

(19)



(11)

EP 2 742 174 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.10.2015 Patentblatt 2015/41

(51) Int Cl.:
D01F 11/06 ^(2006.01) **D01F 6/04** ^(2006.01)
D06P 3/79 ^(2006.01) **D06P 1/44** ^(2006.01)
D06P 1/673 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12750569.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/065583

(22) Anmeldetag: **09.08.2012**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/023985 (21.02.2013 Gazette 2013/08)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OBERFLÄCHENMODIFIZIERTEN POLYOLEFINFILAMENTGARNEN, DIE DANACH ERHÄLTlichen POLYOLEFINFILAMENTGARNE SOWIE DEREN VERWENDUNG**

PROCESS FOR PRODUCING SURFACE-MODIFIED POLYOLEFIN FILAMENT YARNS, THE POLYOLEFIN FILAMENT YARNS OBTAINABLE ACCORDINGLY, AND THEIR USE

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE FILS CONTINUS DE POLYOLÉFINE À SURFACE MODIFIÉE, FILS CONTINUS DE POLYOLÉFINE OBTENUS SELON CE PROCÉDÉ ET LEUR UTILISATION

(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

- **SCHULER, Winfried**
72768 Reutlingen-Rommelsbach (DE)
- **NEUPERT, Rolf**
73760 Ostfildern (DE)

(30) Priorität: **12.08.2011 DE 102011110154**

(74) Vertreter: **Hagemann, Heinrich et al**
Meissner, Bolte & Partner GbR
Widenmayerstrasse 47
80538 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.06.2014 Patentblatt 2014/25

(73) Patentinhaber: **Deutsche Institute für Textil- und Faserforschung Denkendorf**
73770 Denkendorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 915 192 GB-A- 1 181 727
GB-A- 2 100 268 US-A1- 2005 130 544

(72) Erfinder:

- **GUTMANN, Rainer**
73760 Ostfildern (DE)

EP 2 742 174 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aus wässrigen Färbeflotten färbbaren, oberflächenmodifizierten Polyolefinfilamentgarnen, die nach diesem Verfahren erhältlichen Polyolefinfilamentgarne sowie deren Verwendung zur Herstellung von textilen Flächengebilden.

[0002] Es ist bekannt, dass unmodifiziertes Polypropylen schwer zu färben ist, da es aufgrund seiner unpolaren Struktur nur schlecht von einer wässrigen Färbeflotte benetzt wird, wodurch der Übergang des Farbstoffs aus der flüssigen Phase in den polymeren Feststoff behindert ist. Hinzu kommt, dass der eindiffundierte Farbstoff nur schwache van-der-Waals-sche Wechselwirkungen zum Polymer aufbauen kann.

[0003] Der jährlich weltweit noch immer steigende Bedarf an Textilien aus Polypropylen (PP) wäre in dieser Form sicherlich nicht festzustellen, wäre es nicht gelungen, das ursprünglich nicht funktionalisierte, wasserabweisende Faserpolymer zumindest an der Filament- bzw. Faseroberfläche so zu modifizieren, dass als Folge davon Veredlungs- und Gebrauchseigenschaften resultieren, die mit Fasern bzw. Filamenten aus anderen polymeren Rohstoffen vergleichbar sind. Verbesserte Wechselwirkungsmöglichkeiten der PP-Filamentgarne mit ihrer unmittelbaren - meist wässrigen - Umgebung an deren Oberfläche erlangen aber nicht erst für den Verbraucher eine kaufentscheidende Bedeutung, sondern sind bereits bei der Herstellung, Weiterverarbeitung und Veredlung von PP-Filamentgarnen bzw. Textilien von unschätzbarem Vorteil.

[0004] Aus diesem Grund lag und liegt der Fokus bei der Weiterentwicklung von PP-Filamentgarnen noch immer auf der Funktionalisierung. Diese erfolgt entweder am polymeren Rohstoff d.h. am chemischen Grundgerüst und ist damit in der Faser über deren gesamtes Volumen verteilt. Oder sie wird nur an der Faseroberfläche durchgeführt, was auf die Strukturbildung in der Faser und die dadurch bedingten mechanisch-physikalischen Eigenschaften im Gegensatz zur ersteren Variante keinen entscheidenden Einfluss hat. Beahlt man mit einer Modifizierung des gesamten Rohstoffs für einen lediglich an der Faseroberfläche benötigten Effekt im Verhältnis zu viel, so benötigt dem gegenüber eine Modifizierung, die ausschließlich an der Faseroberfläche durchgeführt wird, in der Regel einen zusätzlichen Prozessschritt, der natürlich mit entsprechenden Energie- und Anlagekosten verbunden ist.

[0005] Dieser zusätzliche Prozessschritt wird nach dem heutigen Stand der Technik u.a. dadurch erreicht, dass durch Einwirkung energiereicher Strahlung im Wesentlichen an der Polymeroberfläche reaktionsfähige Radikale erzeugt werden. Diese können z.B. mit Sauerstoff oder mit Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, im einfachsten Falle Wasser, reagieren und führen so zur Bildung von Hydroxygruppen an der PP-Oberfläche. Als Quellen zur Eintragung der nötigen Strahlungsenergie in das Textil werden dazu heute vielfach UV-, Röntgen- oder γ -Strahlen sowie Elektronenstrahlen (β -Strahlung) eingesetzt. Daneben werden aber auch häufig Behandlungen mit verschiedenen Gas-Plasmen durchgeführt, die je nach eingesetztem Gas neben Hydroxygruppen auch andere reaktionsfähige funktionelle Gruppen erzeugen können. Allen Verfahren gemeinsam ist, dass sie in der Regel am fertigen Textil angewendet werden und dass dafür eine spezielle Anlage zur Strahlen- bzw. Plasmabehandlung benötigt wird. Dies stellt heute ein zunehmendes Wirtschaftlichkeitsproblem dar, dem begegnet werden muss, auch wenn unabhängig davon diese Technik in der Lage ist, ein breites Spektrum interessanter Oberflächeneigenschaften zu erzeugen. Hierzu zählen beispielsweise die Verbesserung der Benetzbarkeit, der Hydrophilie, der Antistatik, der Färbbarkeit oder der Haftung an der Polymergrenzfläche. Diese Eigenschaftsverbesserungen sind daher auch stets Inhalt und Zielrichtung aller Ansätze, die unabhängig von der angewandten Methode zunächst funktionelle (reaktive) Gruppen auf der PP-Oberfläche generieren, die dann häufig dazu genutzt werden niedermolekulare Verbindungen oder Oligomere/Polymere chemisch zu binden bzw. zu pfropfen.

[0006] Die erwähnten unterschiedlichen Ansätze lassen sich nach ihrer verwendeten Methodik in physikalisch bzw. chemisch initiierte Verfahren einteilen. So werden nach ersterem z.B. PP-Faser einer UV- oder auch kurzwelligerer Strahlung ausgesetzt, wobei entlang der Polymerkette Radikale erzeugt werden, die dann in unterschiedlichen Folgereaktionen unter Bildung polarer, funktioneller Gruppen oder auch leicht flüchtiger, niedermolekularer Verbindungen abreagieren (S. Aslanzadeh, M. Haghighat Kish "Photo-oxidation of polypropylene fibers exposed to short wavelength UV radiations", *Fibers and Polymers* (2010), 11(5), 710-718). In vielen praktischen Anwendungen wird die Strahlungsbehandlung des Polymers in Gegenwart von Luft, Singlett-Sauerstoff oder Ozon (R.L. Clough, K.T. Gillen, "Polymer degradation under ionizing radiation: The role of ozone", *Journal of Polymer Science: Part A-1* 27(1989), 2313-2324). durchgeführt, was die Ausbeute an funktionellen Gruppen erhöht, auf der anderen Seite eine Reaktionskontrolle aber schwieriger macht. Dies kann gerade die kontrollierte Veränderung der Oberflächeneigenschaften schwierig gestalten. Die spektroskopischen Methoden (FTIR, NMR, MS), die zur Identifizierung der erzeugten Gruppen eingesetzt wurden, ergaben, dass Alkohol-, Peroxid-, Keton-, Aldehyd-, Ester-, Perester-, Carbonsäure- und Anhydridgruppen gebildet werden. Zu den auch mengenmäßig bedeutendsten zählen die Alkohol-, Peroxid- und Carbonyl-Funktionen, die nicht nur zur Reaktion mit entsprechenden Veredlungskemikalien genutzt werden können, sondern die sich auch mittels nass-chemischer Analyse nachweisen lassen (D. Knittel, E. Schollmeyer, "Functional group analysis on oxidized surfaces of synthetic textile polymers", *Talanta* (2008), 76(5), 1136-1140).

[0007] Naturgemäß führt jeder Polymerabbau, auch wenn er nur an der Oberfläche einer Faser stattfindet, zu strukturellen Veränderungen und zu einem Verlust an mechanischen Eigenschaften (EP 1825052, "Gefärbte Polyolefinfasern,

deren Verwendung sowie Verfahren zu deren Herstellung"). Das Ausmaß dieser Veränderungen hängt dabei auch von der im Polymer vorhandenen Struktur ab. So führt die UV-Behandlung eines unorientierten oder wenig orientierten PP-Filamentgarns in Luft zu einer deutlichen Erniedrigung der Bruchdehnung während ein verstreckter PP-Faden keine Veränderung zeigt (Y.-J. Hwang, J.S. An, M.G. McCord, S.W. Park, B.C. Kang, "The effect of etching on low-stress mechanical properties of polypropylene fabrics under helium/oxygen atmospheric pressure plasma", *Fibers and Polymers* (2003), 4(4), 145-150). Ein weiteres häufig beobachtetes Phänomen strahlen- und sauerstoffbehandelter PP-Materialien ist ein Alterungseffekt. D.h. das hergestellte Filamentgarn verliert nach beendeter Behandlung bei Lagerung zunehmend an Festigkeit. Die Ursache dafür liegt in der unterschiedlichen Abbaukinetik der verschiedenen in der Behandlung erzeugten Peroxidstrukturen. So wird das tertiäre Hydroperoxid im Gegensatz zum schnell abbauenden Säureperoxid für den beobachteten Effekt bei der Lagerung verantwortlich gemacht (P. Gijsman M. Kroon, M. van Oorschot, "The role of peroxides in the thermooxidative degradation of polypropylene", *Polymer Degradation and Stability* (1996), 51(1), 3-13).

[0008] Obwohl die Plasmaentladung eine physikalisch initiierte Methode zur Behandlung von PP darstellt, kann sie auch als chemisches Verfahren angesehen werden, da die eigentliche Modifizierung der Polymeroberfläche durch das Gas des Plasmas erfolgt und dadurch bereits modifiziert wird bevor evtl. anschließend noch eine Umsetzung mit weiteren reaktiven Verbindungen stattfindet. Die Untersuchungen hierzu sind so zahlreich, dass nur eine beispielhaft genannt werden soll, um zu verdeutlichen, dass das in diesem Vorhaben geplante innovative Verfahren zur Oxidation der PP-Oberfläche im Hinblick auf das Ergebnis natürlich in Konkurrenz zu den etablierten Plasmaverfahren steht. Auch mit dem Einsatz der Plasmatechnologie soll speziell bei PP als textilem Substrat wiederum eine Oberflächenmodifizierung erreicht werden, welche eine bessere Benetzbarkeit, Feuchteaufnahme sowie Färbbarkeit herbeiführt (P. Cocolios, F. Coeuret, F. Forster, J.-L. Gelot, B. Martens, E. Prinz, G. Rames-Langlade, A. Villermet, "Method for surface treatment of polymeric substrates", *PCT Int. Appl.* (2001), WO 2001058992). Wie erwähnt, wird auch die Plasmabehandlung meist in Kombination mit einer anschließenden chemischen Reaktion an den erzeugten funktionellen Gruppen genutzt, was aber nicht zwingend notwendig ist. So ist es beispielsweise möglich, ein PP-Gewebe nach einer Behandlung mit einem Argon-Plasma und einer anschließenden Umsetzung mit Acrylverbindungen, Diaminen oder Aminocarbonsäuren mit anionischen oder kationischen Farbstoffen zu färben. Dies gelingt aber auch schon ohne die beschriebene Umsetzung mit den genannten Verbindungen. Hier reicht offenbar die aufgrund der hydrophileren Oberfläche verbesserte Benetzbarkeit bereits aus, die Adsorption des Farbstoffs an der Faseroberfläche und damit die Diffusion in die Faser zu erleichtern.

[0009] Um gute Hydrophilie zu erreichen, ist eine intensive Plasmabehandlung erforderlich oder es kommen neue Techniken zur Anwendung, wie die Unterwasser-Plasma-Technik. Dies ist aber mit einer z.T. deutlichen Veränderung der Fasermorphologie verbunden (Ätzen), was in Richtung Absorptionsvermögen durchaus gewünscht sein kann, aber auch einen unerwünscht hohen Effekt auf die mechanischen Eigenschaften haben kann. Um die richtige Balance zu erreichen, kann man bereits bei der Zusammensetzung der Gasmischung, die im Plasma zur Anwendung kommt, diesem Effekt Rechnung tragen, indem man ein Gasgemisch aus einem oxidierenden und einem reduzierenden Gas einsetzt, deren Mischungsverhältnis wird jeweils auf die Oberflächenspannung des polymeren Substrats abgestimmt.

[0010] Neben den beiden oben beschriebenen Möglichkeiten eine Oberflächenmodifizierung der PP-Faser zu erreichen, ist dies prinzipiell auch durch eine direkte Behandlung mit geeigneten Chemikalien, in der Regel meist Peroxiden oder Sauerstoff, möglich (V.E. Caudill, G.W. Halek, "Polypropylene surface characteristics after exposure to hydrogen peroxide and heat processing" *Journal of Plastic Film & Sheeting* (1992), 8(2), 140-54). Untersuchungen dazu werden schon recht lange angestellt und betreffen sowohl Reaktionen in der Gasphase als auch in Lösung, Allen Arbeiten gemeinsam ist das Ergebnis, dass eine Oxidation des PP nur unter erhöhter Temperatur stattfindet. Die Reaktionen in der Gasphase verwenden Sauerstoff oder Ozon als Oxidationsmittel, wobei als Substrate sowohl Fasern als auch Gewebe zum Einsatz kommen (S. Honda, H. Shimizu, "Surface oxidation of polyolefin fibers with ozone during melt spinning" *Jpn. Kokai Tokyo Koho* (1973), JP 48018519). Obwohl für die Behandlung meist Temperaturen von über 100°C angegeben werden, sind die Behandlungszeiten mit mehreren Minuten im Hinblick auf moderne Produktionsverfahren sehr lang. Daher werden mitunter auch oxidationsfördernde Agentien, wie z.B. Metallsalze (D.E. Bergbreiter, N. White, J. Zhou, "Modification of polyolefin surfaces with iron cluster oxidants" *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* (1992), 30(3), 389-96) auf das polymere Substrat aufgebracht, welche die Oxidationsausbeute erhöhen sollen.

[0011] Eine erste Beschreibung der Behandlung von Spinnfasern mit Ozon bzw. einer Ozon-Luft-Mischung findet sich in den 60er und 70er Jahren in Patentanmeldungen. Hierin wird eine zehnminütige Einwirkung auf einen 100°C heißen Faden beschrieben (M. Lazar, J. Pavlinec, D. Berek, Z. Manasek, M. Micko, "Oxidation of polypropylene to accumulate peroxide and hydro-peroxide functional groups", (1963), CS 106425, Application: CS 19610313) und/oder eine Einwirkung während des Verstreckprozesses (F. Geleji, G. Odor, "Modified polypropylene fiber", (1964), HU 151336). Die mechanische Festigkeit der Fasern soll bei ersterem Verfahren nur wenig abfallen.

[0012] In den bekannt gewordenen Versuchen die Oxidation einer PP-Oberfläche über die flüssige Phase zu erreichen, werden meist Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide eingesetzt (C. Marco, C. Blancas, "Degradation of isotactic polypropylene in solution with organic peroxide" *Revista de Plasticos Modernos* (2002), 84(554), 176-184; CAN 138:288070). Auch dabei wird die Reaktion durch erhöhte Temperatur unterstützt, aufgrund der wässrigen Systeme

liegen diese aber unter 100°C. Obwohl sich dabei u.U. ATR-FTIR-spektroskopisch kein Sauerstoff auf der PP-Oberfläche nachweisen lässt, zeigen Kontaktwinkelmessungen und elektronenmikroskopische Aufnahmen eine Veränderung an. Wird die Oxidation mit Wasserstoffperoxid in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt und gleichzeitig das entstehende Wasser entfernt, so kann der Prozess verbessert und auf eine Vielzahl von organischen Substraten angewendet werden (M. Emsenhuber, G. Kwant, K. Van Straaten, M. Janssen, P. Alsters, H. Hoving, "Process for singlet oxygen oxidation of organic substrates", Eur. Pat. Appl. (2004), EP 1403234 A2).

[0013] Ausgehend von dem vorstehend geschilderten Stand der Technik liegt der Erfindung die komplexe Aufgabe zugrunde, das eingangs beschriebene Verfahren so weiterzubilden, dass die bekannte Nachbehandlung von Textilien mittels Plasmabehandlung, welche momentan den Stand der Technik ausmacht, nicht mehr notwendig ist. Vielmehr soll die Erfindung "inline", d.h. im Schmelzspinnprozess, eine geeignete Behandlung mit dem Ergebnis vorschlagen, dass die Filamentgarne bzw. die daraus hergestellten Textilien vorteilhaft mit Küpenfarben, insbesondere nach einem Standardfärbeverfahren, gefärbt werden können und dass hohe Gebrauchsechtheiten, insbesondere hohe Lichtechtheiten, erhalten werden.

[0014] Erfindungsgemäß wird die oben beschriebene Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von aus wässrigen Färbeflotten färbbaren, oberflächenmodifizierten Polyolefinfilamentgarnen gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass Polyolefinfilamentgarne auf Basis von Homo- und/oder Copolymerisaten von Propylen und/oder Ethylen, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Comonomeren, während der Fadenbildung im Schmelzspinnprozess zur Hydrophilisierung der Oberfläche unterhalb des Schmelzpunktes der Polyolefinmaterialien mit einer Wasserstoffperoxidlösung, insbesondere mit einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung, behandelt werden. Die Oberflächenbehandlung mit Wasserstoffperoxid erfolgt unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes des Filamentgarnmaterials. Würde diese oberhalb des Schmelzpunktes, demzufolge bei flüssigem Zustand des Materials, erfolgen, würden die Filamentgarne bzw. Fäden zerstört werden. Auch darf der Faden nicht weitgehend abgekühlt werden. Ein nachträgliches Erwärmen und Behandeln mit Wasserstoffperoxid würde nicht zu dem gewünschten Erfolg führen.

[0015] Es ist bevorzugt, dass eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt wird, deren Konzentration an Wasserstoffperoxid weniger als etwa 35 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 bis 35 Gew.-%, beträgt. Besonders bevorzugt ist es, wenn die Konzentration der wässrigen Wasserstoffperoxidlösung an Wasserstoffperoxid bei etwa 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 10 Gew.-%, liegt.

[0016] Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wesentlich, dass die Behandlung der Oberfläche der Polyolefinfilamentgarne mit einer Wasserstoffperoxidlösung erfolgt. Dabei gilt es als besonders bevorzugt, wenn diese Behandlung im Blasschacht der Spinnereinrichtung unterhalb der Spinndüse mittels eines Präparationsstiftes mit Zwangsdosierung durchgeführt wird. Es handelt sich hier zweckmäßigerweise um eine Präparationseinrichtung bzw. einen Präparationsstift, der üblicherweise zum Spin finishing herangezogen wird. Die angesprochene Zwangsdosierung ist deswegen zweckmäßig, um einen gleichmäßigen Oberflächenauftrag der Wasserstoffperoxidlösung mit der Folge zu erzielen, dass die spätere angestrebte Färbung gleichmäßig erscheint. Wenn im Übrigen die Auftragseinrichtung, mit der Wasserstoffperoxid erfindungsgemäß eingebracht wird, insbesondere mit dem Präparationsstift, zu nahe an der Spinndüse liegt, dann führt dies, wenn der Faden noch flüssig ist, zu einem Verkleben in der Auftragseinrichtung bzw. dem Präparationsstift. Damit wird der erfindungsgemäße Rahmen verlassen. Somit lässt sich nun fachmännisch und einfach ermitteln, wann frühestens mit der Behandlung mit Wasserstoffperoxidlösung im erfindungsgemäßen Verfahren begonnen werden kann. Der weitere Parameter, wie weit man von der Düse Abstand nehmen sollte, könnte beispielsweise auch dadurch ermittelt werden, indem bei einem späteren Test der Färbbarkeit ermittelt wird. Ist die Färbbarkeit schlecht, dann muss der Auftrag der Wasserstoffperoxidlösung auf die Fäden bzw. das Filamentgarn in einem geringeren Abstand zur Spinndüse vorgenommen werden. Eine Temperaturangabe ist hier nicht möglich bzw. reproduzierbar. Der Faden reißt aufgrund seiner hohen Geschwindigkeit noch Luft mit sich, so dass letztlich mit beispielsweise einer Wärmebildkamera der Faden nicht als solcher vermessen wird, sondern die Luftumhüllung des Fadens.

[0017] Es hat sich dabei als besonders zweckmäßig erwiesen, dass der Applikationsabstand (zwischen Spinndüse und Applikationsstelle) der Wasserstoffperoxidlösung im Blasschacht weniger als etwa 4 m, insbesondere weniger als etwa 2 m beträgt. Ganz besonders wird es bevorzugt, wenn der Applikationsabstand bis zu etwa 1,5 m beträgt. Um die gestellte Aufgabe in wünschenswertem Umfang zu lösen, ist es zweckmäßig, der Menge an aufgebrachtem (reinem) Wasserstoffperoxid Aufmerksamkeit zuzuwenden. Dabei gilt es als vorteilhaft, wenn die Menge an aufgebrachtem (reinem) Wasserstoffperoxid, bezogen auf das Filamentgarngewicht, auf bis zu etwa 10 Gew.-%, insbesondere auf mehr als etwa 0,1 Gew.-%, eingestellt wird. Besonders bevorzugt ist es, wenn die Menge an aufgebrachtem (reinem) Wasserstoffperoxid, bezogen auf das Filamentgarngewicht, auf etwa 0,2 bis 2 Gew.-% eingestellt wird. Im Übrigen ist die Temperatur der eingesetzten Wasserstoffperoxidlösung nicht kritisch. So kann sie beispielsweise Raumtemperatur aufweisen. Ein Erwärmen gibt keinen Sinn, da letztlich für die Wirkung des Wasserstoffperoxids im Sinne der Erfindung die Temperatur auf der Oberfläche der Filamente bestimmend ist.

[0018] Zur Optimierung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es sinnvoll, die Filamentgarne unter der Spinndüse mit einer Geschwindigkeit zwischen etwa 300 und 3000 m/min, insbesondere zwischen etwa 750 und 2700 m/min, abziehen und danach zu verstrecken.

[0019] Im Rahmen der Erfindung und bei sämtlichen vorstehend bezeichneten Ausgestaltungen ist es darüber hinaus vorteilhaft, wenn das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere über den Polymerdurchsatz im vorgeschalteten Extruder, so gesteuert wird, dass der Filamenttiter der hergestellten Filamentgarne auf 0,1 dtex bis 20 dtex eingestellt wird. Dabei erfolgt die Einstellung des Filamenttiters vorzugsweise derartig, dass bei der späteren Anwendung der Filamentgarne in Teppichen der Filamenttiter zwischen etwa 10 und 20 dtex, in Kleidung zwischen etwa 1 und 5 dtex und in Textilien auf Basis von Mikrofasern weniger als etwa 1 dtex, insbesondere etwa 0,1 bis 0,8 dtex, beträgt.

[0020] Zu den Ausgangsmaterialien ist noch Folgendes auszuführen: Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren auf Polyolefinfilamentgarne anzuwenden, bei denen es sich um Homopolymerisate des Propylens (PP) handelt. Hierbei sind insbesondere solche Homopolymerisate des Polypropylens von Bedeutung, deren Schmelzflussrate MFR [g/10 min], gemessen nach ISO1133, bei 230°C und 2,16 kg Belastung, zwischen etwa 1 und 600, insbesondere zwischen etwa 10 und 45, liegt. Als ein für die Verarbeitung geeigneter vorteilhafter Rahmen für die Temperatur der Polymerschmelze (PP) kann hier ein Bereich von etwa 230 bis 270°C, insbesondere von 235 bis 265°C, definiert werden.

[0021] Von Vorteil sind im Rahmen der Erfindung als Ausgangsmaterial auch Homopolymerisate des Ethylens. Für dieses gelten als bevorzugte MFR-Werte [g/10 min], gemessen bei 190°C und 2,16 kg Belastung, etwa 0,5 bis 150, insbesondere etwa 5 bis 20.

[0022] Auch Copolymerisate von Propylen sowie Ethylen mit mindestens einem weiteren Comonomer sind für die Zwecke der Erfindung bedeutsam. Bei der Herstellung des Copolymerisats wird hier zweckmäßigerweise neben Propylen bzw. Ethylen mindestens ein weiteres Comonomer mit einer olefinischen Doppelbindung eingesetzt. Hierbei kann es sich beispielsweise um: Vinylacetat, Butadien, cyclische Olefine und dergleichen handeln.

[0023] Gegebenenfalls können die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere oder Copolymere, die auf Propylen und/oder Ethylen zurückgehen, ein oder mehrere weitere Polymere oder Copolymere enthalten. Hierbei kann es sich beispielsweise handeln um: chemisch gleiche Polymere des Propylens oder Ethylens oder Copolymere hiervon aber mit unterschiedlichem Molekulargewicht oder um chemisch verschiedene Polymere oder Copolymere. Der Anteil an diesen weiteren Komponenten unterliegt in diesen Polymermischungen zweckmäßigerweise folgenden Rahmenbedingungen: ihre Mischungsanteile sind für jede einzelne Komponente stets geringer als der des Ausgangspolymeres oder -copolymers.

[0024] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch nach dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Polyolefinfilamentgarne. Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Polyolefinfilamentgarne in guter Übereinstimmung mit der Aufgabe, von der die Erfindung ausgeht, stehen. So zeigen sie eine Farbtiefe, angegeben als K/S-Wert, die mindestens doppelt so groß wie der entsprechende Wert ist, der mit einer nicht mit Wasserstoffperoxid behandelten Probe erreicht wird. Damit wird eine Farbtiefe erzielt, die mit den Handelsprodukten, wie nachfolgend gezeigt, vergleichbar ist bzw. höher liegt. Dies ist mit dem besonderen Vorteil der Erfindung verbunden, dass keine nachteilige Nachbehandlung der Polyolefinfilamentgarne entsprechend dem Stand der Technik mit einer aufwändigen Plasmabehandlung verbunden ist.

[0025] Durch diese besondere Färbbarkeit der erfindungsgemäß erhältlichen Polyolefine werden diese vorteilhaften Verwendungsmöglichkeiten zugänglich. So ist Gegenstand der Erfindung auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyolefinfilamentgarne zur Herstellung von textilen Flächengebilden, insbesondere von Gestrickten, Geweben, Vliesen und Gewirken, wobei sich deren vorteilhafte Eigenschaften insbesondere darin erweisen, dass ein vorteilhaftes anschließendes Färben mit Küpenfarbstoffen erfolgen kann. Es ist besonders bevorzugt, wenn die Färbung der erfindungsgemäß erhaltenen textilen Flächengebilde mit üblichen Küpenfarbstoffen, insbesondere nach dem Thermosolverfahren, aus einer wässrigen Färbeflotte vorgenommen wird.

[0026] Die Erfindung soll nachfolgend noch näher erläutert werden, dies insbesondere im Hinblick auf technologische Gesichtspunkte: Für die Erfindung reicht es demzufolge, ohne eine Veränderung am gesamten polymeren Ausgangsmaterial vorzunehmen zu müssen, ausschließlich die bei der Fadenbildung im Schmelzspinnprozess erzeugte Faseroberfläche nass-chemisch in der beschriebenen Weise zu modifizieren und damit die Bulkphase, sprich das Faserinnere, unverändert zu lassen. Die hierfür vorgesehene Behandlung erfolgt demzufolge erfindungsgemäß "inline", d.h. im Schmelzspinnprozess kurz unterhalb der Spindüse, dies mit einer Wasserstoffperoxidlösung, wobei eine partielle Oxidation an der Faseroberfläche und die Erzeugung funktioneller Gruppen mit u.a. hydrophilen Eigenschaften erreicht wird. Dadurch kann auf einen separaten Prozessschritt verzichtet werden, wie er üblicherweise im späteren Verlauf der Verarbeitungskette nach dem Stand der Technik benötigt wird (z.B. Plasmabehandlung), um einen vergleichbaren Effekt zu erzielen.

[0027] Der oben beschriebene erfindungsgemäße Ansatz ist bisher nicht beschrieben und unterscheidet sich damit prinzipiell von einem Nachbehandlungsverfahren mittels Plasmabehandlung von Textilien, welches momentan den Stand der Technik ausmacht. Demgegenüber führt der erfindungsgemäße peroxidische Abbau der Homo- und Copolymeren der vorstehend beschriebenen Art durch Reaktivextrusion, der in der industriellen Praxis primär auch dazu genutzt wird, um ein besser verarbeitbares Polymer mit kontrollierter Rheologie zu erzeugen, zwar auch dazu, dass sich die gebildeten funktionellen, sauerstoffhaltigen Gruppen nach der Fadenbildung nicht nur im Filament-Inneren, sondern, eine homogene Verteilung vorausgesetzt, auch an der Filamentoberfläche wiederfinden. Die resultierende Oberflächenkonzentration

ist jedoch vergleichsweise minimal, so dass keine merklichen Veränderungen der Grenzflächeneigenschaften zu verzeichnen sind. Wollte man mittels peroxidischem Abbau eine wirksame Funktionalisierung der Filamentoberfläche erreichen, so müsste das Ausgangshomo- oder -copolymer so stark abgebaut werden, dass die nötigen mechanischen Eigenschaften und die Spinnbarkeit nicht mehr gegeben wären. Aus diesem Grund kann der peroxidische Abbau und jede andere Art der Bulkmodifizierung nicht als echte Alternative zu einer Oberflächenbehandlung der beschriebenen Filamentgarne angesehen werden.

[0028] Unter diesem Gesichtspunkt ist die Anwendung der zu Beginn genannten und vom Verfahren her völlig neuen Art der Modifizierung der Filamentoberfläche - wie sie in dieser Erfindung beschrieben wird - besonders vorteilhaft, da die immanente Reaktionsfähigkeit des noch heißen sich bildenden Fadens unter der Spinndüse dazu genutzt wird, durch Reaktion mit dem kostengünstigen Oxidationsmittel die Funktionalisierung herbeizuführen. Als Nebenprodukt wird dabei lediglich Wasser gebildet, was dieses Verfahren auch aus ökologischen Gründen reizvoll macht.

[0029] Erfindungsgemäß spielen bei der Realisierung des hier beschriebenen Verfahrens zwei Teilaspekte eine gleichrangige Rolle: die Chemie der Modifizierung und die Position im Prozessablauf, an der die Modifizierung stattfinden muss. Beide sind im Schmelzspinnprozess notwendigerweise miteinander verbunden, denn die Position bestimmt die Reaktions- d.h. die Fadentemperatur, die an der Applikationsstelle zur chemischen Modifizierung der Filamentoberfläche ausgenutzt wird, und damit die Reaktivität und den Umsatz. Im Hinblick auf den ersten Aspekt erfolgt wie bei vielen der heute angewandten Verfahren die chemische Modifizierung der Filamentoberfläche, insbesondere der PP-Filamentoberfläche, über eine Oxidation der Filament-/Polymeroberfläche. Entscheidend dafür und damit grundsätzlich verschieden von den angewandten Verfahren ist dabei aber, dass diese Oxidationsreaktion im vorliegenden Verfahren einzig und allein mit verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung (H_2O_2) erfolgt. Normalerweise reicht diese Randbedingung allein für eine Oxidation der Textiloberfläche, insbesondere der PP-Textiloberfläche, in der Praxis nicht aus, weshalb üblicherweise der Einsatz eines Initiators in Form von Strahlungs- oder thermischer Energie oder in Form eines Radikalbildners notwendig wird. Erst so ist man bislang in der Lage eine Radikalstelle beispielsweise in der PP-Kette zu erzeugen, welche dann zur gewünschten Funktionalität (Hydroxygruppe, Carbonylgruppe etc.) abreagieren kann.

[0030] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass eine Initiierung bereits dadurch erreicht werden kann, dass man den Behandlungsschritt vom Stadium der Textilveredlung in das Stadium der Fadenbildung beim Schmelzspinnprozess vorverlegt. Unter den dort vorherrschenden Bedingungen und den sich im und am Faden bildenden Strukturen, die von den Prozessvariablen geprägt sind, wird dabei die angestrebte Funktionalisierung der Filamentoberfläche erreicht, welche dann die Realisierung der für die Weiterverarbeitung und Anwendung wichtigen Eigenschaften und Effekte der Filamentgarne ermöglicht.

[0031] Als wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften treten dabei an den Filamentgarnen u.a. Veränderungen des Feuchteaufnahmevermögens, der Fadenreibungskoeffizienten sowie der fadenmechanischen Daten auf, während am textilen Flächengebilde außerdem Veränderungen des Oberflächenwiderstands und des Färbeverhaltens zu verzeichnen sind. Gerade beim Färbeverhalten mit Küpenfarbstoffen werden erfindungsgemäß sehr gute Effekte hinsichtlich der Farbstoffaufnahme beobachtet.

[0032] Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eröffnet eine neuartige Möglichkeit, die Modifizierung von Polyolefinfilamentgarnen, insbesondere PP-Filamentgarnen, während des Herstellungsprozesses in die existierende Produktionstechnik zu integrieren, ohne dass dazu eine grundsätzliche Änderung am Aufbau der Produktionsanlage oder an den Einstellungen der Produktionsparameter notwendig ist. Dies stellt eine bisher nicht bekannte Neuerung dar, bei der gegenüber der bisherigen Praxis lediglich im bzw. nach dem Blasschacht bis etwa vier Meter unterhalb der Spinndüse, d.h. dort wo üblicherweise die Spinnpräparation aufgetragen wird, eine verdünnte H_2O_2 -Lösung auf das Filamentbündel appliziert wird. Die an dieser Stelle noch heiße Oberfläche der Filamente wird durch den angreifenden Sauerstoff des Wasserstoffperoxids ohne weitere Initiierung direkt oxidiert und die angegriffene Stelle in der Polymerkette reagiert zur Hydroxygruppe weiter. Dadurch steigen die Hydrophilie und die Benetzbarkeit der Polyolefinfilamentgarne, insbesondere der PP-Filamentgarne, außerdem werden alle damit zusammenhängenden Eigenschaften verbessert. In welchem Ausmaß dies geschieht ist neben der H_2O_2 -Konzentration von den verschiedenen Variablen im Extrusionsprozess abhängig. Die wichtigsten Variablen sind dabei die Verarbeitungs-/Schmelzetemperatur, der Filamenttiter, die Applikationshöhe (Abstand zur Schmelzspinndüse) und die Anblasung sowie die Abzugsgeschwindigkeit unter der Düse. Die Applikation des Wasserstoffperoxids erfolgt über einen Präparationsstift (auch als Präparationsdüse bezeichnet) mit Zwangsdosierung wie sie üblicherweise zur Auftragung von Spinnfinishes in Schmelzspinnprozessen verwendet wird. Die Vorrichtung zum Auftrag des Spinnfinish ist ein unverzichtbarer Bestandteil der Extrusionsanlage, so wie er in jeder produktionsüblichen Anlage zum Einsatz kommt, und besteht aus einer Keramikdüse, die von einer Präzisionszahnradpumpe mit der zu applizierenden Flüssigkeit aus einem Vorratstank heraus versorgt wird. Diese Flüssigkeiten sind Lösungen, Emulsionen oder reine Spinnfinishöle; in der vorliegenden Erfindung sind dies Wasserstoffperoxidlösungen.

[0033] Die Extrusions- und Wickelbedingungen bei der Filamentgarnherstellung liegen im Rahmen der üblichen Werte für die Produktion von LOY, POY- bzw. FDY-Materialien aus Polypropylen. Als besonders günstig haben sich dabei erwiesen: Massetemperaturen in der Extrusionsspinnanlage im Bereich von etwa 220°C bis 290°C und/oder Düsenlochzahlen von etwa 10 bis 100 Loch und/oder Abzugsgeschwindigkeiten von etwa 300 m/min bis 3000 m/min. Mit

diesen werden vorzugsweise Filamenttiter von etwa 0,1 dtex bis 20 dtex ersponnen, wobei die erzielten Reißfestigkeiten im Bereich von bis zu etwa 60 cN/tex liegen. Die erfindungsgemäßen Filamentgarne können unter üblichen Bedingungen zu textilen Flächengebilden, vorzugsweise Gestriken, weiterverarbeitet werden.

[0034] Wie vorstehend bereits dargestellt, ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erhaltenen Polyolefinfilamentgarne, insbesondere Polypropylenfilamentgarne, und der daraus erhältlichen Flächengebilde zu einem vorteilhaften Färben. Dabei können die erfindungsgemäßen Polyolefinfilamentgarne bzw. die daraus erhaltenen Flächengebilde nun in einfacher Weise nach einem Standardverfahren aus wässriger Färbeflotte gefärbt werden. Dies wird anhand von Küpenfärbungen erreicht, die nach einem Thermosolverfahren durchgeführt werden und die im erfindungsmäßigen Verfahren hohe Gebrauchsechtheiten, insbesondere Lichtechtheiten aufweisen.

[0035] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen noch näher erläutert.

Beispiel 1

[0036] Kommerzielles Polypropylengranulat von Lyondell/Basell mit der Bezeichnung Moplen HP561R (MFR[230°C/2,16kg] 25 g/10min nach ISO 1133) wird der Extrusionsspinnanlage zugeführt und bei einer Masstemperatur von 260°C zu einem LOY-Filamentgarn mit 24 Filamenten und einem Filamentgarn-titer von 90 dtex versponnen. Die Konzentration der verwendeten Wasserstoffperoxidlösung betrug 3,5%. Die auf den Filamentgarn-titer bezogene, aufgetragene Wasserstoffperoxidmenge betrug 0,77%, wobei in einem Abstand von 1,2m unter der Spinn-düse appliziert und das Filamentgarn mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 1000 m/min produziert wurde.

Beispiel 2

[0037] Kommerzielles Polypropylengranulat von Lyondell/Basell mit der Bezeichnung Moplen HP561R (MFR[230°C/2,16kg] 25 g/10min nach ISO 1133) wird der Extrusionsspinnanlage zugeführt und bei einer Masstemperatur von 260°C zu einem LOY-Filamentgarn mit 24 Filamenten und einem Filamentgarn-titer von 90 dtex versponnen. Die Konzentration der verwendeten Wasserstoffperoxidlösung betrug 35%. Die auf den Filamentgarn-titer bezogene, aufgetragene Wasserstoffperoxidmenge betrug 7,7%, wobei in einem Abstand von 1,2m unter der Spinn-düse appliziert und das Filamentgarn mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 1000 m/min produziert wurde.

Beispiel 3

[0038] Kommerzielles Polypropylengranulat von Lyondell/Basell mit der Bezeichnung Moplen HP561R (MFR[230°C/2,16kg] 25 g/10min nach ISO 1133) wird der Extrusionsspinnanlage zugeführt und bei einer Masstemperatur von 260°C zu einem POY-Filamentgarn mit 24 Filamenten und einem Filamentgarn-titer von 120 dtex versponnen. Die Konzentration der verwendeten Wasserstoffperoxidlösung betrug 3,5%. Die auf den Filamentgarn-titer bezogene, aufgetragene Wasserstoffperoxidmenge betrug 0,35%, wobei in einem Abstand von 1,2m unter der Spinn-düse appliziert und das Filamentgarn mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 2500 m/min produziert wurde.

Beispiel 4

[0039] Kommerzielles Polypropylengranulat von Lyondell/Basell mit der Bezeichnung Moplen HP561S (MFR[230°C/2,16kg] 33 g/10min nach ISO 1133) wird der Extrusionsspinnanlage zugeführt und bei einer Masstemperatur von 240°C zu einem FDY-Filamentgarn mit 24 Filamenten und einem Filamentgarn-titer von 100 dtex versponnen. Die Konzentration der verwendeten Wasserstoffperoxidlösung betrug 3,5%. Die auf den Filamentgarn-titer bezogene, aufgetragene Wasserstoffperoxidmenge betrug 1,45%, wobei in einem Abstand von 1,2m unter der Spinn-düse appliziert und das Filamentgarn mit einer Abliefergeschwindigkeit von 2800 m/min produziert wurde.

Beispiel 5 bis 8

[0040] Kommerzielles Polypropylengranulat von Lyondell/Basell mit der Bezeichnung Moplen HP561S (MFR[230°C/2,16kg] 33 g/10min nach ISO 1133) wird der Extrusionsspinnanlage zugeführt und bei einer Masstemperatur von 260°C zu einem POY-Filamentgarn mit 32 Filamenten und einem Filamentgarn-titer von 120 dtex versponnen. Die Konzentration der verwendeten Wasserstoffperoxidlösung betrug 3,5%. Die auf den Filamentgarn-titer bezogene, aufgetragene Wasserstoffperoxidmenge betrug 0,35%, wobei in einem Abstand von 1,1m, 1,2m, 1,35m und 1,45m unter der Spinn-düse appliziert und das Filamentgarn mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 2500 m/min produziert wurde.

[0041] Die wichtigsten Herstellungsparameter sowie die zugehörigen mechanischen Daten der unverstreckten und verstreckten Filamentgarne sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Darin sind den Daten für die mechanischen Eigenschaften, der nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Filamentgarne, die Ergebnisse für ein nach dem gleichen

Verfahren hergestelltes Referenzfilamentgarn ohne Wasserstoffperoxidapplikation vorangestellt. Im Falle des LOY- und des POY-Prozesses sind neben den Werten der Spinnspulen auch die Werte der nachverstreckten Filamentgarne angegeben, so wie sie durch einen separaten Verstreckprozess auf einer Streck-Spül-Anlage unter Einstellung einer Restdehnung von 20-30% erreicht werden. Im Falle des FDY-Prozesses steht das voll verstreckte Filamentgarn am Ende des Prozesses bereits zur Verfügung, d.h. die Zwischenstufe des unverstreckten Filamentgarne kann nicht isoliert bzw. charakterisiert werden.

[0042] Im Vergleich zu den Filamentgarneigenschaften der entsprechenden Referenzfilamentgarne zeigt sich - insbesondere für die voll versteckten Filamentgarne - , dass es durch die Wasserstoffperoxidapplikation zu keiner Verschlechterung der garnmechanischen Eigenschaften kommt. D.h., die stattfindende Modifizierung der Filamentoberfläche führt nur dazu, dass eine Funktionalisierung erreicht, die dazu ausreicht deren Hydrophilie zu verbessern und die Anfärbbarkeit der Filamentgarne wünschenswert zu verbessern. Die verbesserte Anfärbbarkeit ist nachgerade das entscheidende Indiz für die Lehre aus der Erfindung und ein Maß für die erreichte Modifizierung.

Tabelle 1:

Beispiel	Ref. (1-2)	1	2	Ref. (3)	3	Ref. (4)	4
Prozess	LOY	LOY	LOY	POY	POY	FDY	FDY
Schmelze [°C]	260	260	260	260	260	240	240
Applikationsabstand [m]	--	1,2	1,2	--	1,2	--	1,2
Wasserstoffperoxidauftrag_[%]_	--	0,77	7,7	--	0,35	--	1,45
Reißfestigkeit unverstr. [cN/tex]	26,6	23,1	23,1	26,6	27,2	--	--
Reißdehnung unverstr. [%]	198	281	271	192	184	--	--
Titer unverstreckt [dtex]	120	90	90	120	121	--	--

A-Modul unverstr. [cN/tex]	233	155	175	233	238	--	--
Reißfestigkeit verstr. [cN/tex]	54,5	52,7	57,6	54,6	53,7	52,2	50,1
Reißdehnung verstreckt [%]	26	29	24	26	27	45	48
Titer verstreckt [dtex]	58	38	37	59	60	102	102
A-Modul verstreckt [cN/tex]	583	509	678	583	555	n.b.	394

Beispiel	Ref. (5-8)	5	6	7	8
Prozess	POY	POY	POY	POY	POY
Schmelze [°C]	260	260	260	260	260
Applikationsabstand [m]	--	1,1	1,2	1,35	1,45
Wasserstoffperoxidauftrag_[%]_	--	0,35	0,35	0,35	0,35
Reißfestigkeit unverstr. [cN/tex]	30,1	21,9	27,6	30,0	32,2
Reißdehnung unverstr. [%]	172	140	171	171	182
Titer unverstreckt [dtex]	121	120	120	119	119
A-Modul unverstr. [cN/tex]	204	283	300	237	248
Reißfestigkeit verstr. [cN/tex]	54,4	48,1	64,4	45,4	62,2
Reißdehnung verstreckt [%]	24	24	24	23	27
Titer verstreckt [dtex]	70	65	64	74	59
A-Modul verstreckt [cN/tex]	522	501	523	521	593

[0043] Zur praktischen Durchführung der Färbungen werden daher handelsübliche Küpensowie Dispersionsfarbstoffe nach den Rezepturen der Hersteller eingesetzt. Im Einzelnen werden dabei die folgenden Bedingungen angewendet, um die aus den verstreckten Filamentgarnen hergestellten Strickstrümpfe zu färben.

[0044] Zunächst werden die Gestricke nach Herstellerangabe bei 60 °C in der Färbeapparatur 30 min gewaschen, wozu 0,5 g/l Kieralon OLB (tensidische Verbindung) (Hersteller: BASF SE) und 0,5 g/l Soda in der Waschflotte eingesetzt werden. Danach wird dreimal gespült, geschleudert und an der Luft getrocknet. Anschließend wird bei 120°C 30 Sekunden in einem Dämpfer thermofixiert: die eigentliche Färbung wird als Thermosol-Färbung ausgeführt, wobei ein Färbeflotte aus 20 g/l Farbstoff-Stamm mit 10 g/l Avolan IS (tensidische Verbindung) (Hersteller: Bayer AG) und 10 g/l Primasol AMK (tensidische Verbindung) (Hersteller: BASF SE) zum Einsatz kommt. Diese wird in zwei Passagen im Foulard (Anpressdruck: 1,6 bar, Durchlaufgeschwindigkeit: 1,5 m/min) auf das Textil aufgebracht und dieses dann 90 Sekunden bei 120°C getrocknet. Fixiert wird fünf Minuten bei 145°C und 50% relativer Feuchte, bevor das Textil viermal bei 80°C mit Wasser ausgewaschen und anschließend an der Luft getrocknet wird.

[0045] Für die Herstellung der jeweiligen Farbstoff-Stammflotten wurden die DispersionsFarbstoffe: Dianix Yellow CC, Dianix Red CC und Dianix Blue CC sowie die Indanthren-Farbstoffe: Indanthren Yellow 5GF, Indanthren Red FGL,

EP 2 742 174 B1

Indanthren Navy Blue G, Indanthren Goldorange G, Indanthren Red LGG sowie Indanthren Blue RS verwendet.

[0046] Die Beurteilung der Färbbarkeit erfolgt anhand der K/S-Werte, die mit einem handelsüblichen Farbmessgerät aus den dort gemessenen farbmtrischen Werten ermittelt werden. Der K/S-Wert ergibt sich aus der Formel $(100-R)^2/200R$. Dabei ist R der Prozentsatz des von der gefärbten Probe reflektierten Lichts, der bei der Wellenlänge mit maximaler Absorption gemessen wird. In der folgenden Tabelle sind diese Werte den entsprechenden Werten einer nicht mit Wasserstoffperoxid behandelten Probe gegenübergestellt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2:

K/S-Werte	Dianix Yellow CC	Dianix Red CC	Dianix Blue CC	Indanthren Yellow 5GF	Indanthren Red FG L	Indanthren Blue G	Indanthren Orange G	Indanthren Brill. Red LGG	Indanthren Blue RS
ohne H ₂ O ₂	1,62	2,41	2,39	0,81	1,02	0,43	0,66	0,85	0,85
mit H ₂ O ₂	3,54	6,2	3,14	4,44	3,26	1,51	2,56	4,85	4,55

[0047] Erläuterung zu den Ergebnissen: Alle mit Wasserstoffperoxid behandelten Proben zeigen eine tiefere Anfärbung (höhere Farbstoffaufnahme). Diese hängt vom Farbstofftyp und der Farbe ab und erreicht gegenüber der Vergleichsprobe ca. 1,5 bis 5 Mal höhere Werte.

[0048] Der weitergehenden Erläuterung der Erfindung dienen die nachfolgenden Ausführungen zu den sich anschließenden Fig. 1 und 2. Es wird dargestellt in

Fig. 1 eine Anlage zur Herstellung von LOY-, POY bzw. FOY-Filamentgarnen;

Fig. 2 eine Anlage zur Herstellung von FDY-Filamentgarnen.

[0049] In der Fig. 1 bedeuten: (1) Granulatbehälter, (2) Extruder, (3) Spinnkopf mit Pumpe und Düse, (4) Fadenbildung, (5) Wasserstoffperoxid-Zwangsdosierung, (6) Wasserstoffperoxidapplikation, (7) Fallschacht, (8) Galette 2, (9) Galette 1, (10) Spulkopf, (11) Spule.

[0050] Die in Fig. 1 beschriebene Anlage lässt sich bezüglich der darin stattfindenden Verfahrensabläufe wie folgt beschreiben: Die Spinnanlage zur Herstellung von Filamentgarnen besteht aus zwei Teilen, die sich auf unterschiedlichen baulichen Ebenen befinden. Der Extrusionsteil (Extruder mit Peripherie und die Applikationseinrichtung) ist über den Fallschacht mit der Wickeleinrichtung verbunden. Je nach eingestellter Spulgeschwindigkeit werden die unterschiedlichen Prozesse realisiert: bei Spulgeschwindigkeiten bis etwa 1000 m/min der LOY-, bis etwa 4000 m/min der POY- und bei darüber liegenden Spulgeschwindigkeiten der FOY-Prozess.

[0051] In der Fig. 2 bedeuten: (1) Granulatbehälter, (2) Extruder, (3) Spinnkopf mit Pumpe und Düse, (4) Fadenbildung, (5) Wasserstoffperoxid-Zwangsdosierung, (6) Wasserstoffperoxidapplikation, (7) Fallschacht, (8) Wickler (Spulkopf mit Galetten 1 + 2), (9) Ablieferalettenduo, (10) Verstreckeinheit mit drei heizbaren Galettenduos, (11) Abzugsgalette mit Verlegerrolle.

[0052] Die in der Fig. 2 beschriebene Anlage lässt sich bezüglich der darin stattfindenden Verfahrensabläufe wie folgt beschreiben: Die Spinnanlage zur Herstellung von voll verstreckten Filamentgarnen besteht wie die Spinnanlage der Fig. 1 aus zwei Teilen. Der Extrusionsteil und die Verbindung zur Aufwickelebene sind identisch. Der vom Extruder kommende Faden wird von der Abzugsgalette mit niedriger Geschwindigkeit (kleiner 1000 m/min) abgezogen und dann auf den folgenden Galettenduos bei aufsteigenden Geschwindigkeiten unter Erwärmung verstreckt. Das Ablieferduo liefert den fertig verstreckten Faden mit konstanter Geschwindigkeit an den Wickler, wie er im obigen POY/FOY-Prozess eingesetzt wird. Die Spulgeschwindigkeit liegt im Bereich von 2000 bis 5000 m/min.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aus wässrigen Färbeflotten färbbaren, oberflächenmodifizierten Polyolefingarnen, **dadurch gekennzeichnet, dass** Polyolefinfilamentgarne auf Basis von Homo- und/oder Copolymerisaten von Propylen und/oder Ethylen, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Comonomeren, während der Filamentgarnbildung im Schmelzspinnprozess zur Hydrophilisierung der Oberfläche unterhalb des Schmelzpunktes der Polyolefinmaterialien mit einer Wasserstoffperoxidlösung behandelt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenbehandlung der Filamentgarne durch die chemische Reaktion einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung mit den Polymerelementen an der Filamentoberfläche erreicht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt wird, deren Konzentration weniger als 35 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis weniger als 35 Gew.-%, beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der wässrigen Wasserstoffperoxidlösung 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 10 Gew.-%, beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung der Oberfläche der Polyolefinfilamentgarne mit der Wasserstoffperoxidlösung im Blasschacht der Spinnvorrichtung unterhalb der Spinn-
düse mittels eines Präparationsstiftes mit Zwangsdosierung durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Applikationsabstand (zwischen Spinn-
düse und Applikationsstelle) der Wasserstoffperoxidlösung im Blasschacht weniger als 4 m, insbesondere weniger als 2 m, beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Applikationsabstand bis zu 1,5 m beträgt.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an aufgebrachtem (reinem) Wasserstoffperoxid, bezogen auf das Filamentgarngewicht, auf bis zu etwa 10 Gew.-%, insbesondere auf mehr als 0,1 Gew.-%, eingestellt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an aufgebrachtem (reinem) Wasserstoffperoxid, bezogen auf das Filamentgarngewicht, auf 0,2 bis 2 Gew.-% eingestellt wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Filamentgarne unter der Spinn Düse mit einer Geschwindigkeit zwischen 300 und 3000 m/min, insbesondere zwischen 750 und 2700 m/min, abgezogen und danach verstreckt und auf Spulen aufgewickelt werden.
11. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren, insbesondere über dem Polymerdurchlass im vorgeschalteten Extruder, so gesteuert wird, dass der Filamenttiter der hergestellten Filamentgarne auf 0,1 dtex bis 20 dtex eingestellt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Einstellung des Filamenttiters derartig erfolgt, dass bei der späteren Anwendung der Filamentgarne in Teppichen der Filamenttiter zwischen 10 und 20 dtex, in Kleidungen zwischen 1 und 5 dtex und in Textilien auf Basis von Mikrofasern weniger als etwa 1 dtex beträgt.
13. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zur Filamentgarnherstellung herangezogene Homo- und/oder Copolymerisat bezüglich einer Schmelzflussrate so eingestellt ist, dass die Fadenbildung sich wie üblich einstellt, insbesondere im Falle von Polypropylen (PP) die Schmelzflussrate MFR [g/10 min], gemessen nach ISO1133, bei 230°C und 2,16 kg Belastung, zwischen 1 und 600, insbesondere zwischen 10 und 45, liegt.
14. Polyolefinfilamentgarne, erhältlich gemäß einem Verfahren nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche und im Anschluss an deren Herstellung mit Küpenfarbstoffen gefärbt, wobei die Polyolefinfilamentgarne eine Farbtiefe aufweisen, angegeben als K/S-Wert, die mindestens doppelt so groß ist, wie der Wert, der mit einer nicht mit Wasserstoffperoxid behandelten und gefärbten Probe erreicht wird.
15. Verwendung der Polyolefinfilamentgarne, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, zur Herstellung von textilen Flächengebilden, insbesondere von Gestrickten, Geweben, Vliesen und Gewirken.
16. Verwendung der textilen Flächengebilde nach Anspruch 15 zum anschließenden Färben mit Küpenfarbstoffen.

Claims

1. A method for producing surface-modified polyolefin yarns dyeable from aqueous dye baths, **characterized in that** polyolefin filament yarns based on homo- and/or copolymerizates of propylene and/or ethylene, optionally with one or more comonomers, are treated with a hydrogen peroxide solution for hydrophilizing the surface during the filament yarn formation in the melt spinning process below the melting point of the polyolefin materials.
2. The method according to claim 1, **characterized in that** the surface treatment of the filament yarns is achieved by the chemical reaction of an aqueous hydrogen peroxide solution with the polymer molecules on the filament surface.
3. The method according to claim 2, **characterized in that** an aqueous hydrogen peroxide solution is employed, the concentration of which is less than 35 % by wt., in particular 0.5 to less than 35 % by wt.
4. The method according to claim 3, **characterized in that** the concentration of the aqueous hydrogen peroxide solution is 1 to 30 % by wt., in particular 1.5 to 10 % by wt.
5. The method according to any one of claims 1 to 4, **characterized in that** the treatment of the surface of the polyolefin filament yarns with the hydrogen peroxide solution is performed in the blow duct of the spinning device below the spinning nozzle by means of a preparation pin with forced metering.
6. The method according to claim 5, **characterized in that** the application distance (between spinning nozzle and application location) of the hydrogen peroxide solution in the blow duct is less than 4 m, in particular less than 2 m.

7. The method according to claim 6, **characterized in that** the application distance is up to 1.5 m.
8. The method according to at least one of claims 2 to 7, **characterized in that** the amount of applied (pure) hydrogen peroxide related to the filament yarn weight is adjusted to up to about 10 % by wt., in particular to more than 0.1 % by wt.
9. The method according to claim 8, **characterized in that** the amount of applied (pure) hydrogen peroxide related to the filament yarn weight is adjusted to 0.2 to 2 % by wt.
10. The method according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the filament yarns are withdrawn below the spinning nozzle with a speed between 300 and 3000 m/min, in particular between 750 and 2700 m/min, and thereafter stretched and wound to reels.
11. The method according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the method, in particular above the polymer passage in the preceding extruder, is controlled such that the filament titer of the produced filament yarns is adjusted to 0.1 dtex to 20 dtex.
12. The method according to claim 11, **characterized in that** the adjustment of the filament titer is effected such that in the subsequent application of the filament yarns in carpets, the filament titer is between 10 and 20 dtex, in clothes between 1 and 5 dtex and in textiles based on microfibers less than about 1 dtex.
13. The method according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the homo- and/or copolymerizate used for filament yarn production is adjusted with respect to a melt flow rate such that the thread formation appears as usual, in particular in the case of polypropylene (PP), the melt flow rate MFR [g/10 min] measured according to ISO 1133, at 230 °C and 2.16 kg of load is between 1 and 600, in particular between 10 and 45.
14. Polyolefin filament yarns obtainable according to a method according to at least one of the preceding claims and dyed with vat dyes subsequent to the production thereof, wherein the polyolefin filament yarns have a color depth, indicated as a K/S value, which is at least twice as large as the value, which is achieved with a sample not treated with hydrogen peroxide and dyed.
15. A use of the polyolefin filament yarns produced according to at least one of claims 1 to 13 for producing textile fabrics, in particular knitted fabrics, woven fabrics, non-woven fabrics and crocheted fabrics.
16. The use of the textile fabrics according to claim 15 for subsequent dyeing with vat dyes.

Revendications

1. Procédé de fabrication de filés de polyoléfine modifiés en surface, aptes à la teinture dans des bains de teinture aqueux, **caractérisé en ce que** des fils continus de polyoléfine à base d'homo- et/ou de copolymères de propylène et/ou d'éthylène, éventuellement avec un ou plusieurs comonomères, sont traités avec une solution de peroxyde d'hydrogène pendant la formation des fils continus dans le procédé de filage direct pour hydrophiliser la surface, en-dessous du point de fusion des matériaux de polyoléfine.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le traitement superficiel des fils continus est réalisé par la réaction chimique d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène avec les molécules polymères sur la surface des filaments.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce qu'on** utilise une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène dont la concentration est inférieure à 35 % en poids, en particulier de 0,5 à moins de 35 % en poids.
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la concentration de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est de 1 à 30 % en poids, en particulier de 1,5 à 10 % en poids.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le traitement de la surface des fils continus de polyoléfine avec la solution de peroxyde d'hydrogène est réalisé dans le tube d'injection d'air du dispositif de filage en-dessous de la buse de filage à l'aide d'une broche de préparation avec dosage forcé.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la distance d'application (entre la buse de filage et le point d'application) de la solution de peroxyde d'hydrogène dans le tube d'injection d'air est inférieure à 4 m, en particulier inférieure à 2 m.
- 5 7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la distance d'application peut aller jusqu'à 1,5 m.
8. Procédé selon au moins l'une des revendications 2 à 7, **caractérisé en ce que** la quantité de peroxyde d'hydrogène (pur) appliquée est, par rapport au poids du fil continu, ajustée à une valeur allant jusqu'à environ 10 % en poids, en particulier supérieure à 0,1 % en poids.
- 10 9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la quantité du peroxyde d'hydrogène (pur) appliquée est, par rapport au poids du fil continu, ajustée à une valeur de 0,2 à 2 % en poids.
- 15 10. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les fils continus sont, en-dessous de la buse de filage, déroulés à une vitesse comprise entre 300 et 3000 m/min, en particulier entre 750 et 2700 m/min, puis étirés et enroulés sur des bobines.
- 20 11. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le procédé est, notamment par l'intermédiaire du passage de polymère dans l'extrudeuse montée en amont, piloté de telle sorte que le titre filamentaire des fils continus fabriqués soit ajusté à une valeur de 0,1 dtex à 20 dtex.
- 25 12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** l'ajustement du titre filamentaire est réalisé par le fait que, lors de l'utilisation ultérieure des fils continus, le titre filamentaire soit compris dans des tapis entre 10 et 20 dtex, dans des vêtements entre 1 et 5 dtex et dans des textiles à base de microfibres inférieur à environ 1 dtex.
- 30 13. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'homo- et/ou le copolymère utilisé pour la fabrication des fils continus est, pour ce qui est de son indice de fluidité, ajusté de telle sorte que la formation des fils soit ajustée comme d'habitude, et qu'en particulier dans le cas du propylène (PP) l'indice de fluidité MFR (g/10 min), mesuré selon ISO 1133 à 230°C sous une charge de 2,16 kg, soit compris entre 1 et 600, en particulier entre 10 et 45.
- 35 14. Fils continus de polyoléfine, pouvant être obtenus par un procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, et colorés par des colorants de cuve après leur fabrication, les fils continus de polyoléfine présentant une profondeur de couleur, exprimée par la valeur K/S, qui est au moins deux fois plus grande que la valeur qui est atteinte avec un échantillon teint et qui n'a pas été traité au peroxyde d'hydrogène.
- 40 15. Utilisation des fils continus de polyoléfine fabriqués selon au moins l'une des revendications 1 à 13 pour la fabrication de structures textiles bidimensionnelles, en particulier de tricots, de tissus, de non-tissés et d'articles de bonneterie.
- 45 16. Utilisation des structures textiles bidimensionnelles selon la revendication 15 pour la teinture, effectuée ensuite, avec des colorants de cuve.

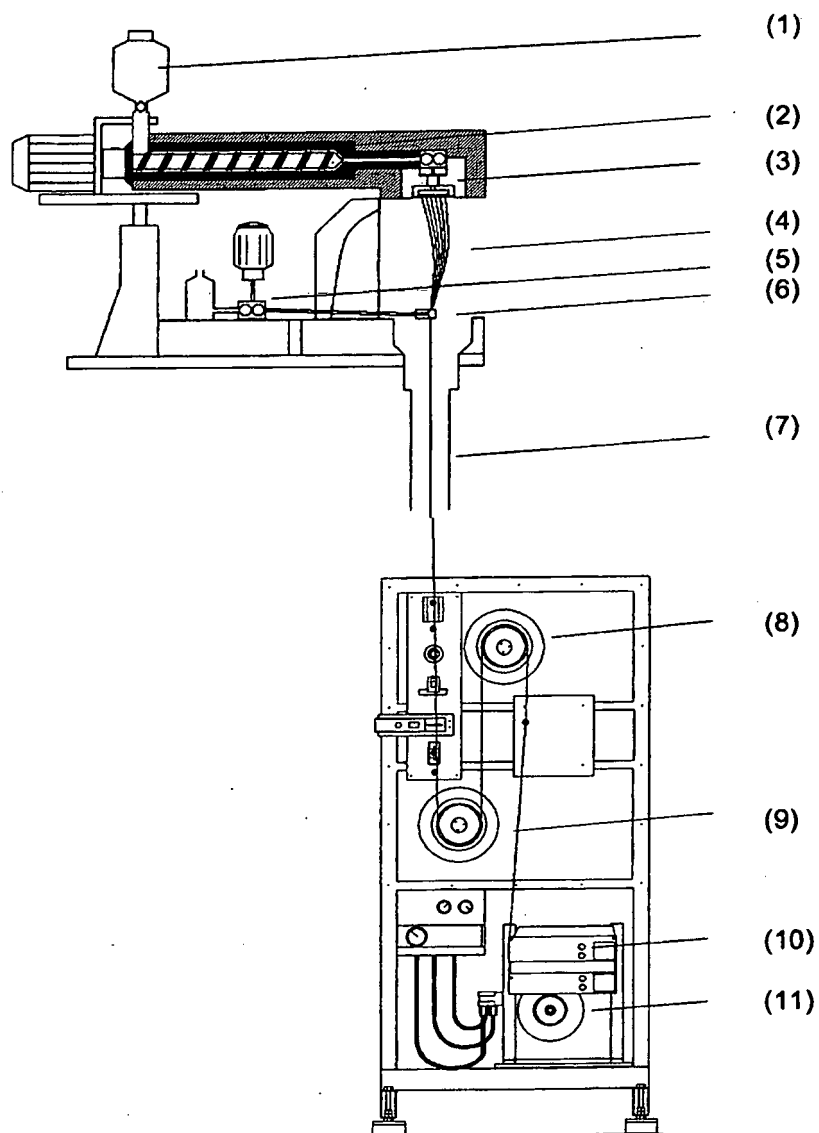


Fig. 1

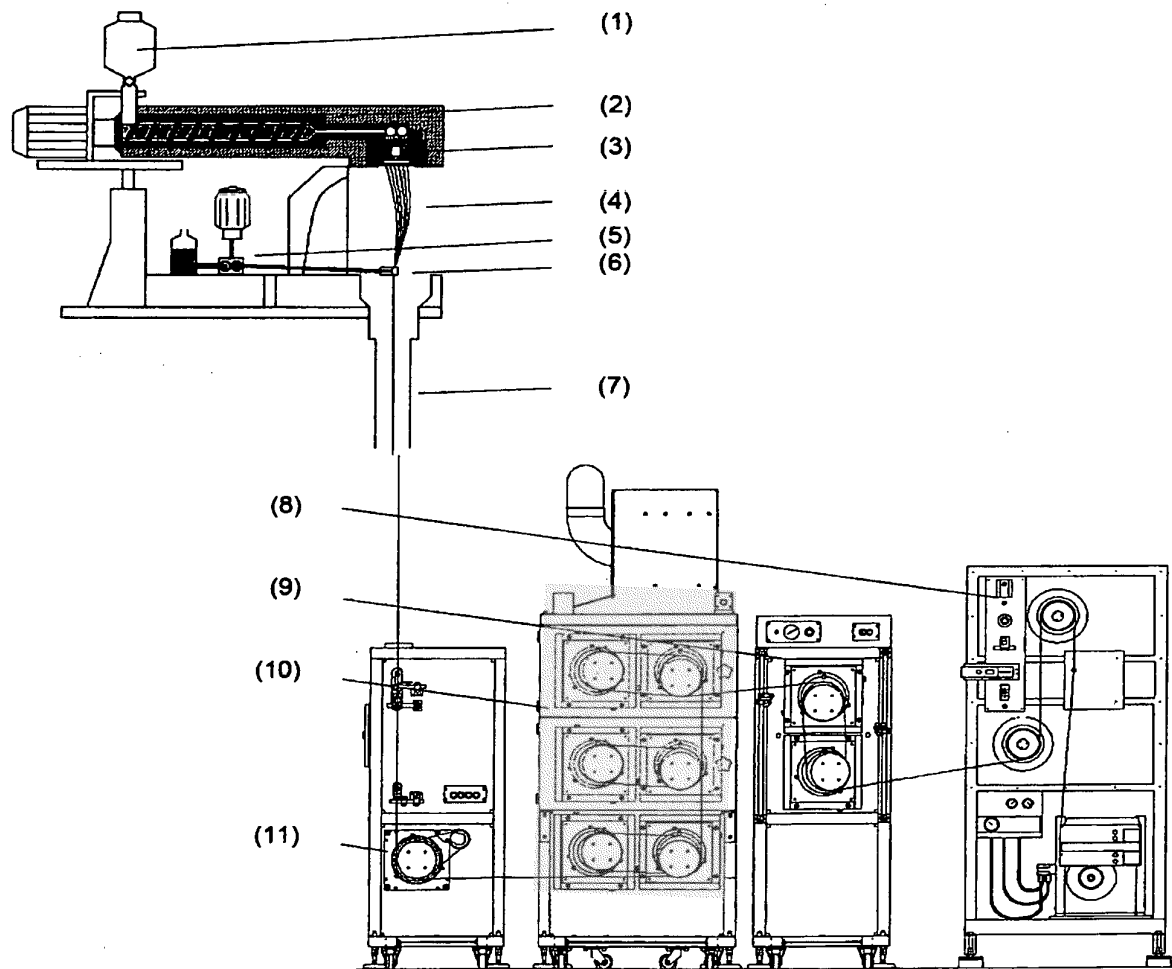


Fig. 2

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 Patentedokumente

- EP 1825052 A [0007]
- WO 2001058992 A [0008]
- JP 48018519 B [0010]
- CS 106425 [0011]
- CS 19610313 [0011]
- HU 151336 [0011]
- EP 1403234 A2 [0012]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **S. ASLANZADEH ; M. HAGHIGHAT KISH.** Photo-oxidation of polypropylene fibers exposed to short wavelength UV radiations. *Fibers and Polymers*, 2010, vol. 11 (5), 710-718 [0006]
- **R.L. CLOUGH ; K.T. GILLEN.** Polymer degradation under ionizing radiation: The role of ozone. *Journal of Polymer Science*, 1989, vol. 27, 2313-2324 [0006]
- **D. KNITTEL ; E. SCHOLLMAYER.** Functional group analysis on oxidized surfaces of synthetic textile polymers. *Talanta*, 2008, vol. 76 (5), 1136-1140 [0006]
- **Y.J. HWANG ; J.S. AN ; M.G. MCCORD ; S.W. PARK ; B.C. KANG.** The effect of etching on low-stress mechanical properties of polypropylene fabrics under helium/oxygen atmospheric pressure plasma. *Fibers and Polymers*, 2003, vol. 4 (4), 145-150 [0007]
- **P. GIJSMAN ; M. KROON ; M. VAN OORSCHOT.** The role of peroxides in the thermooxidative degradation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 1996, vol. 51 (1), 3-13 [0007]
- **V.E. CAUDILL ; G.W. HALEK.** Polypropylene surface characteristics after exposure to hydrogen peroxide and heat processing. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 1992, vol. 8 (2), 140-54 [0010]
- **D.E. BERGBREITER ; N. WHITE ; J. ZHOU.** Modification of polyolefin surfaces with iron cluster oxidants. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1992, vol. 30 (3), 389-96 [0010]
- **C. MARCO ; C. BLANCAS.** Degradation of isotactic polypropylene in solution with organic peroxide. *Revista de Plasticos Modernos*, 2002, vol. 84 (554), 176-184 [0012]