



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



EP 2 607 528 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.06.2013 Patentblatt 2013/26

(51) Int Cl.:

D01D 5/00 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

D04H 1/728 (2012.01)

D04H 1/542 (2012.01)

(21) Anmeldenummer: **11195458.2**

(22) Anmeldetag: **22.12.2011**

(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

- **Agarwal, Seema**
35039 Marburg (DE)
- **Giebel, Elisabeth**
35039 Marburg (DE)

(71) Anmelder: **Philipps-Universität Marburg**
35037 Marburg (DE)

(74) Vertreter: **Stumpf, Peter**
c/o TransMIT GmbH
Kerkrader Strasse 3
35394 Gießen (DE)

(72) Erfinder:

- **Greiner, Andreas**
35287 Amöneburg (DE)

(54) **Haftoptimierung von durch Dispersionselektrospinnen hergestellten Fasern durch Variation des Erweichungspunktes des Latexpolymer**

(57) Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von elektrogespinnernen Faservliesen mit verbesserte Adhäsion sowie dadurch erhältliche Faservliese bereit. Bei der Herstellung der Fasern werden primäre oder sekundäre wässrige Dispersionen von Latexpolymerpartikeln mit einem wasserlöslichen Matrixpolymer gemischt und mittels Dispersionselektrospinnen zu Fasern verarbeitet. Dabei liegen die Erweichungspunkte der Latexpolymer, aus denen die Partikel bestehen, mindestens 20 °C unterhalb der Spinntemperatur. Die Spinntemperatur liegt zwischen 0 °C und 100 °C, vorteilhaft zwischen 20 °C und 30 °C. Es können eine einzige oder zwei Dispersionen gleichzeitig versponnen

werden. Werden zwei Dispersionen gleichzeitig versponnen, so kann dies optional parallel und/oder schichtweise geschehen. Optional können die Latexpartikel bzw. die aus ihnen erhältlichen Fasern vor, während oder nach dem Spinnen vernetzt werden. Die vorliegende Erfindung stellt außerdem Faservliese bereit, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden können. Die Faservliese können optional einer Wärme- oder Druckbehandlung unterzogen werden, um ihre Anhaftung auf Substraten zu verbessern. Die Faservliese können für Funktionstextilien und für die Filtration verwendet werden.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von elektrogesponnenen Faservliesen mit verbesserte Adhäsion sowie dadurch erhältliche Faservliese bereit.

5

Beschreibung und Einleitung des allgemeinen Gebiete der Erfindung

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft die Gebiete makromolekulare Chemie, Polymerchemie und Materialwissenschaften.

10

Stand der Technik

[0003] Ein großes Problem bei dem Einsatz von Nanofasern ist die schlechte Adhäsion der Fasern auf Substraten sowie der Fasern miteinander innerhalb des Nanofaservlieses. Dies führt zu mechanisch instabilen Beschichtungen.

15

[0004] Bei bisher angewandten Methoden der Haftverbesserung erfolgen durch Vorbehandlung des Substrates oder durch Nachbehandlung der hergestellten Vliese. Dies bedingt in der Produktion einen zusätzlichen Arbeitsschritt.

[0005] Ein wichtiger Punkt zur Verbesserung der Adhäsion ist die Bildung von Verklebungsstellen zwischen den elektrogesponnenen Fasern selbst und den Fasern sowie dem Substrat.

20

[0006] Es stellte sich die Frage, ob durch eine geeignete Auswahl der eingesetzten Polymere die Bildung solcher Kontaktpunkte gefördert werden kann.

[0007] Verfahren zur Herstellung von Nano- und Mesofasern aus wässrigen kolloidalen Dispersionen mindestens eines wasserunlöslichen und mindestens eines wasserlöslichen Polymers wurden erstmals in der WO 2006 / 089522 A1 beschrieben. Die WO 2008 / 022993 A2 stellt eine Weiterentwicklung der WO 2006 / 089522 A1 dar. In der WO 2008 / 022993 A2 werden der Spinnlösung Tenside zugesetzt, um die Eigenschaften der Fasern zu verbessern. Die WO 2009 / 010443 A2 stellt wiederum eine Weiterentwicklung der WO 2008 / 022993 A2 dar: In der WO 2009 / 010443 A2 werden die Eigenschaften der elektrogesponnenen Fasern weiter verbessert, indem ein wasserunlösliches Polymer eingesetzt wird, dessen Glasübergangstemperatur maximal 15°C unter oder über der Verfahrenstemperatur beim Elektrospinnen liegt. Bei allen drei genannten Offenlegungsschriften werden jedoch keine Latexpolymerpartikel versponnen.

30

[0008] Die vorliegende Erfindung bietet erstmals die Möglichkeit, elektrogesponnenen Faservliese mit verbesserter Haftoptimierung herzustellen, die keinen zusätzlichen Arbeitsschritt zur Verbesserung der Adhäsion auf Substraten erfordern.

Aufgabe

35

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von elektrogesponnenen Faservliesen mit verbesserten Adhäsion sowie daraus erhältliche Faservliese bereitzustellen.

Lösung der Aufgabe

40

[0010] Die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von elektrogesponnenen Faservliesen mit verbesserter Adhäsion bereitzustellen wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Faservliesen durch Dispersions-elektrospinnen primärer oder sekundärer wässriger Latexpolymerdispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass

45

- die Erweichungspunkte der Latexpolymere, aus denen die Partikel bestehen, mindestens 20°C unterhalb der Spinn-temperatur liegen,
- die wässrigen Dispersionen der Partikel 5 bis 50 Gew.-% Partikel enthalten,
- den Partikeldispersionen vor dem Spinnen 0,5 bis 15 Gew.-% eines wasserlöslichen Matrixpolymers zugegeben wird, wobei das Matrixpolymer so gewählt wird, dass es das Latexpolymer nicht zur Ausflockung bringt, und
- das Elektrospinnen bei Temperaturen von 0 bis 100°C durchgeführt wird.

50

[0011] Es wurde überraschend gefunden, dass die Adhäsion von Faservliesen, die mit Hilfe des Dispersionselektro-spinnverfahrens hergestellt werden, signifikant verbessert wird, wenn wässrige primäre oder sekundäre Partikeldisper-sionen aus Latexpolymeren verwendet werden, bei denen der Erweichungspunkt des Latexpolymer deutlich unterhalb der Elektrospinntemperatur liegt.

55

Erfindungsgemäß bedeutet "Erweichungspunkt deutlich unterhalb der Verarbeitungstemperatur", dass der Erweichungs-punkt mindestens 20°C unterhalb der Verarbeitungstemperatur liegt.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren, die daraus erhältlichen Faservliese sowie die Verwendung dieser Fasern sind nachfolgend erläutert.

[0013] Die Erfindung ist nicht auf eine der nachfolgend beschriebenen Ausführungsformen beschränkt, sondern in vielfältiger Weise abwandelbar.

5 [0014] Sämtliche aus den Ansprüchen, der Beschreibung und den Zeichnungen hervorgehenden Merkmale und Vorteile, einschließlich konstruktiver Einzelheiten, räumlicher Anordnungen und Verfahrensschritten, können sowohl für sich als auch in den verschiedensten Kombinationen erfindungswesentlich sein.

10 [0015] Eine Dispersion im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet im Einklang mit dem Lehrbuchwissen eine Mischung von mindestens zwei nicht miteinander mischbaren Phasen, wobei eine der wenigstens zwei Phasen flüssig ist. In Abhängigkeit von dem Aggregatzustand der zweiten bzw. weiteren Phase werden Dispersionen in Aerosole, Emulsionen und Suspensionen unterteilt, wobei die zweite oder weitere Phase bei Aerosolen gasförmig, bei Emulsionen flüssig und bei Suspensionen fest ist. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Suspensionen und Emulsionen eingesetzt. Die erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden kolloidalen Polymerdispersionen werden in der Fachsprache auch als Latex bezeichnet.

15 [0016] Primäre Dispersionen oder "primäre Latices" sind das direkte Ergebnis von Heterophasenpolymerisationen. Primäre wässrige (Polymer-) Dispersionen entstehen vorwiegend durch Emulsionspolymerisation, d.h. die Partikel werden bei der Synthese der Polymermoleküle in Wasser gebildet. Solche Dispersionen wurden bereits erfolgreich zum Elektrospinnen eingesetzt, sind jedoch für bioabbaubare Polymere nicht bekannt.

20 Sekundäre Dispersionen werden hergestellt durch die Überführung von Polymeren, die auf eine beliebige andere Art erhalten wurden, in den dispergierten Zustand. So genannte "künstliche Latices" ("artificial latices") werden erhalten durch Dispergierung eines Polymers oder einer Lösung eines Polymers in Wasser. Wird eine Polymerlösung verwendet, kann die zuerst gebildete Emulsion beispielsweise durch Verdampfen des Lösungsmittels in einem weiteren Schritt in eine Polymerdispersion umgewandelt werden.

25 In Rahmen der vorliegenden Erfindung werden diese künstlichen Latices gemäß dem allgemeinen Sprachgebrauch des Fachmanns als sekundäre wässrige Dispersionen bezeichnet. Bei der Bildung der sekundären Dispersion sind die Polymermoleküle - im Gegensatz zur primären Dispersion - bereits vorhanden, und es findet jedoch keine Polymerisation mehr statt.

30 [0017] Kunststoffdispersionen haben als natürliches Vorbild das Latex im Milchsaft der Kautschukpflanzen. Die synthetischen Produkte, Kunststoffdispersionen bzw. Emulsionspolymerate werden als Polymerlatices bezeichnet. Zur Herstellung werden monomere, polymerisierbare Flüssigkeiten in Wasser mit Hilfe von Emulgatoren emulgiert. Es bilden sich Mycellen, Zusammenlagerungen von Emulgatormolekülen in der wässrigen Phase zu kugelförmigen Verbänden, die im Inneren ca. 100 Monomere erschließen. Dann werden die Monomere durch Zugabe von Initiatoren und Wärme polymerisiert.

35 [0018] Das Matrixpolymerbettet die Latexpolymerfasern. Bettent meint dabei, dass die Matrix die Latexpartikel in der Faser fixiert sowie mechanisch und thermisch stabilisiert.

40 [0019] Beim Verdunsten nähern sich die Latexpartikel einander, bis der Flockungspunkt erreicht ist. Die nun zwischen den Teilchen auftretenden starken Kapillarkräfte bewirken deren Deformation und im weiteren ein völliges Zusammenfließen unter Ausbildung eines geschlossenen Polymerisatfilms. Die Filmbildung aus einer Kunststoffdispersion ist stark von der Zusammensetzung und der Temperatur abhängig. Als minimale Filmbildungstemperatur (MFT) wird diejenige Temperatur bezeichnet, bei der eine Kunststoffdispersion gerade noch zu einem rißfreien Film auffrocknet. Daneben besitzt auch der sog. Weißpunkt (WP) eine gewisse Bedeutung für die Praxis, nämlich diejenige Temperatur, bei der die noch nicht zu einem geschlossenen Filmverband vorliegende Schicht im Falle der Erhöhung der Trocknungstemperatur in eine rissige Schicht übergeht.

45 [0020] Aus der Vielzahl der Prüfmethoden, die zur Kennzeichnung der mechanischen Filmeigenschaften gebräuchlich sind, besitzen der Zug- und der Torsionsschwingungsversuch besondere Bedeutung.

50 [0021] Polymere sind Makromoleküle. Aufgrund der Größe der Makromoleküle ist ihre regelmäßige Anordnung in einem Kristall aus kinetischen Gründen stark behindert und zum Teil sogar völlig verhindert. Daher unterscheidet sich das Schmelzverhalten von Polymeren signifikant vom Verhalten niedermolekularer Verbindungen. Statt eines eindeutigen Schmelzpunktes weisen viele Polymere breite Schmelzbereiche auf, und teilweise wird statt eines Schmelzens nur ein allmähliches Erweichen beobachtet. Auch die Schmelzwärmen sind von Polymer zu Polymer sehr unterschiedlich. Wenn die Kristallbildung der Makromoleküle völlig verhindert ist, findet man statt einer Schmelztemperatur lediglich einen Erweichungspunkt (bzw. statt eines Gefrierpunktes einen Erstarrungspunkt), den sog. Glaspunkt, unterhalb dessen das Polymer als amorpher Festkörper, d.h. glasartig, vorliegt. Die Glasübergangstemperatur T_g liegt dabei immer tiefer als die Schmelztemperatur T_m .

55 [0022] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter "Verschmelzung der Fasern an den Kontaktstellen" verstanden, dass die Fasern an den Kontaktstellen physikalisch verschmelzen.

[0023] Als elektrospinnbare Dispersionen können sekundäre oder primäre Polymerdispersionen mit Partikeldurchmessern kleiner oder gleich 200 nm eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft sind Partikeldurchmesser kleiner oder gleich 150 nm. Vorteilhaft liegt der Polydispersitätsindex (PDI) der verwendeten Partikel zwischen 0,025 und 0,8. Dem Fachmann ist bekannt, dass man den PDI von Nanopartikeln beispielsweise über dynamische Lichtstreuung bestimmen

kann.

[0024] Eine Verfilmung der Fasern wird durch die Wahl eines stabilisierenden wasserlöslichen Matrixpolymers verhindert, welches eine Glasübergangstemperatur oberhalb der Verarbeitungstemperatur aufweist. Gemäß der vorliegenden Erfindung muss die Glasübergangstemperatur mindestens 20 °C über der Verarbeitungstemperatur liegen. Dabei soll das Matrixpolymer die Fasern ausreichend stabilisieren, um eine Filmbildung zu verhindern, allerdings eine Verschmelzung der Fasern an Kontaktstellen erlauben.

Vorteilhaft bestehen zwischen 10 bis 25 Gew.-% der Fasern aus dem wasserlöslichen Matrixpolymer, da dann die Fasern sowohl hinreichend stabil sind als auch an den Kontaktstellen verschmelzen können.

Dem Fachmann ist bekannt, dass beim Elektrospinnen von Polymerlösungen, die mehr als eine Polymersorte enthalten, der Anteil der jeweiligen Polymersorte in der Spinnlösung nicht gleichzusetzen ist mit dem Anteil dieser Polymersorte in der fertigen Faser bzw. im fertigen Faservlies. Enthält die Spinnlösung gemäß der vorliegenden Erfindung 0,5 bis 15 Gew.-% Matrixpolymer, so bestehen 10 bis 25 Gew.-% der fertigen Fasern aus diesem Matrixpolymer.

[0025] Geeignete wasserlösliche Matrixpolymere werden ausgewählt aus Polyvinylalkohol, Polyvinylformamid, Polyvinylamin, Polycarbonsäure, Polyacrylamid, Polyitaconsäure, Poly(2-hydroxyethylacrylat), Poly(N-isopropylacrylamid), Polysulfonsäure, Polymethacrylamid, Polyalkylenoxiden; Poly-N-vinylpyrrolidon; Hydroxymethylcellulosen; Hydroxyethylcellulosen; Hydroxypropylcellulosen; Carboxymethylcellulosen; Maleinsäuren; Alginaten; Collagenen; Gelatine, Poly(ethylenimin), Polystyrolsulfonsäure; Kombinationen aufgebaut aus zwei oder mehr der die vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten, Copolymeren aufgebaut aus zwei oder mehr der die vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten, Ppropfcopolymeren aufgebaut aus zwei oder mehr der die vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten, Sternpolymeren aufgebaut aus zwei oder mehr der die vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten, hochverzweigten Polymeren aufgebaut aus zwei oder mehr der die vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten und Dendrimeren aufgebaut aus zwei oder mehr der die vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten.

In einer vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird Polyvinylalkohol (PVA) als Matrixpolymer verwendet, wobei eine 10 bis 25 %-ige wässrige PVA-Lösung eingesetzt verwendet wird und der Anteil von PVA in der Spinnlösung 5 Gew.-% beträgt.

[0026] Latex- und Matrixpolymer werden so miteinander kombiniert, dass das Matrixpolymer das Latexpolymer nicht zur Ausflockung bringt. Welche Kombinationen aus Latex- und Matrexpolymer geeignet sind, lässt sich experimentell leicht feststellen. Der Fachmann kann diese Versuche durchführen, ohne den Schutzbereich der Patentansprüche zu verlassen.

[0027] Schwach vernetzte Latexpolymerpartikel, oder Polymere welche während des Spinnprozesses oder nach dem Spinnprozess vernetzt werden können, eignen sich aufgrund der erhöhten thermischen Stabilität besonders gut." Unter "schwach vernetzt" wird dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Vernetzungsgrad kleiner 5 % verstanden.

Die Vernetzung kann vor, während oder nach dem Elektrospinnen erfolgen. Vorteilhaft erfolgt sie während des Elektrospinnens. Erfolgt die Vernetzung nach dem Elektrospinnen, so handelt es sich um eine Vernetzung der Fasern.

[0028] Die Verarbeitungstemperatur der erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerdispersionen beim Elektrospinnen liegt zwischen Schmelz- und Siedepunkt des Wassers, d.h. zwischen 0 °C und 100°C. Vorteilhaft sind Temperaturen zwischen 20°C und 30 °C.

[0029] Werden im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Faservliesen primäre wässrige Latexpolymerdispersionen eingesetzt, so werden diese Dispersionen hergestellt durch eine Emulsionspolymerisation umfassend die Schritte

- a) Spülen des Reaktionsgefäßes mit einem Schutzgas, ausgewählt aus Argon und Stickstoff,
- b) Vorlegen entgasten Wassers,
- c) Zugabe des mindestens einen Monomers,
- d) Zugabe eines Tensids,
- e) starkes Rühren der Mischung,
- f) Zugabe eines Radikalstarters,
- g) Weiterröhren für 15 bis 180 min. bei verringelter Rührgeschwindigkeit,
- h) optional Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur und Beenden des Röhrens,

wobei die Schritte a) bis g) bei Temperaturen zwischen 0 °C und 100 °C durchgeführt werden.

[0030] Das Arbeiten mit Schutzgas sowie die Verwendung entgasten Wassers ist bei der Herstellung primärer wässriger Dispersionen von Latexpolymerpartikeln zwingend erforderlich, da die Herstellung sauerstofffrei ablaufen muss.

[0031] Gemäß dem oben beschriebenen Verfahren werden die Latexpolymerpartikel durch radikalische Polymerisation der entsprechenden Monomere hergestellt. Als primäre Latexpolymeren sind Homo- und Copolymeren von Polystyrolen, Polyvinylchloriden, Polyvinylidenfluoriden, Poly- α -Methylstyrolen, Polymethacrylates, Polyacrylates, Polyacrylnitrils, Polymethacrylnitrils, Polybutadien, Neopren, Polyisopren, Polyvinylacetates, Polytetrafluorethylen, Polyester, Polye-

thern, Polycarbonaten, Polyurethanen, Polyamiden, Polyharnstoffen, Polyimidimiden, Polyimiden, Polylactiden, Polyesteramiden, Polyimidazolen, Polyketone, Poly-(*p*-xylylenen) Polyolefinen, Polyetherketonen, Polysulfonen, Polythiazolen, Polyoxazolen, Polyarylenyinylenen, Polysilanen, Polysiloxanen, Ormocerenen geeignet. Die Herstellung dieser Partikel erfolgt durch radikalische Polymerisation der entsprechenden Monomere mittels radikalischer Polymerisation.

5 Dabei wird im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der primären Partikel mindestens eine Monomersorte eingesetzt, es können aber auch zwei oder mehr Monomersorten verwendet werden.

[0032] Grundsätzlich können im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der primären Latexpolymerpartikel ionische und nichtionische Tenside eingesetzt werden. Vorteilhaft wird ein ionisches Tensid eingesetzt, da ionische Tenside die Fasern besser stabilisieren als nichtionische. Besonders bevorzugt wird ein anionisches Tensid verwendet.

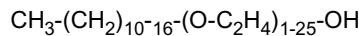
10 [0033] Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Carboxylate, Sulfate und Sulfonate. Exemplarisch seien genannt:

- Alkylcarboxylate R-COO-Na⁺, mit R = gesättigter oder ungesättigter, linearer Alkylrest, je nach Fettsäuretyp
- Alkylbenzolsulfonate (ABS): C_nH_{2n+1}-C₆H₄-SO₃-Na⁺, zum Beispiel Natriumdodecylbenzolsulfonat
- sekundäre Alkansulfonate (SAS): C_nH_{2n+1}-SO₃-Na⁺
- Fettalkoholsulfate (FAS): H₃C-(CH₂)_n-CH₂-O-SO₃-Na⁺ [n = 8-16], zum Beispiel Natriumlaurylsulfat

[0034] Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen, z.B. DSDMAC (Di-stearyltrimethylammonium-Chlorid) oder 2-Methacryloxy-ethyldodecyldimethylammoniumbromid.

20 [0035] Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise

- Polyalkylenglycolether (Fettalkoholethoxylate (FAEO))



- 25
- Fettalkoholpropoxylate (FAPO) CH₃-(CH₂)₁₀₋₁₆-(O-C₃H₆)₁₋₂₅-OH
 - Alkylglucoside wie Polysorbat 20 (Tween 20)
 - Alkylpolyglucoside (APG) CH₃-(CH₂)₁₀₋₁₆-(O-Glykosid)₁₋₃-OH
 - Oktylphenolethoxylate C₈H₁₇-(C₆H₄-(O-C₂H₄)₁₋₂₅-OH, z.B. Octoxinol-9 (Triton X-100)
 - Nonylphenolethoxylate C₉H₁₉-(C₆H₄)-(O-C₂H₄)₁₋₂₅-OH, z.B. Nonoxinol-9

30 [0036] Der Radikalstarter wird ausgewählt aus

- 35
- einem anorganischen Peroxid, z.B. Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfate, wie die Mono- oder Di-Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, wie beispielsweise deren Mono- und Di-Natrium-, -Kalium- oder Ammoniumsalze oder
 - einem organischen Peroxid, z.B. einem Alkylhydroperoxide, beispielsweise tert.-Butyl-, p-Menthyl- oder Cumylhydroperoxid, oder
 - einer Azoverbindung, z.B. 2,2-Azobis-(N,N'-dimethylen-isobutyramidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 4,4'-Azobis-[4-cyanovaleriansäure].

40 [0037] Die Reaktionstemperatur bei der Herstellung der primären Latexpolymerpartikel kann zwischen dem Schmelz- und dem Siedepunkt des Wassers liegen, d.h. zwischen 0 °C und 100°C. Vorteilhaft liegt sie bei 60 bis 70°C. Wird Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter verwendet, so liegt die Reaktionstemperatur vorteilhaft zwischen 45 und 95°C.

45 Werden die Schritte a) bis g) bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur durchgeführt, so wird das Reaktionsgemisch in Schritt g) auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0038] Die Rührgeschwindigkeit kann im Falle der in den Ausführungsbeispielen 1.1 bis 1.3 beschriebenen Apparaturen zwischen 250 und 2.500 U/min variiert werden.

[0039] Bei der Herstellung der Dispersionen beträgt die Reaktionstemperatur vorteilhaft 45 bis 95°C.

50 [0040] Dem Fachmann ist bekannt, dass er die Partikelgröße über die Rührgeschwindigkeit steuern kann. "Partikelgröße" wird hierbei synonym zu "mittlerer Partikeldurchmesser" verwendet. Welche Rührgeschwindigkeit für die gewünschte Partikelgröße erforderlich ist, hängt bekanntlich auch von der Größe und Geometrie der verwendeten Reaktionsapparatur sowie von der Art der Rührvorrichtung ab. Der Fachmann kann leicht und ohne über den Schutzbereich der Patentansprüche hinauszugehen feststellen, welche Rührgeschwindigkeit er bei seiner Apparatur einstellen muss, um die gewünschte Partikelgröße zu erhalten.

[0041] Des Weiteren wird die Partikelgröße durch die Menge des zugegebenen Tensids gesteuert. Je mehr Tensid zugegeben wird, desto geringer ist die erhaltene Partikelgröße. Der Fachmann kann ohne Weiteres ermitteln, welche Partikelgröße er in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an Tensid erhält.

[0042] Vorteilhaft liegt der Polydispersitätsindex (PDI) der verwendeten Partikel zwischen 0,025 und 0,8.

[0043] Die für die Herstellung der primären wässrigen Latexpolymerpartikel erforderliche Reaktionszeit beträgt zwischen 15 und 180 Minuten. Das Ende der Reaktion, d.h. das Ende der Partikelbildung, lässt sich, wie dem Fachmann bekannt ist, durch Messung der Innentemperatur bestimmen. Nach Verbrauch aller Monomere endet die Polymerisationsreaktion, und die Temperatur fällt anschließend ab.

[0044] Werden dagegen im erfindungsgemäßen Verfahren zum Herstellen von Faservliesen sekundäre wässrige Latexpolymerpartikeldispersionen eingesetzt, so sind die den Partikeln zugrunde liegenden Polymere ausgewählt aus Polyester, Polyethern, Polycarbonaten, Polyurethanen, Polyamiden, Polyharnstoffen, Polyamidimid, Polyimiden, Polylactiden, Polyesteramiden, Polyimidazolen, Polyketonen, Poly-(*p*-xylylen) Polyolefinen, Polyetherketonen, Polysulfonen, Polythiazolen, Polyoxazolen, Polyarylenyinylenen, Polysilanen, Polysiloxanen, Ormocerenen, natürlichen Polymeren, Zellulose, Zelluloseacetat und Collagen.

Das Elektrospinnen an sich ist bekannt. Dabei wird eine Lösung des verspinnenden Polymeren an einer als Elektrode dienenden Kante einem hohen elektrischen Feld ausgesetzt. Beispielsweise kann dies geschehen, indem die zu verspinnende Lösung in einem elektrischen Feld unter geringem Druck durch eine mit einem Pol einer Spannungsquelle verbundenen Kanüle extrudiert wird. Es entsteht ein auf die Gegenelektrode gerichteter Materialstrom, der sich auf dem Weg zur Gegenelektrode verfestigt. Dabei entsteht ein ungeordnetes Faservlies.

Optional kann die Spinnlösung zusätzlich zu dem Polymer oder Polymerengemisch weitere Komponenten enthalten.

[0045] Beim Elektrospinnen wird an die Kanüle eine Spannung von 10 bis 30 kV angelegt. Vorteilhaft sind etwa 20 kV. An die Gegenelektrode wird eine Spannung von 0 bis 30 kV angelegt, vorteilhaft 10 kV. Der Durchmesser der Kanüle beträgt vorteilhaft 0,5 bis 1,2 mm; in Ausführungsbeispiel 2 betrug er 0,9 mm. Kanüle bzw. Kanülen und Gegenelektrode haben einen Abstand von 5 bis 50 cm zueinander; in Beispiel 2 betrug er 20 cm. Der Vorschub des Spritzenkolbens sollte in der in Ausführungsbeispiel 2 und Fig. 3 gezeigten Vorrichtung zwischen 0,1 und 2 ml Spinnlösung pro Stunde liegen; in Beispiel 2 waren es 2 mL/h. Als Lösungsmittel wird im erfindungsgemäßen Verfahren Wasser verwendet. Die Konzentration der Partikel in der Spinnlösung beträgt 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-%. Die Konzentration des wasserlöslichen Matrixpolymers in der Spinnlösung beträgt 1 bis 10 %, vorteilhaft 5 Gew.-%.

Die Durchmesser der Fasern in den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Faservliesen betragen zwischen 200 und 1.200 nm.

[0046] Optional kann während des Spinnvorgangs zwischen Düse und Gegenelektrode ein Rahmen aus einem leitfähigen Material eingebracht werden, beispielsweise ein rechtwinkliger Rahmen. In diesem Fall werden die Fasern in Form eines orientierten Vlieses auf diesem Rahmen abgeschieden. Dieses Verfahren zur Herstellung orientierter Meso- und Nanofaservliese ist dem Fachmann bekannt und kann angewendet werden, ohne den Schutzbereich der Patentansprüche zu verlassen.

[0047] Vorzugsweise beträgt der Durchmesser der erhaltenen Fasern 200 nm bis 1.200 nm. Besonders bevorzugt sind Faserdurchmesser zwischen 200 nm und 700 nm.

[0048] Dem Fachmann ist bekannt, wie er den Faserdurchmesser einstellen kann. So wird beispielsweise der Faserdurchmesser um so größer, je viskoser, d.h. je konzentrierter die zu verspinnende Polymerlösung ist. Je höher die Flussrate der Spinnlösung pro Zeiteinheit ist, desto größer ist der Durchmesser der erhaltenen elektrogesponnenen Fasern. Des Weiteren hängt der Faserdurchmesser von der Oberflächenspannung und der Leitfähigkeit der Spinnlösung ab. Dies ist dem Fachmann bekannt, und er kann diese Kenntnisse anwenden, ohne den Schutzbereich der Patentansprüche zu verlassen.

[0049] Durch parallel und/oder schichtweise geführte Elektrospinnprozesse können Vliese aus verschiedenen Fasern hergestellt werden.

Beim Parallelspinnen werden zwei Kanülen und eine Gegenelektrode eingesetzt, wobei die beiden Kanülen vorteilhaft einen Abstand von 1 bis 20 cm voneinander haben. Die übrigen Parameter werden wie beim Elektrospinnen mit einer einzigen Kanüle eingestellt.

[0050] In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine einzige wässrige Dispersion primärer oder sekundärer Latexpolymerpartikel elektroversponnen. Das Verspinnen erfolgt dabei zwangsläufig unter Verwendung einer einzigen Kanüle.

[0051] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zwei wässrige Dispersionen primärer oder sekundärer Latexpolymerpartikel elektroversponnen. Dabei wird - wie im erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben - jeder der beiden Partikeldispersionen vor dem Spinnen ein wasserlösliches Matrixpolymer zugesetzt, wobei für die beiden Dispersionen zwei identische oder zwei verschiedene Latexpolymeren sowie unabhängig davon zwei identische oder zwei unterschiedliche Matrixpolymere verwendet werden können. Das Verspinnen zweier wässriger Dispersionen primärer oder sekundärer Latexpolymerpartikel erfolgt mittels parallelem und/oder schichtweisem Elektrospinnen.

[0052] Durch parallel und/oder geführte schichtweise erfolgende Elektrospinnprozesse können ferner die Verklebungsfasern in Mischfaservliese mit Fasern bestehend aus anderen Polymeren eingearbeitet werden und auf diese Weise eine Adhäsionsverbesserung erreichen.

[0053] Sowohl beim Elektrospinnen mit einer einzigen Kanüle als auch beim Parallel-und/oder schichtweisen Spinnen werden vorteilhaft Dispersionen mit Partikeldurchmessern zwischen 50 nm und 200 nm eingesetzt. Die nach dem Elektrospinnen erhaltenen Fasern weisen Durchmesser von 200 nm bis 1.200 nm auf.

[0054] Das Elektrospinnen mit einer Kanüle und das Parallelspinnen sind in den Fig. 3 bzw. 4 gezeigt.

5 [0055] Optional können die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Fasern vernetzt werden. Die Vernetzung kann beispielsweise erfolgen

- durch Bestrahlung,
- durch physikalische Verknüpfung, z.B. durch ionische Wechselwirkungen, Kristallite oder Phasenseparation in 10 Blockcopolymeren,
- durch chemische Verknüpfung, z.B. durch die Bildung von Estern, Amiden, Ethern,
- durch thermische Behandlung,
- während des Spinnprozesses durch die Verdampfung des Wassers
- durch Behandlung der Fasern mit geeigneten Reagenzien, z.B. durch difunktionelle Moleküle, die mit funktionellen 15 Gruppen des Polymers reagieren.

[0056] Geeignete Vernetzer sind im Allgemeinen Monomere, die zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzer sind Verbindungen mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie beispielsweise Diacrylate oder Dimethacrylate von mindestens zweiseitigen gesättigten Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylen-glykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Butandiol-20 1,4-dimethacrylat, Hexandioldiacrylat, neopentylglykoldiacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, 3-Methylpentandio-diacrylat und 3-Methylpentandioldimethacrylat. Auch die Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Alkoholen mit mehr als zwei OH-Gruppen können als Vernetzer eingesetzt werden, z.B. Trimethylolpropantriacylat oder Trimethylolpropantrimethacrylat. Eine weitere Klasse von Vernetzern sind Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 9.000.

[0057] Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden, die die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten statistisch verteilt enthalten. Auch die Oligomeren des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids sind für die Herstellung der Vernetzer geeignet, z.B. Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat und/pder Tetraethylenglykoldime-thacrylat.

[0058] Als Vernetzer eignen sich weiterhin Vinylacrylat, Vinylmethacrylat, Vinylitaconat, Adipinsäuredivinylester, Butandioldivinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Pentaeritrittriallyether, Triallylsaccharose, Pentaallylsucrose, Methylenbis(meth)acrylamid, Divinylethylenharnstoff, Divinylpropylenharnstoff, Divinylbenzol, Divinyldioxan, Triallylcyanurat, Tetraallylsilan, Tetravinylsilan und Bis- oder Polyacrylsiloxane.

[0059] Bevorzugt geeignete Vernetzer sind z.B. Divinyl-Verbindungen wie Divinyl-Benzol, Diallyl- und Triallyl-Verbindungen wie Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat oder Triallylsiocyanurat, Polyallyl-Verbindungen wie Polyallylmethacrylat, Allylester der Acryl- und Methacrylsäure, Dihydrodicyclopentadienylacrylat (DCPA), Divinylester von Dicarbonsäuren wie der Bernsteinsäure und der Adipinsäure, Diallyl- und Divinylether funktioneller Alkohole wie des Ethylenglycols und des Butan-1,4-diols wie z.B. Ethylenglycoldimethacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat. Des Weiteren ist der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols als Vernetzer geeignet.

[0060] Die Vernetzung kann vor, während oder nach dem Elektrospinnen erfolgen. Vorteilhaft erfolgt sie während des Elektrospinnens.

45 Optional kann das wasserlösliche Polymer nach dem Vernetzen entfernt werden. Vorteilhaft geschieht dies durch Behandlung mit Wasser.

[0061] Dem Fachmann sind Methoden der Verknüpfung von Polymeren bekannt. Er kann sie anwenden, ohne den Schutzbereich der Patentansprüche zu verlassen.

50 [0062] Die Aufgabe, elektrogesponnene Faservliese mit verbesserter Adhäsion bereitzustellen, wird erfindungsgemäß gelöst durch Faservliese, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich sind.

[0063] Die Anhaftung kann durch nachfolgende Wärme- oder Druckbehandlung verbessert werden. Welche der beiden Behandlungsarten gewählt wird, hängt vom Substrat ab: Soll eine Wärmbehandlung erfolgen, so muss es wärmestabil und bei Druckbehandlung druckstabil sein. Bei dreidimensionalen Substraten ist eine Druckbehandlung nicht geeignet; in allen anderen Fällen lässt sich leicht feststellen, ob Wärme- oder Druckbehandlung bessere Ergebnisse erzielen.

55 Dem Fachmann ist bekannt, wie er die Wärme- bzw. Druckstabilität eines Substrats bestimmen kann. Er kann dieses Wissen anwenden, ohne den Schutzbereich der Patentansprüche zu verlassen.

[0064] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Faservliese können für Funktionstextilien und für die Filtration verwendet werden.

Bezugszeichenliste

[0065]

5 1 Spannungsquelle

2 Kapillardüse

3 Spritze

10 4 Spinnlösung

5 Gegenelektrode

15 6 Faserbildung

7 Fasermatte

Abbildungslegenden

Fig.1

[0066] Fig. 1 zeigt eine SEM-Aufnahme der aus Dispersion 1 hergestellten Fasern. Der weiße Balken am unteren Bildrand entspricht 10 µm.

Fig. 2

[0067] Fig. 2 zeigt eine SEM-Aufnahme der aus Dispersion 1 hergestellten Fasern. Der weiße Balken am unteren Bildrand entspricht 10 µm.

Fig. 3

[0068] Fig 3 zeigt eine schematische Darstellung einer zur Durchführung des Elektrospinnverfahrens geeigneten Vorrichtung.

[0069] Die Vorrichtung umfasst eine Spritze 3, an deren Spitze sich eine Kapillardüse 2 befindet. Diese Kapillardüse 2 ist mit einem Pol einer Spannungsquelle 1 verbunden. Die Spritze 3 nimmt die zu verspinnende Lösung 4 auf. Gegenüber dem Ausgang der Kapillardüse 2 ist in einem Abstand von etwa 20 cm eine mit dem anderen Pol der Spannungsquelle 1 verbundene Gegenelektrode 5 angeordnet, die als Kollektor für die gebildeten Fasern fungiert.

[0070] Während der Betriebs der Vorrichtung wird an den Elektroden 2 und 5 eine Spannung zwischen 18 kV und 35 kV eingestellt und die Spinnlösung 4 unter einem geringen Druck durch die Kapillardüse 2 der Spritze 3 ausgetragen. Auf Grund der durch das starke elektrische Feld von 0,9 bis 2 kV/cm erfolgenden elektrostatischen Aufladung der Polymermoleküle in der Lösung entsteht ein auf die Gegenelektrode 5 gerichteter Materialstrom, der sich auf dem Wege zur Gegenelektrode 5 unter Faserbildung 6 verfestigt, infolge dessen sich auf der Gegenelektrode 5 Fasern 7 mit Durchmessern im Mikro- und Nanometerbereich abscheiden.

Fig. 4

[0071] Schematische Darstellung eines parallelen Elektrospinnprozesses.

[0072] Zwei unterschiedliche Polymerlösungen A und B werden mittels zwei nebeneinander angebrachten Spritzen 2A und 2B versponnen. Die Kanülen beider Spritzen sind an einer Hochspannungsquelle 1 angeschlossen. Der Abstand der Spritzen wird so gewählt, dass sich die austretenden Materialströme 3A und 3B überschneiden. Auf der beweglichen Gegenelektrode 5 wird das Faservlies 4, bestehend zwei unterschiedlichen Fasertypen, gesammelt.

Ausführungsbeispiele**Ausführungsbeispiel 1:****5 Herstellung der Dispersionen****1.1 Herstellung der Dispersion 1 mit fotovernetzbaren Partikeln mit einem Glaspunkt von -60°C**

[0073] In einem Laborreaktor (1 l Reaktionsgefäß) mit Verbindung zur Argon-Leitung und Blasenzähler wurden 205 ml (1441 mmol) Butylmethacrylat sowie 19,5g (73 mmol) 4-Methacryloyl-oxy-benzophenon unter Argonstrom in 250 ml entionisiertes und entgastes Wasser gegeben. Dieser Mischung wurde 1,72 g (6 mmol) Natriumdodecylsulfat zugegeben.

[0074] Die Reaktionsdispersion wurde bei starkem Rühren (1000 U/Min) mit einem 75°C warmen Wasserbad erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur von 65 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von 0,68 g (2,5 mmol) in etwas Wasser (5 ml) aufgeschwemmten K₂S₂O₈ gestartet. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 250 U/min reduziert.

15 Nach 45 min wurde das Wasserbad entfernt und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der mittlere Partikeldurchmesser betrug 78 nm.

1.2 Herstellung der Dispersion 2 mit vernetzten Partikeln mit einem Glaspunkt von 35°C

20 [0075] In einem Reaktorgefäß mit Rührmotor und Rührblatt mit Verbindung zur Argon-Leitung und Blasenzähler wurden Allylmethacrylat (54 mL, 500 mmol, 1 eq), Methylmethacrylat (160.4 mL 1500 mmol, 3 eq) sowie Butylmethacrylat (143,4 mL 1000 mmol, 1 eq) bei starkem Rühren (1000 U/Min) unter Argonstrom in 1000 mL entionisiertes und entgastes Wasser gegeben. Dieser Mischung wurden Natriumdodecylsulfat (2,29 g, 8 mmol) zugefügt.

Die Reaktionsdispersion wurde mit einem 75°C warmen Wasserbad erhitzt, dann wurde durch Zugabe von in etwas Wasser aufgeschwemmten Kaliumperoxodisulfat (1,36 g, 5 mmol) die Reaktion gestartet. Die Reaktionstemperatur betrug 65 °C.

Nach 45 min wurde das Wasserbad entfernt und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der mittlere Partikeldurchmesser betrug 93 nm.

30 1.3 Herstellung der Dispersion 3 mit einem Glaspunkt von -60°C

[0076] In einem Laborreaktor (1 l Reaktionsgefäß) mit Verbindung zur Argon-Leitung und Blasenzähler wurden 215 ml (1500 mmol) Butylmethacrylat unter Argonstrom in 250 ml entionisiertes und entgastes Wasser gegeben. Dieser Mischung wurde 1,72 g (6 mmol) NaDS zugegeben.

35 [0077] Die Reaktionsdispersion wurde bei starkem Rühren (1000 U/Min) mit einem 75°C warmen Wasserbad erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur von 65 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von 0,68 g (2,5 mmol) in etwas Wasser (5 ml) aufgeschwemmten K₂S₂O₈ gestartet. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 250 U/min reduziert.

Nach 45 min wurde das Wasserbad entfernt und die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt. Der mittlere Partikeldurchmesser betrug 65 nm.

Ausführungsbeispiel 2:**Elektrospinnen der Dispersionen**

45 [0078] Die Elektrospinnlösungen wurden mit einer 60°C warmen wässrigen 25 wt.% Polyvinylalkohollösung (Mowiol 56-98) in einem Verhältnis von 20 % Latexpartikeln und 5% PVA hergestellt.

[0079] Als Substrat diente ein Mischfaservlies aus 55% Viskose, 20 % Polypropylen, 15% Polyester und 10 % Reißbaumwolle.

50 [0080] Die in Ausführungsbeispiel 1 angeführten, Latexpartikel enthaltenden Dispersionen 1 bis 3 wurden zu Faservliesen elektroversponnen. Dazu wurden Elektrospinnlösungen mit einer 60 °C warmen wässrigen 25 Gew.-%igen Polyvinylalkohollösung (Mowiol 56-98) hergestellt in einem Verhältnis von 20 % Latexpartikeln und 5 % PVA hergestellt. Die Faservliese aus den Dispersionen 1 bis 3 wurden auf ein Mischfaservlies (Substrat) aus 55% Viskose, 20 % Polypropylen, 15% Polyester und 10 % Reißbaumwolle gesponnen.

55 [0081] Die Dicke der aus den Dispersionen 1 bis 3 gesponnenen Faservliese betrug 20 g/m².

Faserdurchmesser:

Dispersion 1: 350 nm,

Dispersion 2: 364 nm,

Dispersion 3: 584 nm.

Ausführungsbeispiel 3:

5 Anhaftung der Fasern

[0082] Die Anhaftung der Fasern wird durch den sogenannten Tesatest ermittelt. Bei diesem standardmäßig angewandten Test der Adhäsion wird ein Klebefilmstreifen mit gleichmäßigen Druck auf der Schicht aufgebracht und ruckartig abgezogen. Die Bewertung der Anhaftung erfolgt durch Betrachtung des Abrissbildes. Dabei wurde beurteilt ob der Bruch am Substrat oder im Faservlies erfolgte, zudem wurde beurteilt ob nicht vom Tesafilm bedeckte Fasern mitgerissen wurden.

3.1 Fasern aus Dispersion 1

15 [0083] Fasern aus Dispersion 1 wurden unter Ausführungsbeispiel 2 beschrieben auf das Substrat aufgesponnen. Die Fasern wurden nach dem Verspinnen für 30 Minuten mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampflampe (TQ 150, Heraeus) bestrahlt.

20 [0084] Die SEM-Aufnahme von Fasern aus Dispersion 1 (siehe Fig. 1) zeigt eine kompaktere Faserstruktur als Fasern aus Dispersion 2 (siehe Ausführungsbeispiel 3.2 und Fig. 2) mit stabilisierenden Verschmelzungspunkten an den Kontaktstellen der Fasern.

25 [0085] Das Vlies hergestellt aus Dispersion 1 verfügt über eine kompakte Struktur, die Fasern lassen sich nicht voneinander lösen. Die Haftung auf dem Substrat ist gut, die Fasern können nicht ohne Hilfsmittel vom Untergrund gelöst werden. Der Tesatest ergibt einen Adhäsionsbruch des Faservlieses vom Substrat. Es wurden keine nicht unter dem Tesafilm befindlichen Fasern abgehoben.

3.2 Fasern aus Dispersion 2

30 [0086] Fasern aus Dispersion 2 wurden unter Ausführungsbeispiel 2 beschrieben auf das Substrat aufgesponnen. Die Fasern wurden nach dem Verspinnen für 30 Minuten mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampflampe (TQ 150, Heraeus) bestrahlt.

35 [0087] Die SEM-Aufnahme von Fasern aus Dispersion 2 zeigt, dass diese Fasern eine lockere Faserstruktur aufweisen. Die einzelnen Fasern liegen lose übereinander und zeigen keinerlei Verschmelzung. Die SEM-Aufnahme von Fasern aus Dispersion 2 ist in Fig. 2 gezeigt.

40 [0088] Die Fasern hergestellt aus Dispersion 2 zeigen eine watteähnliche Struktur. Die Fasern zeigen weder untereinander noch mit dem Substrat eine gute Haftung und können leicht vom Substrat abgehoben werden. Bei Durchführung des Tesatestes werden die obersten Faserlagen abgehoben, die Verbindung der Fasern untereinander ist zu schwach, um untere Faserschichten mitzuziehen.

3.3 Fasern aus Dispersion 3

45 [0089] Durch einen parallelen Elektrospinnspinnprozess von 20 gew. % Polyamid 6 in Ameisensäure mit Dispersion 3 wurde ein Mischfaservlies hergestellt und mit einem Vlies aus reinem Polyamid 6 (Vergleichsvlies) verglichen.

50 [0090] Die mangelnde Haftung der elektrogesponnenen Polyamid 6 Fasern ist durch das vollständige Ablösen des elektrogesponnenen Vlieses während des Tesatestes ersichtlich.

55 [0091] Der Tesatest ergibt eine deutlich bessere Anhaftung der Fasern in dem Mischfaservlies. Der Bruch zwischen Substrat und elektrogesponnenen Fasern erfolgt ausschließlich an den Stellen unterhalb des Tesastreifens.

Ausführungsbeispiel 4:

50 Druckbehandlung einer Schichtweise gesponnene Fasermatte

[0092] Durch einen schichtweises Elektrospinnspinnprozess von 20 Gew.% Polyamid 6 in Ameisensäure und Dispersion 3 wurde ein Mischfaservlies mit insgesamt 6 Schichten hergestellt, wobei die erste Schicht aus Dispersion 3 bestand. Das erhaltene Vlies wurde mit einem Vlies aus reinem Polyamid 6 (Vergleichsvlies) verglichen.

55 [0093] Die mangelnde Haftung beider unbehandelter elektrogesponnenen Vliese ist durch das vollständige Ablösen des elektrogesponnenen Vlieses während des Tesatestes ersichtlich.

[0094] Die Fasern wurden nun einer Druckbehandlung von 20 bar für 60 s unterzogen. Das Vlies bestehend aus Polyamid löste sich auch nach der Behandlung während des Tesatestes vollständig vom Substrat. Das Mischfaservlies

aus Polyamid und Dispersion 3 hingegen zeigt eine deutlich verbesserte Haftung. Bei Durchführung des Tesatests erfolgt der Bruch zwischen Substrat und elektrogesponnenen Fasern ausschließlich an den Stellen unterhalb des Teststreifens.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Faservliesen durch Dispersionselektrospinnen primärer oder sekundärer wässriger Latexpolymerdispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass
 - die Latexpolymerpartikel Durchmesser kleiner oder gleich 200 nm aufweisen,
 - die Erweichungspunkte der Latexpolymer, aus denen die Partikel bestehen, mindestens 20 °C unterhalb der Spinntemperatur liegen,
 - die wässrigen Dispersionen der Partikel 5 bis 50 Gew.-% Partikel enthalten,
 - den Partikeldispersionen vor dem Spinnen 0,5 bis 15 Gew.-% eines wasserlöslichen Matrixpolymers zugegeben wird, wobei das Matrixpolymer so gewählt wird, dass es das Latexpolymer nicht zur Ausflockung bringt, und
 - das Elektrospinnen bei Temperaturen von 0 bis 100 °C durchgeführt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass primäre wässrige Latexpolymerdispersionen eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sekundäre wässrige Latexpolymerdispersionen eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass 10 bis 25 Gew.-% der Fasern aus dem wasserlöslichen Matrixpolymer bestehen.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrospinnen bei Temperaturen zwischen 20 °C und 30 °C durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine einzige wässrige Dispersion primärer oder sekundärer Latexpolymerpartikel elektroversponnen wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwei wässrige Dispersionen primärer oder sekundärer Latexpolymerpartikel elektroversponnen werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden wässrige Dispersionen primärer oder sekundärer Latexpolymerpartikel parallel und/oder schichtweise versponnen werden.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel bzw. die aus ihnen erhältlichen Fasern vor, während oder nach dem Spinnen vernetzt werden.
10. Verfahren zur Herstellung von primären wässrigen Latexpolymerpartikeln gemäß den Ansprüchen 1, 2 und 4 bis 9 durch eine Emulsionspolymerisation umfassend die Schritte
 - a) Spülen des Reaktionsgefäßes mit einem Schutzgas, ausgewählt aus Argon und Stickstoff,
 - b) Vorlegen entgasten Wassers,
 - c) Zugabe des mindestens einen Monomers,
 - d) Zugabe eines Tensids,
 - e) starkes Rühren der Mischung,
 - f) Zugabe eines Radikalstarters,
 - g) Weiterrühren für 15 bis 180 min. bei verringelter Rührgeschwindigkeit,
 - h) optional Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur und Beenden des Rührens, wobei die Schritte a) bis g) bei Temperaturen zwischen 0 °C und 100 °C durchgeführt werden.
11. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) ein anionisches Tensid eingesetzt wird.
12. Elektrogespinnene Faservliese, erhältlich durch ein Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

EP 2 607 528 A1

- 13.** Elektrogesponnene Faservliese gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet dass sie eine Wärme- oder Druckbehandlung unterzogen werden.
- 14.** Verwendung der Faservliese gemäß einem der Ansprüche 12 und 13 für Funktionstextilien und für die Filtration.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

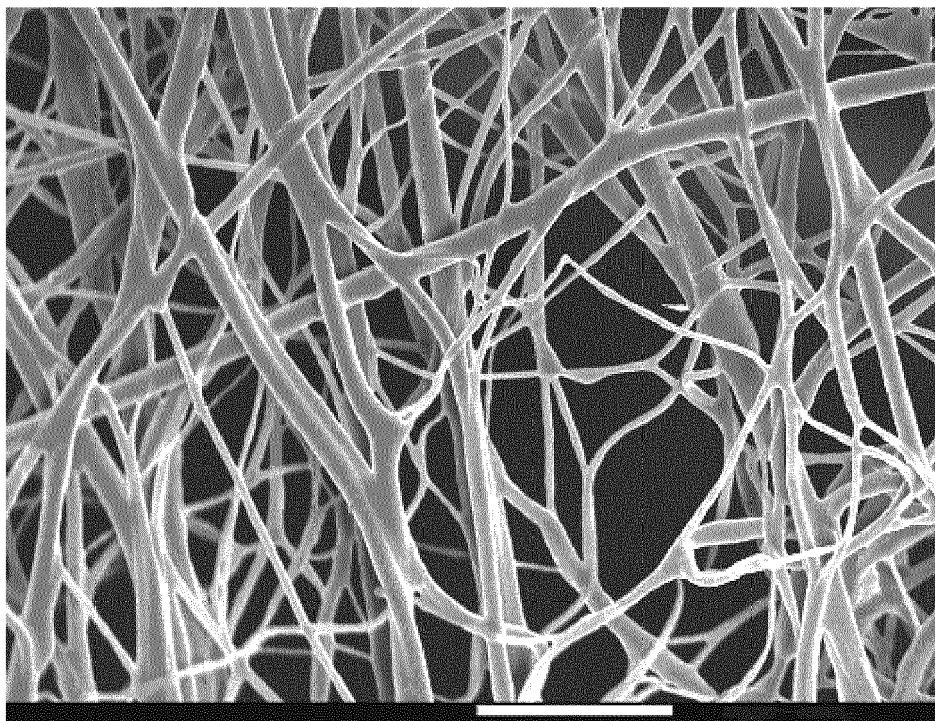


Fig. 2

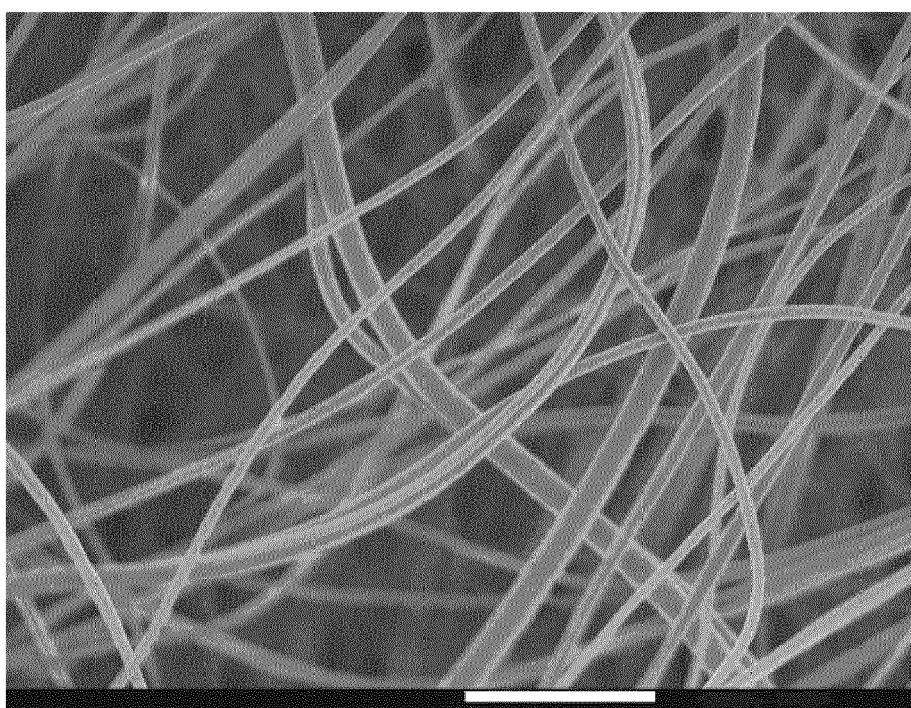


Fig. 3

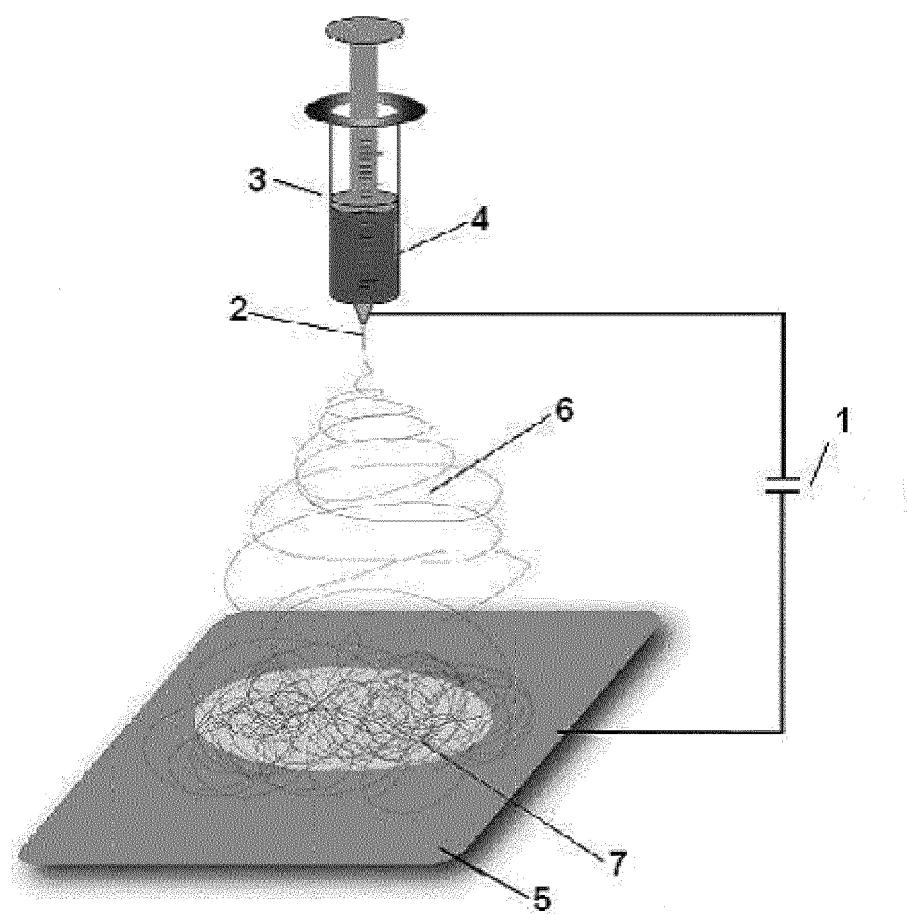
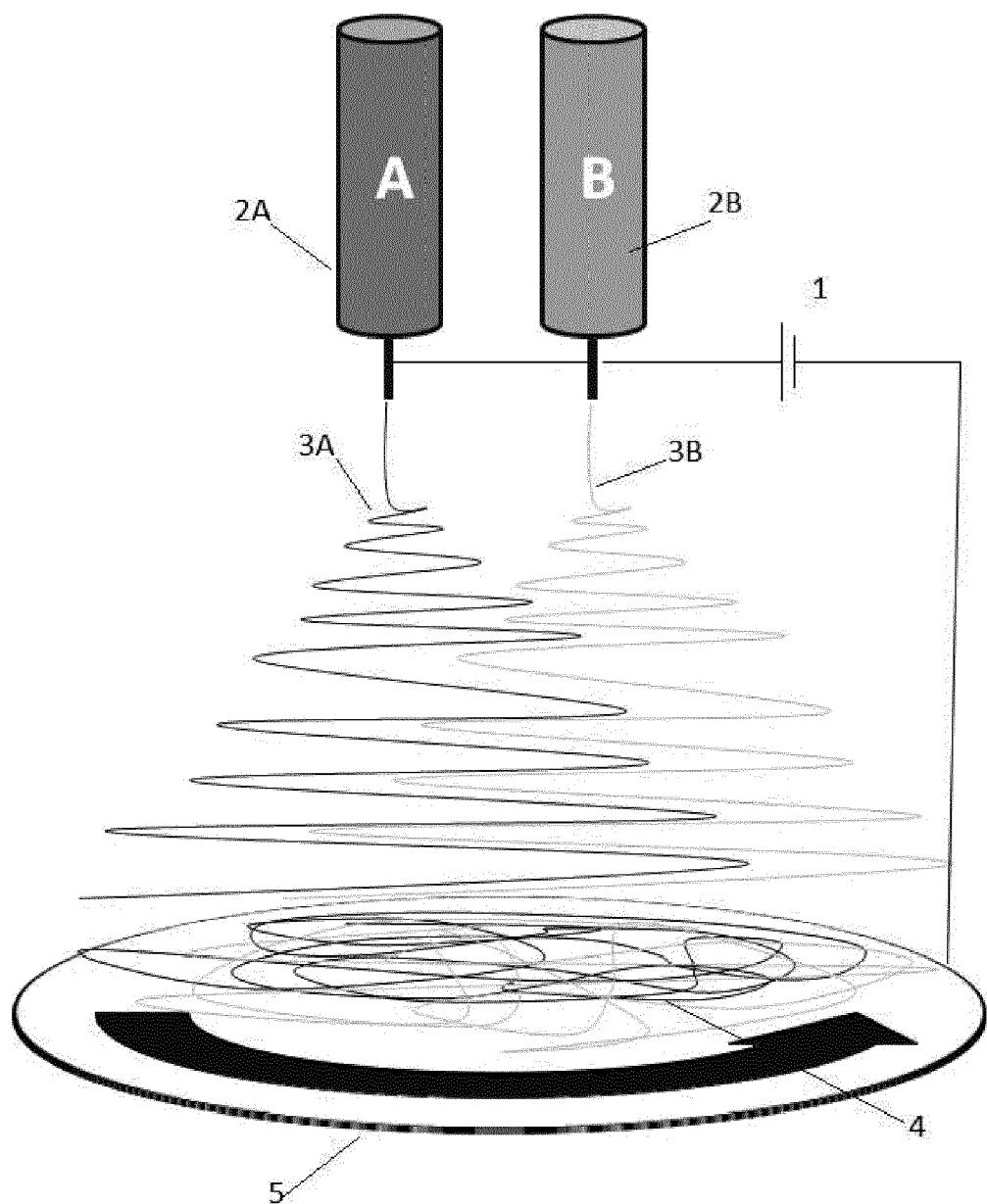


Fig. 4





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	WO 2006/089522 A1 (UNIV MARBURG PHILIPPS [DE]; BASF AG [DE]; GREINER ANDREAS [DE]; WENDOR) 31. August 2006 (2006-08-31) * Seite 3, Zeile 37 - Seite 4, Zeile 34 * * Seite 6, Zeilen 7-11 * * Seite 7, Zeilen 1-5 * * Seite 9, Zeilen 1-28 * * Beispiele 1,2 * * Ansprüche 1-12 * -----	1-14	INV. D01D5/00 C08F2/22 D04H1/728 D04H1/542
X	ALEKSANDAR STOILJKOVIC ET AL: "Poly(styrene- co - n -butyl acrylate) Nanofibers with Excellent Stability against Water by Electrospinning from Aqueous Colloidal Dispersions", MACROMOLECULES, Bd. 42, Nr. 16, 27. Juli 2009 (2009-07-27) , Seiten 6147-6151, XP55029226, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma900354u * das ganze Dokument *	1-14	
X	LOREA BURUAGA ET AL: "Electrospinning of Waterborne Polyurethanes", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, JOHN WILEY & SONS, INC, US, Bd. 115, Nr. 2, 15. September 2009 (2009-09-15), Seiten 1176-1179, XP007911964, ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/APP.31219 [gefunden am 2001-01-15] * das ganze Dokument *	1-6,9, 12-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) D01D C08F D04H
A	----- ----- -/-	7,8,10, 11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	18. Juni 2012	Verschuren, Jo	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 19 5458

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EVGUENI KLIMOV ET AL: "Designing Nanofibers via Electrospinning from Aqueous Colloidal Dispersions: Effect of Cross-Linking and Template Polymer", MACROMOLECULES, Bd. 43, Nr. 14, 17. Juni 2010 (2010-06-17), Seiten 6152-6155, XP55029826, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma100750e	12-14	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
Y	* das ganze Dokument *	1-11	
X,D	WO 2009/010443 A2 (BASF SE [DE]; VENKATESH RAJAN [DE]; KLIMOV EVGUENI [DE]; PEPERS MICHEL) 22. Januar 2009 (2009-01-22)	12-14	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
Y	* Seite 5, Zeile 34 - Seite 6, Zeile 3 * * Seite 6, Zeilen 14-23 * * Seite 6, Zeile 36 - Seite 7, Zeile 39 * * Seite 11, Zeilen 10-13 * * Seite 9, Zeile 20 - Seite 10, Zeile 41 * * Seite 17, Zeile 26 - Seite 19, Zeile 16 * * Seite 15, Zeile 24 - Seite 16, Zeile 8 * * Abbildungen 2a-2c *	1-11	
X	WO 2010/086408 A1 (UNIV MARBURG PHILIPPS [DE]; AGARWAL SEEMA [DE]; GETZE JULIA [DE]) 5. August 2010 (2010-08-05) * Ansprüche 1-9 * * Beispiel 4 * * Seite 7, Zeilen 20-23 *	10,11	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
Y	US 3 766 002 A (GREIF D ET AL) 16. Oktober 1973 (1973-10-16) * Beispiele 1,2 * * Tabelle 1 * * Spalte 4, Zeilen 39-47 * * Spalte 8, Zeilen 46-52 * * Spalte 5, Zeilen 1-17 *	1-11	
		-/-	
1	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
EPO FORM 1503 03 02 (P04C03)	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 18. Juni 2012	Prüfer Verschuren, Jo
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 19 5458

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	
A,D	WO 2008/022993 A2 (BASF AG [DE]; ISHAQUE MICHAEL [DE]; PEPERS MICHEL [DE]; HECKMANN WALTE) 28. Februar 2008 (2008-02-28) * Seite 16, Zeile 1 - Seite 18, Zeile 36 * * Abbildung 3 * -----	1-14	
A	DAE-KWANG PARK ET AL: "Point-Bonded Electrospun Polystyrene Fibrous Mats Fabricated via the Addition of Poly(butylacrylate) Adhesive", POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, BROOKFIELD CENTER, US, Bd. 51, Nr. 5, 1. Mai 2011 (2011-05-01), Seiten 894-901, XP007918218, ISSN: 0032-3888 [gefunden am 2011-01-24] * das ganze Dokument * -----	1-14	
A	SEEMA AGARWALA* AND ANDREAS GREINER: "On the way to clean and safe electrospinning green electrospinning: emulsion and suspension electrospinning", POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, WILEY & SONS, BOGNOR REGIS, GB, Bd. 22, Nr. 3, 1. Januar 2011 (2011-01-01), Seiten 372-378, XP007917268, ISSN: 1042-7147, DOI: 10.1002/PAT.1883 [gefunden am 2011-02-01] * das ganze Dokument * ----- -/-	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
1	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 18. Juni 2012	Prüfer Verschuren, Jo
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 19 5458

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)						
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch							
L	<p>J. Foreman ET AL: "TA-082 Exploring the Sensitivity of Thermal Analysis Techniques to the Glass Transition", TA Instruments Technical Publications Library, 16. Juni 2002 (2002-06-16), XP55029841, Gefunden im Internet: URL:http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Thermal_Library/Applications_Briefs/TA082.PDF [gefunden am 2012-06-13] * das ganze Dokument *</p> <p>-----</p>	1-14							
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)						
1	<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenort</td> <td>Abschlußdatum der Recherche</td> <td>Prüfer</td> </tr> <tr> <td>Den Haag</td> <td>18. Juni 2012</td> <td>Verschuren, Jo</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund C : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>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</p>			Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	Den Haag	18. Juni 2012	Verschuren, Jo
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
Den Haag	18. Juni 2012	Verschuren, Jo							

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

EP 11 19 5458

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.

18-06-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2006089522	A1	31-08-2006	CN DE EP JP JP KR US WO	101151403 A 102005008926 A1 1856312 A1 4805957 B2 2008531860 A 20070108408 A 2008261043 A1 2006089522 A1		26-03-2008 16-11-2006 21-11-2007 02-11-2011 14-08-2008 09-11-2007 23-10-2008 31-08-2006
WO 2009010443	A2	22-01-2009	AT EP ES JP US WO	524581 T 2171136 A2 2370954 T3 2010533798 A 2010221519 A1 2009010443 A2		15-09-2011 07-04-2010 26-12-2011 28-10-2010 02-09-2010 22-01-2009
WO 2010086408	A1	05-08-2010	DE WO	102009006943 A1 2010086408 A1		05-08-2010 05-08-2010
US 3766002	A	16-10-1973	CA DE FR GB JP JP JP SE US	989129 A1 2159871 A1 2117231 A5 1367499 A 50029540 B 51098742 A 54015287 B 394001 B 3766002 A		18-05-1976 29-06-1972 21-07-1972 18-09-1974 23-09-1975 31-08-1976 13-06-1979 31-05-1977 16-10-1973
WO 2008022993	A2	28-02-2008	EP JP US WO	2057307 A2 2010501738 A 2010013126 A1 2008022993 A2		13-05-2009 21-01-2010 21-01-2010 28-02-2008

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 2006089522 A1 [0007]
- WO 2008022993 A2 [0007]
- WO 2009010443 A2 [0007]