw. der Fasermasse be-
fanden und in diejenigen Fasern, welche sich im Kernbereich des mehrschichtigen textilen Gebildes bzw. Substrates
befanden in etwa gleichen Mengen des Matrixmaterials eingebracht und von diesem ummantelt wurden.

[0013] Die der Basisspannung überlagerten Pulse weisen erfindungsgemäß einen etwa gleichmäßig steilen Anstieg
der Spannung auf und einen ungleichmäßigen Abfall mit einer Spitzenspannung im Bereich von KeV vorzugsweise
zwischen 2 - 5 KeV. Zwischen den Pulsen der elektrischen Spannung liegen spannungsfreie Zeiträume, deren Dauer
etwa 50 - 60 % der Anlagezeit der Pulse ausmacht. Die Frequenz der Spannung ist im Ultraschallbereich angesiedelt
und beträgt vorzugsweise 100 - 300 MHz. Der Druck in dem Reaktor liegt unterhalb von 10 mbar, vorzugsweise zwi-
schen 1-2 mbar.

[0014] Das Verfahren kann in verschiedenen Gasplasmen, wie z.B. Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd oder gege-
benenfalls auch Monomergase durchgeführt werden. Als Matrix kommen organische und anorganische Materialien
sowie deren Verbindungen und auch synthetische Materialien in Anwendung, die als Target in dem Reaktor eingelegt
sind. Beispielhaft zu nennen sind Metalle, Metallegierungen, Metallcarbide und oxyde, Silikate, Borate und organische
Moleküle.

[0015] Die Substrate können aus allen aus Fasern und Endlosfasern (Monofilen) hergestellten Verknüpfungen be-
stehen. Auch ist es möglich, in der Flocke gemischte Gespinste oder gemischte Zwirne zu behandeln sowohl aus
natürlichen als auch aus synthetischen, organischen oder anorganischen Fasern, auch Flächen sowie Fäden und auch
Flocken als Schüttgut können behandelt werden.

[0016] Die durch die Substrate aufgetragenen Funktionen können z.B. folgende Forderungen erfüllen. Es kann eine
Antistatik erreicht werden, die elektrische Leitfähigkeit kann verbessert werden, eine Abschirmung gegen elektroma-
gnetische Wellen kann erhalten werden, sowie eine Scheuerbeständigkeit, ein verbessertes Gleitverhalten, eine Knit-
terarmut, eine wasser- und fleckabweisende Funktion. Auch ist ein UV-Schutz und IR-Schutz möglich. Alle Differen-
zierungen können hier nicht aufgeführt werden.

[0017] Zusammenfassend ist zu sagen, daß die durch das erfindungsgemäß vorgeschlagene Verfahren erzeugten
Turbulenzen im Plasmareaktor die Matrixpartikel, die von dem Target abgetragen werden, aus allen Richtungen mit
einer so hohen kinetischen Energie auf das Substrat aufprallen, daß sie überraschenderweise ummanteln, implantiert
werden sowie die Fasern durchdringen, so daß ohne Umrollprozeß z. B. Garnspulen und aufgerollte Textilbahnen
ausgerüstet werden können. In gleicher Weise kann Schüttgut ohne Umwälzung des Substratmaterials ummantelt
werden und es gibt an Fadenkreuzungen, Überlagerungen und Hinterschneidungen kein Licht-Schatten-Effekt. Das
Wesentliche vorliegender Erfindung liegt darin, daß Änderungen technischer Eigenschaften jeder noch so feinen Fi-
brillen in jeder Modifikation eines textilen Materials ermöglicht wird. Es handelt sich bei der Erfindung um die Umman-
telung und Durchdringung von Fasern in porösen Flächen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird somit das
Textil nicht zugesiegelt; es bleibt also atmungsaktiv.

[0018] Die Fig. 1 veranschaulicht einen bevorzugten Verlauf aufeinanderfolgender Pulse gleicher elektrischer Span-
nung in Abhängigkeit von der Zeit. In dieser Zeichnung ist die Spannung der Pulse in KeV (Kiloelektronenvolt) auf der
Ordinate aufgetragen die Zeit auf der Abszisse. In der dargestellten Figur sind die Zeiträume der Pulse etwa doppelt
so lang wie die spannungsfreien Zeiträume zwischen zwei sich folgenden Pulsen, also die spannungsfreien Zeiträume
betragen in etwa 50 % der Zeit zwischen zwei sich folgenden Pulsen.

[0019] Die Fig. 2 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Kohlefaser, die gemäß dem erfindungsge-
mäßigen Verfahren mit Titancarbid behandelt worden ist. Die eingelagerten Matrixpartikel sind auf der Aufnahme als
kleine weißen Stellen zu sehen. Die Ummantelung ist der weiße Außenring.

[0020] In Fig. 3 ist eine Aufnahme von mehreren Fasern aus einem Faden, deren Fasern einzeln nach dem erfin-
dungsgemäßen Verfahren ummantelt sind.

[0021] Ein Beispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens ist nachfolgend an Hand eines endlosen Kohlefilaments mit
Faserdurchmessern von 5 beschrieben, wobei die Kohlefilamente zu einem Gewebe verarbeitet sind und das Gewebe
in einer Niederdruckkammer unter Einhaltung eines Druckes von 2 mbar in einer Stickstoffatmosphäre oder in einer
Argonatmosphäre nach dem Niedertemperaturplasmaverfahren behandelt. Auf die Innenseite der Wand der Behand-
lungskammer wurde Beschichtung z. B. Titancarbit und Polytetrafluorethylen aufgebracht, um die Bildung von Raum-
plasma von allen Seiten zu stützen. Die Pulse der elektrischen Spannung haben eine Wiederholfrequenz von 150
MHz, die Spitzenspannung der Pulse betrug 3 KeV. Die Pulse hatten die in Fig. 1 gezeigte Zeitabhängigkeit der Span-
nung.

[0022] Der Stromfluß ist vom Volumen und der Leitfähigkeit des Substrates abhängig. Im vorliegenden Fall betrug er 0,1 bis 0,2 Watt pro Liter Volumen des Substrates.

[0023] Die Behandlung erfolgte während weniger Minuten.

[0024] In den nachfolgenden Tabellen sind die Zugfestigkeit und die Scheuerfestigkeit der so behandelten Kohlefasergewebe vor der Behandlung und nach der Behandlung angeführt:

Zugfestigkeit		
Gewebe ohne Ummantelung		Gewebe mit Ummantelung
Kette	36887 cN	39585 cN
Schuß	37855 cN	38915 cN

Scheuerfestigkeit Lochbildung bei		
Gewebe ohne Ummantelung		Gewebe mit Ummantelung
Kette	3000 Touren	6500 Touren
Schuss	4000 Touren	8000 Touren

[0025] Die Scheuerbeständigkeit wurde an einem Martingdale-Gerät überprüft.

[0026] Aus den obigen Ergebnissen sieht man, daß durch das Behandlungsverfahren die hohen Zugfestigkeitswerte der Kohlefasern sogar noch erhöht wurden. Die Scheuerfestigkeit wurde jedoch, wie aus den Untersuchungen am Martingdale-Gerät ersichtlich, in hervorragender Weise verbessert. Es zeigt sich dabei, daß auch Dünnschichten, die ressourcenschonend sind, auch als Funktionsschicht eine große Wirksamkeit besitzen. Infolge des schon erwähnten Implantiereffektes durch den eine heterogene Molekülmischung ohne eine chemische Reaktion erfolgt, wird ein Abrieb oder ein Abblättern der Schicht vermieden und die guten Werte hinsichtlich der Scheuerbeständigkeit erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Ausrüstung textiler Substrate aller Art durch Behandlung mit Matrixmaterialien in dem Spannungsfeld eines Niedertemperaturplasmareaktors,

gekennzeichnet durch

Anlegen einer gepulsten Spannung an das Spannungsfeld eines Niedertemperaturplasmareaktors mit in einer gasdichten Kammer erzeugten Plasma, wobei die Frequenz der einzelnen Pulse der elektrischen Spannung im Ultraschallbereich liegt und die Spitzenspannung im KeV-Bereich.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß alle Pulse der elektrischen Spannung gleiche Polarität aufweisen.

3. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Kammer des Reaktors mit einem Wirrfaservlies ausgelegt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Wirrfaservlies aus keramischen Materialien besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat aus natürlichen oder synthetischen Textilfasern oder -faden sowie darauf aufgebauten Verknüpfungen und Formen besteht.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Matrixmaterial aus organischen, anorganischen und synthetischen Stoffen einschließlich deren Verbin-

dungen besteht, die als Target in den Reaktor eingelegt sind.

7. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat zunächst aktiviert und dann behandelt wird.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Partikel der Matrix mit so hoher kinetischer Energie auf die Fasern des Substrats auftreffen, daß die Partikel die Fasern ummanteln, in die einzelnen Fibrillen des Substrats eindringen und in die Gitterstruktur der Fibrillen auch bei einem mehrschichtigen Substrat eingelagert werden, ohne daß Verklebungen und/oder eine meßbare Raumvergrößerung des Substrats erfolgen.

9. Verfahren nach den Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß zwischen den Pulsen der elektrischen Spannung spannungsfreie Zeiträume liegen, wobei die Dauer der spannungsfreien Zeiträume etwa 40 - 60 % der Pulsdauer betragen.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß dieses in einer Gasatmosphäre erfolgt und der Druck, unter welchem die Plasmabehandlung stattfindet, unterhalb von 10 mbar liegt.

11. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die der Basisspannung überlagerten Pulse einen gleichmäßig steilen Anstieg der Spannung und einen ungleichmäßigen Abfall aufweisen.

12. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Spitzenspannung im Bereich von 2 - 5 KeV liegt.

13. Nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche ausgerüsteten textilen Substrates.

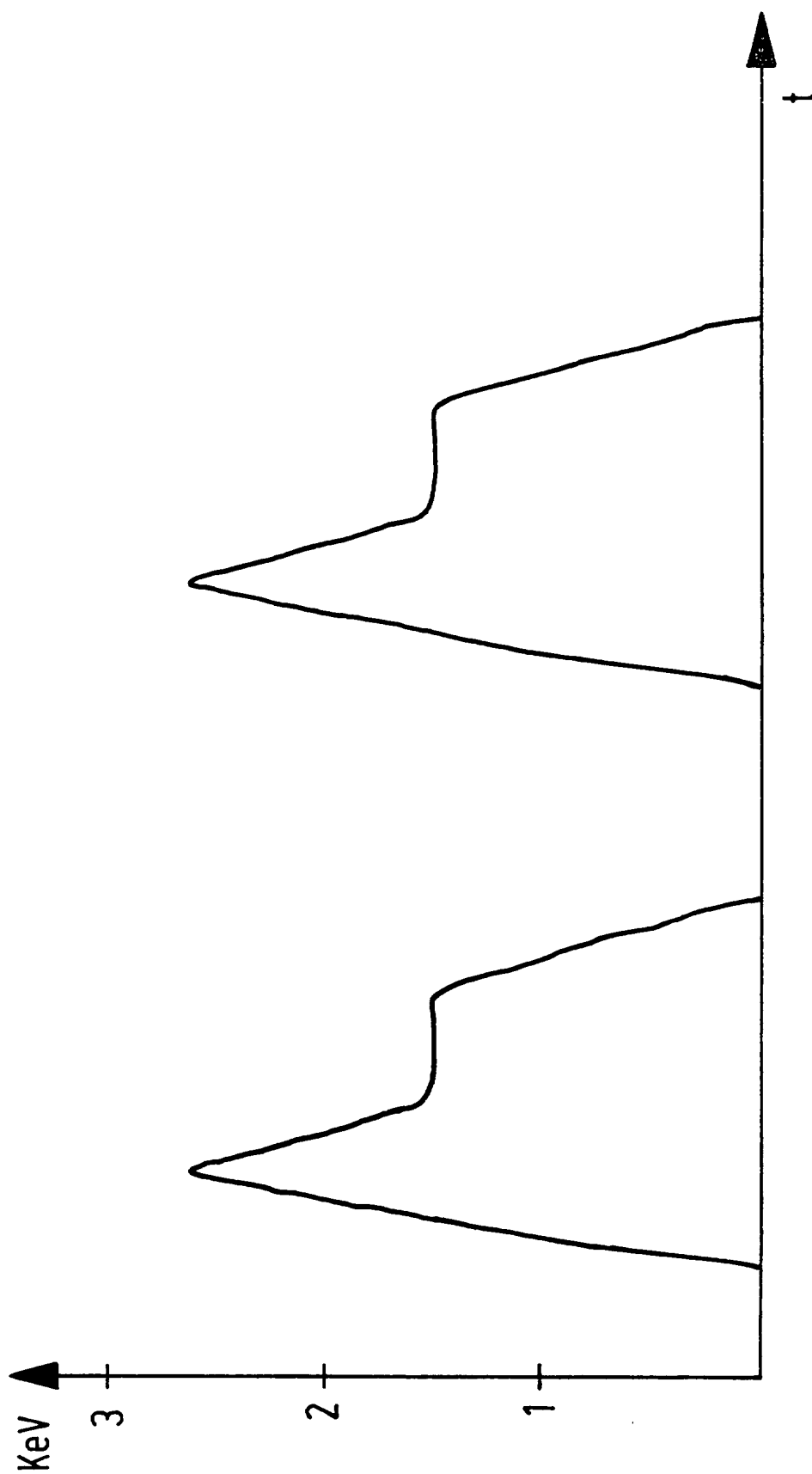


FIG.1

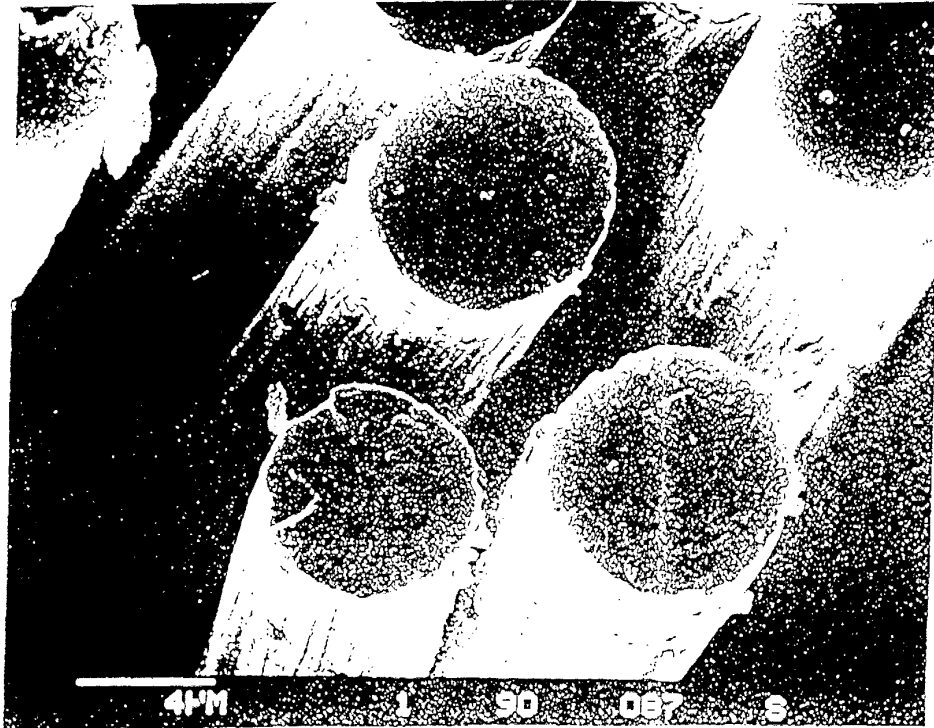


Fig. 3



Fig. 2