

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 417 360 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:

22.12.2004 Patentblatt 2004/52

(51) Int Cl.7: **D01D 5/00**, D01F 1/10

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/DE2002/002704

(21) Anmeldenummer: **02754415.4**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 2003/014430 (20.02.2003 Gazette 2003/08)

(22) Anmeldetag: **23.07.2002**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FASERN ODER EINES FASERPRODUKTS IN EINEM
ELEKTROSTATISCHEN SPINNVERFAHREN**

METHOD FOR THE PRODUCTION OF FIBRES OR A FIBROUS PRODUCT IN AN
ELECTROSTATIC SPINNING METHOD

PROCEDE DE PRODUCTION DE FIBRES OU D'UN PRODUIT FIBREUX DANS UN PROCESSUS
DE FILAGE ELECTROSTATIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR

(30) Priorität: **30.07.2001 DE 10137160**
12.11.2001 DE 10155448

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.05.2004 Patentblatt 2004/20

(73) Patentinhaber: **helsa-automotive GmbH & Co. KG**
95482 Gefrees (DE)

(72) Erfinder: **CZADO, Wolfgang**
95482 Gefrees (US)

(74) Vertreter: **Walcher, Armin**
Louis, Pöhlau, Lohrentz & Segeth
Postfach 3055
90014 Nürnberg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-02/50346 DE-A- 2 032 072
US-A1- 2001 045 547

EP 1 417 360 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fasern oder eines Faserprodukts in einem elektrostatischen Spinnverfahren. Die Herstellung von Fasern oder Faserprodukten, wie z.B. von Vliesstoffen, in einem elektrostatischen Spinnverfahren ist grundsätzlich aus dem Stand der Technik bereits seit geraumer Zeit bekannt. Bei derartigen Verfahren wird ein Polymerlösung oder eine Polymerschmelze auf eine Elektrode aufgebracht und durch eine hohe elektrische Spannung aufgeladen. Bringt man nun eine Gegenelektrode in die Nähe, so wirken elektrische Kräfte auf die Polymerlösung bzw. auf die Polymerschmelze und ziehen feinste Fasern von dieser Elektrode ab. Zur Durchführung dieser Verfahren wurden bereits verschiedene Elektroden- und Auftragsvorrichtungen beschrieben. Stellvertretend sind hier z.B. die DE 20 32 072, EP 1 059 106, US 3,994,258, US 4,144,553, US 4,323,525 und die US 4,287,139 zu nennen.

[0002] Bereits in der DE 20 32 072 ist offenbart, daß der Faserdurchmesser der erzeugten Faser beim Verspinnen einer Polymerlösung in einem elektrostatischen Spinnverfahren durch die Leitfähigkeit der Lösung beeinflusst werden kann. Dabei sind mit einer verbesserten Leitfähigkeit der zu verspinnenden Polymerlösung Fasern mit einem geringeren Faserdurchmesser zu erhalten. Um dies zu erreichen, offenbart die DE 20 32 072 den Zusatz von in Ionen überführbaren organischen Salzen.

[0003] Aus der EP 1 059 106 sind ebenfalls Zusätze zur Kontrolle der Ladung, Viskosität, Oberflächenspannung und der Leitfähigkeit einer in einem elektrostatischen Spinnverfahren zu verspinnenden Polymerlösung oder Polymerschmelze offenbart. Diese Zusätze dienen jedoch ausdrücklich dazu das Verspinnen der Polymerlösung bzw. der Polymerschmelze zu verbessern, ohne zu einer verbleibenden Ladung oder Aufladung der erzeugten Fasern zu führen. Im Gegenteil, eine dauerhafte elektrische Aufladung der erzeugten Fasern bzw. Faserprodukte ist gemäß der Lehre der EP 1 059 106 zu vermeiden. Dies ist jedoch für den Einsatz dieser Materialien für das Filtern von Luft nachteilig, da es ohne elektrisch geladene Fasern nur möglich ist Staubpartikel mechanisch abzuscheiden.

[0004] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung das eingangs erwähnte Verfahren zu Bereicherung des Standes der Technik weiterzubilden. Es ist weiterhin Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein solches Verfahren so weiterzubilden, daß auf technisch einfache und ökonomische Weise die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile zumindest teilweise überwunden werden, wobei mit diesem Verfahren Produkte mit verbesserten Produkteigenschaften erhältlich sein sollen.

[0005] Die vorliegende Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des beigefügten Anspruchs 1 gelöst sowie durch eine Verwendung von nach diesem

Verfahren hergestellten Fasern oder Faserprodukten mit den Merkmalen des Anspruchs 8. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 7.

[0006] Das eingangs erwähnte Verfahren wird erfindungsgemäß dadurch weitergebildet, daß Polymere aus Lösung und/oder aus der Schmelze versponnen werden und der Lösung und/oder der Schmelze vor dem Verspinnen eine oder mehrere oxidierbare Substanzen oder Substanzen mit einem π -Elektronensystem zugesetzt werden, wodurch die Ladung in der zu verspinnenden Lösung vorteilhafterweise erhöht und in den Fasern konservierbar ist. D.h. das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von elektrisch aufgeladenen Fasern oder eines aus solchen Fasern bestehenden Faserprodukts in einem elektrostatischen Spinnverfahren. Die Erzeugnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens finden bevorzugt Anwendung bei der Herstellung von Filtermaterialien.

[0007] Es ist dabei weiter bevorzugt, die Polymerlösung oder Polymerschmelze von der Anode zu versprühen, wobei die zugesetzte Substanz bzw. die zugesetzten Substanzen vorzugsweise eine positive Ladung zumindest stabilisieren oder diese Substanzen in dem entsprechenden Lösungsmittel über ein oder mehrere Oxidationspotentiale verfügen, die mittels zyklischer Voltammetrie bestimmbar sind.

[0008] Im Gegensatz zum Stand der Technik, in dem die Veränderung der Leitfähigkeit der zu verspinnenden Polymerflüssigkeit zur Beeinflussung des Faserdurchmessers durch Zusatz von in Ionenpaare dissoziierbare Salze bewirkt wird, beruht die vorliegende Erfindung auf der Erkenntnis, daß eine wesentliche verfahrenstechnische Verbesserung möglich wird, wenn in der zu verspinnenden Polymerlösung oder Polymerschmelze ein echter Ladungsüberschuß erzeugt wird, auf den das elektrische Feld wirkt.

[0009] Überraschenderweise hat sich dabei gezeigt, daß es grundsätzlich viel effektiver ist die Lösung von einer positiv geladenen Düse auf eine negativ geladene Gegenelektrode abzusprühen, als umgekehrt. Der Grund hierfür ist noch nicht vollständig geklärt. Da sich die meisten organischen Substanzen leichter oxidieren als reduzieren lassen wird jedoch angenommen, daß hierfür die entsprechenden Oxidationspotentiale dieser Substanzen entscheidend sind. Aufgrund dieses Sachverhalts ist daher eine positive Ladung effektiver in die zu verspinnende Lösung oder Schmelze einzubringen.

[0010] Zur Untersuchung dieses Phänomens wurden bspw. Bromthymolblau, Methylrot, Rhodamin B und Kristallviolett in Dichlormethan als Lösungsmittel und mit Ferroceen als Referenz cyclovoltammetrisch vermessen. Dabei weist Bromthymolblau in dem Meßbereich, der in Dichlormethan zugänglich ist kein Oxidationspotential auf. In völliger Übereinstimmung mit diesem Untersuchungsergebnis hat sich Bromthymolblau auch als Zusatz in Dichlormethan im Sinne der vorliegenden Erfindung als vollkommen wirkungslos gezeigt. Methylrot,

Rhodamin B und Kristallviolett weisen hingegen Oxidationspotential im Bereich von 0,9 bis 1,14 V auf und stellen äußerst wirkungsvolle Vertreter der erfindungsgemäßen Zusätze dar. Auch Ferrocen selbst mit einem Oxidationspotential von 0,38 V ist ein wirkungsvoller Zusatz.

[0011] Bei der vorliegenden Erfindung ist weiterhin das Zusammenspiel bzw. sind die Wechselwirkungen von Lösungsmittel und zugesetzter Substanz weiterhin von besonderer Bedeutung. Dies wird beim Übergang zu polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran oder Butanon ganz deutlich, da die oben genannten Substanzen in diesen eine noch größere Wirkung im Sinne der Erfindung zeigen. Dies wird allgemein darauf zurückgeführt, daß Ionen in einem Solvens mit höherer Dielektrizitätskonstante besser stabilisiert werden.

[0012] Vergleichbares gilt auch für Polymerschmelzen, da diese sich wie ein Lösungsmittel für die erfindungsgemäß zugesetzten Substanzen verhalten.

[0013] Durch Verwendung von Lösungsmitteln mit vergleichsweise großen Dielektrizitätskonstanten, wie besonders bevorzugt z.B. Butanon, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Wasser, Dimethylformamid, n-Methylformamid, Aceton, Ethanol und Ethylenglycol ist es möglich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zum elektrostatischen Spinnen noch weiter verbesserte Verfahrensprodukte zu erhalten. Durch die geeignete Wahl des Lösungsmittels und/oder der zugesetzten Substanzen läßt sich vorzugsweise der Faserdurchmesser der in dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Fasern einstellen. Auch läßt sich beim Verspinnen aus einer Lösung der Gehalt an Polymer in derselben entsprechend variieren, insbesondere auch erhöhen. Die Polarität des Lösungsmittels läßt sich ferner auch durch Zusatz einer Substanz mit einer sehr hohen Dielektrizitätskonstante steigern oder erhöhen. Bei einer Lösung von Polystyrol in Dichlormethan oder Essigester ist dies z. B. durch einen Zusatz von Acetamid möglich. Es hat sich jedoch gezeigt, daß es nicht ausreicht die Polarität des Lösungsmittels zu erhöhen. Von entscheidender Bedeutung für die vorliegende Erfindung ist daher, daß sowohl ein Ladungsträger, als auch ein polares Solvens vorliegt, das den Ladungsträger vermutlich stabilisiert.

[0014] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist das Lösungsmittel mit einer vergleichweisen großen Dielektrizitätskonstanten eine relative Dielektrizitätskonstante von wenigstens 15,0 bei einer Temperatur von 20 °C auf. Des weiteren ist bevorzugt, daß die zur Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels verwendete Substanz mit sehr hoher Dielektrizitätskonstante bzw. verwendeten Substanzen mit sehr hohen Dielektrizitätskonstanten jeweils eine relative Dielektrizitätskonstante von wenigstens 20,0, weiter bevorzugt von wenigstens 30,0 bei 20 °C aufweist bzw. aufweisen.

[0015] Im Zusammenspiel mit den oben aufgeführten polaren Lösungsmitteln sind erstaunlicherweise sehr viele Substanzen als Ladungsträger geeignet, die dann nicht unbedingt über ein Oxidationspotential verfügen

müssen.

[0016] Von besonderer Bedeutung für die Verwendung der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fasern bzw. des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fasermaterials zur Herstellung von Luftfiltern ist, daß diese Ladungen stabil über einen langen Zeitraum beibehalten, um neben einer rein mechanischen Abscheidung von Staubpartikeln auch eine elektrostatische Abscheidung von Staubpartikeln zu ermöglichen. Hierfür haben sich insbesondere Substanzen als äußerst wirkungsvolle Zusätze erwiesen, die große π -Elektronensysteme besitzen, welche vorteilhafterweise mit Aminogruppen bzw. Aminofunktionen wechselwirken können. Als Beispiele sind Farbstoffderivate des Fuchsin, wie Kristallviolett und Malachingrün, Rhodamine, Azofarbstoffe mit zusätzlichen Aminogruppen, wie Methylrot, und andere, wie bspw. Auramin, Safranin oder Oracetblau zu nennen. Neben Azo-Farbstoffen sind auch Diazonium-Farbstoffe, vorzugsweise Diazoechtsalze, wie z.B. Echtblausalz B bzw. BB, Echtviolett B oder Echtrotsalz GG, geeignet. Ebenso haben sich Charge-Transfer-Komplexe, wie z.B. aus Kristallviolett und Iod oder aus Chinon und Hydrochinon, als wirkungsvoll im Sinne der vorliegenden Erfindung erwiesen. Überraschenderweise ist ein Großteil der angeführten Farbstoffe den basischen- bzw. sauren Farbstoffen zuzuordnen, d.h. es handelt sich um Salze aus negativ bzw. positiv geladenen Farbstoffmolekülen. Hieraus ist zu schließen, daß von vornherein geladene Farbstoffmoleküle einen besonders geeigneten Zusatz bei dem erfindungsgemäßen Verfahren darstellen.

[0017] Auch bei diesen Substanzen läßt sich die Wirkung beim Einsatz von stärker polaren Lösungsmitteln oder beim Einsatz von Lösungsmitteln mit polaritätssteigernden Zusätzen verstärken. Dabei hat sich unerwarteter Weise gezeigt, daß Substanzen mit einem ausgedehnten π -Elektronensystem, das vorzugsweise resonanzstabilisiert ist, besonders gut als Zusatz beim erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind, wenn sie funktionelle Gruppen wie Amino-, Amido-, Imino-, Azo-, Nitro-, Carboxy-, Diazonium-, Hydroxy-, Thio-, Sulfo- oder Halogengruppen enthalten. Sie können aber auch ausgewählt sein aus der Gruppe der organischen Farbstoffe, deren Vorstufen oder Derivate, der Metallocene und der Phthalocyanine sowie aus der Gruppe der optischen Aufheller, wie bspw. Blankophor R.

[0018] Der Zusatz der einen oder mehreren Substanzen zu der Polymerlösung oder Polymerschmelze kann erfindungsgemäß über einen relativ breiten Bereich erfolgen. Der Fachmann wird hier anhand der angestrebten und gewünschten Produkteigenschaften im Endprodukt problemlos den erforderlichen Gewichtsanteil ermitteln. Grundsätzlich ist aber bevorzugt, wenn der Zusatz bei einem oder mehreren Substanzen in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-% der Polymerlösung oder Polymerschmelze erfolgt, stärker bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%.

[0019] In Bezug auf die Produkteigenschaften der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fasern bzw. des Faserprodukts ist anzumerken, daß Farbstoffe häufig bereits in sehr geringen Konzentrationen eine vergleichsweise intensive Färbung hervorru-
fen. Da mit Ausnahme von Anwendungen in Spezialge-
bieten häufig erwünscht ist, daß Luftfilter weiß oder be-
stfalls schwach gefärbt sind, ist es erfindungsgemäß
bevorzugt, wenn die der Polymerlösung bzw. der Poly-
merschmelze zugesetzten Substanzen farblos sind. Al-
ternativ ist es bevorzugt, die vorstehend aufgeführten
Zusätze, sofern sie farbig sind, so zu verändern, daß sie
farblos erscheinen, ohne dabei ihre Wirkung zu verlie-
ren. Dem Fachmann stehen hierfür allgemein bekannte
chemische Umsetzungen zur Verfügung, wie z.B. die Al-
kylierung, Acylierung, Veresterung, Silylierung, Diazo-
tierung, Oxidation oder die Umsetzung mit Halogenen,
bevorzugt mit Chlor, oder starken Säuren oder Basen,
Stickoxiden oder Schwefeloxiden. Hier haben sich Ha-
logenwasserstoffe, wie z.B. Salzsäuregas, oder Basen,
wie z.B. Ammoniak, besonders bewährt.

[0020] Grundsätzlich lassen sich sämtliche Polymere mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verspinnen, die aus einer Lösung oder aus der Schmelze heraus verspin-
nbar sind. Hier sind insbesondere in organischen
Lösungsmitteln lösliche Polymere zu erwähnen, wie Po-
lystyrol, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, Polyacrylat, Po-
lymethacrylat, Polyvinylacetat, Polyvinylacetal, Polyvi-
nylether, Polyurethan, Polyamid, Polysulfon, Polyether-
sulfon, Polyacrylnitril, Cellulosederivate sowie Mischun-
gen und Copolymere dieser Polymere. Als Thermoplas-
te sind hier bspw. Polyolefine, Polyester, Polyoxyme-
thylen, Polychlortrifluorethylen, Polyphenylensulfid, Po-
lyaryletherketon, Polyvinylidenfluorid sowie Mischun-
gen und Copolymere dieser Polymere zu nennen. We-
terhin haben sich die Copolymere von Polystyrol,
wie z.B. Styrol/Acrylnitril-Copolymer, Styrol/Butadien/
Styrol-Copolymer, Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copoly-
mer, als besonders geeignet erwiesen.

[0021] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert, die ausschließ-
lich dem besseren Verständnis der Erfindung
dienen sollen und keinesfalls zu deren Einschränkung.

Beispiel

[0022] In einer Laboranlage, bei der die Polymerlö-
sung sehr langsam aus einer 5 ml Kolbenspritze durch
eine Stahlnadel gedrückt wird, wird eine Lösung von 5
Gew.-% Polystyrol in Dichlormethan mit ca. 0,5 bis 2 g/
l Rhodamin G6 zugesetzt. Bei einer an den Elektroden
anliegenden Potentialdifferenz von 15 bis 50 kV entste-
hen Fasern mit einem Durchmesser von ca. 200 bis
1500 nm, wobei der maximale Anteil einen Durchmes-
ser von etwa 600 nm besitzt.

[0023] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen
sich auf diese Weise 3 ml und mehr Polymerlösung pro
Stunde verspinnen. Im Gegensatz dazu war es mit dem

aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren nur
möglich 0,32 ml Polymerlösung pro Stunde zu verspin-
nen. Ebenso war es nicht möglich Polystyrollösungen
in Dichlormethan mit einem Anteil von weniger als 10
Gew.-% elektrostatisch zu verspinnen. Aufgrund der ho-
hen Konzentration erhält man im Stand der Technik dar-
überhinaus auch deutlich dickere Fasern mit einem
Durchmesser von etwa 20 µm. Die vorliegende Erfin-
dung erlaubt es daher vorteilhafterweise auch Polymere
in einem elektrostatischen Spinnverfahren zu verspin-
nen, die bisher nicht bzw. bisher nicht in Konzentrati-
onen von weniger als 10 % zu verspinnen waren. Dies ist
insbesondere mit Lösungen von Polystyrol, Polycarbo-
nat, Polyacrylonitril, Polymethylmethacrylat möglich,
wobei diese Polymere auch bei Konzentrationen unter
10 Gew.-% Polymeranteil an der Lösung versponnen
werden können, insbesondere bis zu einer Konzentra-
tion von etwa 3 Gew.-%.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Fasern oder eines Faserprodukts in einem elektrostatischen Spinn-
verfahren, wobei Polymere aus Lösung und/oder
aus der Schmelze versponnen werden und der Lö-
sung und/oder der Schmelze vor dem Verspinnen
eine oder mehrere oxidierbare Substanz(en) oder
Substanz(en) mit einem π -Elektronensystem und
ein polares Solvens und/oder eine Substanz zur Er-
höhung der Polarität des Lösungsmittel zugesetzt
wird bzw. werden, wobei die Polymerlösung oder
Polymerschmelze von der Anode versprüht wird
und die zugesetzte(n) oxidierbare(n) Substanz(en)
oder Substanz(en) mit einem π -Elektronensystem
eine positive Ladung zumindest stabilisieren, so
daß die Fasern oder das Faserprodukt nach dem
Verspinnen eine elektrische Ladung tragen bzw.
trägt.
- Verfahren gemäß einem der vorhergehenden An-
sprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
die zugesetzte(n) oxidierbare(n) Substanz(en) oder
Substanz(en) mit einem π -Elektronensystem aus-
gewählt ist (sind) aus der Gruppe der organischen
Farbstoffe, vorzugsweise der basischen- bzw. sau-
ren Farbstoffe, deren Vorstufen oder Derivate, der
Charge-Transfer Komplexe, der Metallocene und
der Phthalocyanine sowie der optischen Auffeller.
- Verfahren gemäß einem der vorhergehenden An-
sprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
die zugesetzte(n) oxidierbare(n) Substanz(en) oder
Substanz(en) mit einem π -Elektronensystem über
wenigstens eine funktionelle Gruppe mit ladungs-
stabilisierenden Eigenschaften verfügt, insbeson-

dere Amino-, Amido-, Imino-, Azo-, Diazonium-, Nitro-, Carboxy-, Hydroxy-, Thio-, Sulfo- oder Halogeno-Gruppe.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verspinnen aus einer Lösung erfolgt und als Lösungsmittel insbesondere Butanon, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Wasser, Dimethylformamid, Formamid, N-Methylformamid, Dichlormethan, Essigester, Aceton, Ethanol und Ethylenglycol verwendet werden. 5 10
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Zusatz der einen oder mehreren oxidierbaren Substanz(en) oder Substanz(en) mit einem π -Elektronensystem in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-% der Polymerlösung oder Polymerschmelze erfolgt, bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%. 15 20
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zugesetzte(n) oxidierbare(n) Substanz(en) oder Substanz(en) mit einem π -Elektronensystem farblos sind. 25 30
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das die zugesetzte(n) oxidierbare(n) Substanz(en) oder Substanz(en) mit einem π -Elektronensystem vor der Zugabe zu der Polymerlösung oder der Polymerschmelze durch chemische Umsetzung entfärbt wird (werden), insbesondere durch Alkylierung, Acylierung, Veresterung, Silylierung, Diazotierung, Oxidation oder durch Umsetzung mit Halogenen, bevorzugt mit Chlor, oder starken Säuren oder Basen, Stickoxiden oder Schwefeloxiden. 35 40
8. Verwendung von Fasern oder eines Faserproduktes, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, zur Herstellung von Luftfiltermedien, insbesondere zur Herstellung von Kabinenluftfilter, Umluftfilter, Reinraumfilter, Abluftfilter, Wohnraumfilter oder Staubsaugerfilter. 45 50

Claims

1. Process for producing fibres or a fibrous product in an electrostatic spinning process, wherein polymers are spun from solution and/or from the melt and the solution and/or the melt has or have added 55

to it or them before spinning one or more oxidizable substances or substances having a π -electron system and a polar solvent and/or a substance for increasing the polarity of the solvent and the polymer solution or polymer melt is spray dispensed by the anode, the added oxidizable substance(s) or substance(s) having a π -electron system at least stabilizing any positive charge, so that the fibres or the fibrous product bear(s) an electric charge after spinning.

2. Process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the added oxidizable substance(s) or substance(s) having a π -electron system is or are selected from the group consisting of the organic dyes, preferably the basic or acidic dyes, their precursors or derivatives, the charge transfer complexes, the metallocenes and the phthalocyanines and the optical brighteners.
3. Process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the added oxidizable substance(s) or substance(s) having a π -electron system has at least one functional group having charge-stabilizing properties, especially an amino, amido, imino, azo, diazonium, nitro, carboxyl, hydroxyl, thio, sulpho or halo group.
4. Process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the spinning is effected from a solution in especially butanone, acetonitrile, dimethyl sulphoxide, water, dimethylformamide, formamide, N-methylformamide, dichloromethane, ethyl acetate, acetone, ethanol or ethylene glycol solvent.
5. Process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the one or more oxidizable substance (s) or substance(s) having a π -electron system are added in an amount of 0.1% to 50% by weight of the polymer solution or polymer melt, preferably in an amount of 0.5% to 5% by weight.
6. Process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the added oxidizable substance(s) or substance(s) having a π -electron system are colourless.
7. Process according to any one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the added oxidizable substance (s) or substance(s) having a π -electron system is or are decolourized by chemical reaction, especially by alkylation, acylation, esterification, silylation, diazotization, oxidation or by reaction with halogens, preferably with chlorine, or strong acids or bases, nitrogen oxides or sulphur oxides, before being added to the polymer solution or polymer melt.

8. Use of fibres or of a fibrous product produced by a process according to any one of the preceding claims, for producing air filter media, especially for producing cabin air filters, circulating air filters, cleanroom filters, waste air filters, living room filters or vacuum cleaner filters. 5

Revendications

1. Procédé pour la fabrication de fibres ou d'un produit fibreux, dans un processus de filage électrostatique, dans lequel des polymères sont filés à partir de leur solution ou de leur état de fusion, et, à la solution et/ou à la fusion est, ou sont ajoutée(s), avant le filage, une ou plusieurs substances oxydables ou une ou plusieurs substances comportant un système électronique π et un solvant polaire et/ou une substance destinée à augmenter la polarité de l'agent dissolvant, et dans lequel la solution de polymère ou le polymère en fusion est pulvérisé à partir de l'anode, et la, ou les substance(s) oxydable(s) ajoutée(s), ou la, ou les substances comportant un système électronique π est (sont) stabilisée(s) par au moins une charge positive, de telle sorte que les fibres ou le produit fibreux porte(nt), après le filage, une charge électrique. 10
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la, ou les substance(s) oxydable(s) ajoutée(s), et la, ou les substance(s) comportant un système électronique π ajoutée(s) est (sont) choisie(s) dans le groupe constitué par les matières colorantes organiques, de préférence les matières colorantes basiques ou acides, leurs précurseurs ou leur dérivés, les complexes de transfert de charge, les métalloènes, et les phthalocyanines, ainsi que les éclaircisseurs optiques. 20 25 30 35
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la, ou les substance(s) oxydable(s) ou la, ou les substance(s) comportant un système électronique π ajoutée(s) présente(nt) des propriétés de stabilisation de charge apportées par un groupe fonctionnel, plus particulièrement un groupe amino-, amido- imino-, azo-, diazonium, nitro-, carboxy-, hydroxy-, thio-, sulfo- ou halogène-. 40 45
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le filage est exécuté à partir d'une solution, et comme agent dissolvant est utilisé, en particulier la butanone, l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde, l'eau, la diméthylformamide, un ester acétique, l'acétone, l'éthanol ou l'éthylène-glycol. 50 55
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications

précédentes, **caractérisé en ce que** l'addition de la (ou des) substance(s) oxydable(s) ou de la (ou des) substance(s) comportant un système électronique π est pratiquée à raison d'une quantité de 0,1 à 50 % en poids de la solution de polymère ou du polymère en fusion, et de préférence de 0,5 à 5 % en poids.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le (ou les) substance(s) oxydable(s), ou la (ou les) substance(s) comportant un système électronique π est (sont) incolore(s). 10
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la (ou les) substance(s) oxydable(s), ou la (ou les) substance(s) comportant un système électronique π est (sont) décolorée(s), avant addition à la solution de polymère ou au polymère en fusion, par transformation chimique, en particulier par alkylation, acylation, estérification, silylation, diazotation, ou oxydation, ou par réaction avec des halogènes, plus particulièrement le chlore, ou avec des acides ou bases forts, des oxydes d'azote ou des oxydes de soufre. 15 20 25
8. Utilisation des fibres ou des produits fibreux fabriqués conformément à un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, en vue de la fabrication d'agents de filtration de l'air, et plus particulièrement de filtres d'air de cabine, de filtres pour air recyclé, de filtres d'air évacué, de filtres pour habitation, ou de filtres pour aspirateurs de poussière. 30 35 40 45 50 55