

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 518 003 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
08.05.1996 Patentblatt 1996/19

(51) Int Cl.⁶: **D04H 1/42**

(21) Anmeldenummer: **92104068.9**

(22) Anmeldetag: **10.03.1992**

(54) **Spinnvliesstoff aus thermoplastischen Endlosfilamenten und Verfahren zu seiner Herstellung**

Spun-bonded, non-woven fabric continuous thermoplastic filaments and method of manufacturing the same

Non-tissé en filaments continus thermoplastiques et son procédé de fabrication

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

(30) Priorität: **13.06.1991 DE 4119455**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.12.1992 Patentblatt 1992/51

(73) Patentinhaber: **Firma Carl Freudenberg**
D-69469 Weinheim (DE)

(72) Erfinder:
• **Eschwey, Helmut, Dr.**
W-6946 Gornheimertal (DE)
• **Giesen-Wiese, Monika, Dr.**
W-6108 Weiterstadt (DE)
• **Grill, Maria**
W-5400 Koblenz-Metternich (DE)
• **Emirze, Ararad, Dr.**
W-6750 Kaiserslautern (DE)

- **Seidler, Hans-Peter, Dr.**
W-6750 Kaiserslautern (DE)
- **Klein, Bernhard, Dr.**
W-6943 Birkenau-Löhrbach (DE)
- **Kauschke, Michael**
W-6757 Waldfischbach-Burgalben (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 091 785 DE-A- 3 932 877
FR-A- 2 519 038

- **WORLD PATENTS INDEX Week 4379, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79 78351B; & JP A 54 119594 (AGENCY OF IND SCI) 17 September, 1979.**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 002 (C-069) 9 Januar 1980; & JP A 54 138618 (TORAY IND INC).**

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

EP 0 518 003 B1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Spinnvliesstoff aus thermoplastischen Endlosfilamenten sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung gemäß Oberbegriff der Ansprüche 1 und 5, bekannt beispielsweise aus DE-A-3 932 877.

Biologisch abbaubare Faservliesstoffe, die aus Stapelfasern aufgebaut sind, sind bekannt: Dabei wird der Einsatz von Viskosefasern beschrieben in I. MARINI, Allg. Vliesstoff-Report (1986) Vol. 14, Nr. 4, 214 f.

Diese biologisch abbaubaren Fasern sind Naturfasern und Naturfaserderivate. Anwendungsbereiche sind Einwegsgebrauchsgüter wie z.B. Kinder- und Inkontinenzwindeln, Bettenunterlagen, OP-Kittel und OP-Abdecktücher und Pflasterträger.

Unter biologisch abbaubar soll hier und im folgenden verstanden werden, daß eine vollständige Zerstörung des Faser- bzw. Vliesstoff-Materials durch Mikroorganismen erfolgt. Diese Mikroorganismen sind Bakterien und Pilze, die u.a. im Erdreich vorhanden sind.

Nachteilig bei den bekannten biologisch abbaubaren Faservliesstoffen ist die allen Stapelfaserprodukten eigene Anisotropie, was sich insbesondere in den mechanischen Eigenschaften, wie z.B. der Festigkeit, nachteilig bemerkbar macht: Diese ist in Längs- und Querrichtung unterschiedlich, und es ist leicht einzusehen, daß dadurch die Gebrauchseigenschaften eingeschränkt und erschwert werden. Ein weiteres Kriterium ist die Verfestigung der biologisch abbaubaren Kurzfasern, welche meist durch zusätzliche Bindemittel erfolgen muß, da Naturfasern bekanntermaßen keine thermoplastischen Eigenschaften besitzen. Solche Bindemittel sind kritisch wegen möglicherweise auftretender Irritationen auf der Haut oder Problemen der Wundverträglichkeit; zudem sind sie meistens biologisch nicht abbaubar.

Oft wird man daher Spinnvliesstoffen aus Endlos-Polymerfilamenten den Vorzug geben, welche in allen Richtungen gleiche Festigkeitseigenschaften aufweisen, oftmals hygienischer im Gebrauch sind wegen der glatten Oberfläche der Polymeren und wegen der thermoplastischen Eigenschaften in einfacher Weise durch Hitze miteinander verbunden, d.h. verschweißt werden können. Die Herstellung ist z.B. beschrieben in DE-PS 31 51 322, wobei das Filament-Polymer Polypropylen ist.

Bisher für das Schmelzspinnen zu Endlosfilamenten eingesetzte, biologisch abbaubare Polymere, zum Beispiel thermoplastische Zellosederivate, bereiten bei diesem Verfahren Schwierigkeiten: Knapp oberhalb der Schmelztemperatur bleiben diese Polymeren so viskos, daß sie nicht zu Filamenten spinnbar sind; erhöht man die Temperatur weiter, tritt meist sofort Zersetzung ein. Es verbleibt also ein nur sehr schmales Temperaturband, innerhalb dessen das Verspinnen durchgeführt werden kann.

DE-A-3 932 877 offenbart eine Erosionsschutz-

und/oder Untergrundstabilisationsmatte aus zumindest überwiegend abbaubaren synthetischen Polymerfäden. Die Matte kann aus Vliesstoff bestehen. Als Stand der Technik wird angegeben, daß die Polymerfäden an ihren Kreuzungsstellen miteinander verbunden, verschweißt oder verklebt sein können.

Ausgehend vom letztgenannten Stand der Technik sowie von der unzureichenden Hitzestabilität biologisch abbaubarer Polymerer beim Verspinnen war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen verbesserten gattungsgemäßen Spinnvliesstoff anzugeben, dessen biologisch abbaubare Filamente ohne die Problematik des genannten Temperatureinflusses in konventioneller Weise verspinnbar sind. Auf ein Bindemittel soll bei der Verfestigung des Vliesstoffs verzichtet werden können, ferner sollen die Filamente einfärbbar und hydrophil sein.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht in einem Spinnvliesstoff aus thermoplastischen Endlosfilamenten gemäß dem Oberbegriff des ersten Patentanspruchs, ergänzt durch dessen kennzeichnende Merkmale. Bevorzugte Ausführungsformen und das Herstellungsverfahren sind in den Unteransprüchen angegeben.

Allen Lösungsvarianten ist gemeinsam, daß das die Filamente bildende Polymer zu mindestens 50 Gew.-% aus Polycaprolacton mit einem mittleren Molekulargewicht von 35000 bis 70000 besteht und daß die Verschweißung der Filamente an ihrem Kreuzungspunkt autogen, d.h. allein durch deren thermoplastische, klebrige Eigenschaften während der Ablage aufeinander, realisiert ist.

Die biologische Abbaubarkeit von Polycaprolacton ist seit langem bekannt, jedoch wurde dieser Werkstoff bisher nur zur Herstellung von chirurgischem Nahtmaterial, also relativ groben Garnen, verwendet, wobei ein erschmolzener Faden in Wasser abgeschreckt wurde. Dieses Verfahren hat mit der Technologie des Schmelzspinnens nichts gemein.

Die genannte Polycaprolacton-Type ist überraschenderweise an konventionellen Schmelzspinn-Vorrichtungen verarbeitbar zu endlosen Polymerfäden, wobei die Verfahrensschritte des Aufschmelzens, des Pumpens zu den Düsen, des Verstreckens und Abkühlens durch temperierte Luft sowie des Ablegens der fertigen Filamente im Rahmen handwerklichen Könnens auf die thermischen Eigenschaften des Polymers abgestimmt werden. Es kann jedoch in jedem Falle eine konventionelle Schmelzspinnanlage verwendet werden. Wesentlich ist, daß beim Herstellungsverfahren, nach dem Ablegen, bereits ein fertiger, verfestigter Spinnvliesstoff vorliegt, d.h., es braucht kein nachträglicher Verfestigungsschritt, zum Beispiel durch Prägewalzen oder dergleichen, zu erfolgen. Durch einfache Optimierung der Schmelztemperatur und der Verstreckungsluft-Temperatur kann erreicht werden, daß zum Zeitpunkt des Ablegens der frischgesponnenen Filamente das Polymer sich noch im Zustand nicht abgeschlossener

Kristallisation befindet, was zusammen mit der noch genügend hohen Oberflächentemperatur der Filamente zu einer solchen Klebrigkeit führt, daß eine thermoplastische Verschweißung an den Filament-Kreuzungspunkten von selbst auftritt.

Dies ist deshalb überraschend, weil bei üblichen thermoplastischen Fasern, wie z.B. Polypropylen, Polyethylen, Polyamid oder Polyester, stets ein Verfestigen durch nachträgliches Erhitzen und Prägen notwendig ist; nur das oben spezifizierte Polycaprolacton in einem Mengenanteil von mindestens 50 Gew.-% im filamentbildenden Polymeren erlaubt den Verzicht auf eine nachträgliche thermische Verfestigung.

Die Lösung der gestellten Aufgabe sowie den eben genannten Vorteil erreicht man in einfacher Weise dadurch, daß das Filamentmaterial aus dem genannten Polycaprolacton besteht. Es ist leicht verspinnbar zu einem Endlosfilament bei 150 bis 220 °C, wobei keine Zersetzung eintritt; ferner ist dieser Werkstoff nach dem Ausspinnen aus den Düsen verstreckbar, eine Eigenschaft, die andere biologisch abbaubare Polymere nicht besitzen.

Die Grenzen des Molekulargewichts sind dadurch gegeben, daß bei kleineren Werten die Masse zu wachsartig ist, um noch verspinnbar zu sein, und bei Molekulargewichten über 70 000 der Werkstoff spröde wird.

Eine weitere Verbesserung des Spinnverhaltens und des sich Selbstverfestigens während der Ablage wird erreicht, in dem man anstelle des reinen Polycaprolactons dieses in Abmischung mit anderen thermoplastischen Polymeren verarbeitet. Man wird dabei zweikomponentigen Polymermischungen den Vorzug geben, wobei das Polycaprolacton zu mindestens 50 %, auf das Gesamtgewicht bezogen, vorhanden sein muß. Biologisch vollständig abbaubare Zweikomponentensysteme im obigen Sinne sind solche, die als zweite Polymerkomponente Polyhydroxybutyrat, Polyhydroxybutyrathydroxyvalerat-Copolymer, ein Polylactid oder Polyesterurethan enthalten. Die Werkstoffe dieser zweiten Komponenten sind zwar biologisch abbaubar, jedoch nicht oder nur mit großem technischen Aufwand als reiner Stoff verspinnbar. Erst die Kombination mit Polycaprolacton macht die Masse für konventionelle Schmelzspinnverfahren geeignet und löst die in der Aufgabenstellung genannten Anforderungen.

Weiterhin wurde überraschend gefunden, daß konventionelle, spinnbare Polymere, wie Polyethylen, Polypropylen, Polyamid oder Polyester, in Mischung mit Polycaprolacton nach dem Verspinnen selbstverfestigend sind.

Auch diese Werkstoffkombination löst damit die gestellte Aufgabe vollständig, insbesondere auch im Hinblick auf die Abbaubarkeit, da das entstehende Polymergemisch sich überraschenderweise als zum größten Teil biologisch abbaubar erweist, im Gegensatz zu den reinen Polyolefinen, Polyamiden oder Polyestern, die in dieser Hinsicht ein inertes Verhalten zeigen.

Alle genannten Polymermischungen sowie das reine Polycaprolacton sind leicht anfärbbar, besitzen eine Dehnbarkeit von mindestens 50 % und vermitteln dem Spinnvliesstoff einen textilen Charakter.

Es ist möglich, die Flächengewichte des fertigen Spinnvliesstoffs nach Wunsch von 10 bis 120 g/m² zu variieren.

Weitere Vorteile sind eine permanente Hydrophilie und dadurch ein antistatisches Verhalten.

Als Anwendungsgebiete sind neben Hygiene und Medizin möglich: Abdeckvliese für Gartenbau und Landwirtschaft; haftvermittelndes Klebevlies und Adhäsiv zwischen polaren und unpolaren Polymeren, z.B. zwischen Polyethylen und Polypropylen oder Polyester und Polyamid; aufbügelbare Einlagevliesstoffe im Oberbekleidungsbereich wegen der anisotropen Dehnungseigenschaft; technische Anwendungen, in denen permanent hydrophile Eigenschaften oder antistatische Eigenschaften gefordert sind, z.B. Filtermaterialien.

Beispiel 1:

Herstellung eines Polycaprolacton-Vliesstoffs

Polycaprolacton mit einem Schmelzpunkt um 60°C sowie einem MFI-Wert (melt flow index) von 10 g/10 min bei 130°C/2,16 kg wird bei einer Extrudertemperatur von 185°C aufgeschmolzen. Die Massetemperatur der Polymerschmelze beträgt 203°C. Die zur Verstreckung der aus den Spinn Düsen austretenden Polymerschmelze benötigte Luft hat eine Temperatur von 50°C.

Die verstreckten Endlosfilamente werden auf einem Siebband aufgefangen und ohne weitere Verfestigung aufgewickelt. Das Flächengewicht des Polycaprolacton-Spinnvliesstoffs beträgt 22 g/m².

Beispiel 2:

Herstellung eines Polycaprolacton-Polyhydroxybutyrat-Hydroxyvalerat-Spinnvliesstoffs

Eine Polymermischung aus 90 % Polycaprolacton und 10 % Polyhydroxybutyrat-Hydroxyvalerat-Copolymer mit einem MFI-Wert von 34 g/10 min bei 190°C/2,16 kg wird bei 182°C aufgeschmolzen. Die aus den Spinn Düsen austretende Polymerschmelze wird mit Luft vertreckt, deren Temperatur um 40°C liegt. Die verstreckten Endlosfilamente werden auf einem Transportband aufgefangen und der Vliesstoff ohne weitere Verfestigung aufgewickelt. Das Flächengewicht des Vliesstoffs beträgt 23 g/m².

Beispiel 3:

Herstellung eines Polycaprolacton-Polyethylen-Spinnvliesstoffs

Eine Polymermischung aus 75 % Polycaprolacton

und 25 % Polyethylen wird unter den gleichen Bedingungen, wie in Beispiel 2 beschrieben, zu einem Spinnvliesstoff verarbeitet.

Alle Spinnvliesstoffe der Beispiele 1 bis 3 eignen sich für Anwendungen in Hygieneprodukten, z.B. als Windelabdeckvliese, in der Landwirtschaft als Mulchfolie, als Klebevlies für die Herstellung von textilen Laminaten oder für technische Anwendungen, wie z.B. Filtermaterialien.

Patentansprüche

1. Spinnvliesstoff aus thermoplastischen Endlosfilamenten, welcher zu mindestens 50 Gew.-% aus biologisch abbaubarem Polymer besteht und dessen Filamente an ihren Kreuzungspunkten miteinander verschweißt sind, dadurch gekennzeichnet, daß das biologisch abbaubare Polymer aus Polycaprolacton mit einem mittleren Molekulargewicht von 35000 bis 70000 besteht und daß die Verschweißung der Filamente an ihren Kreuzungspunkten allein durch die Thermoplastizität des Filamentpolymers, ohne Vorhandensein eines zusätzlichen Bindemittels, realisiert ist.
2. Spinnvliesstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Endlosfilamente zur Gänze aus Polycaprolacton bestehen.
3. Spinnvliesstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Endlosfilamente aus einer zweikomponentigen Polymerenmischung bestehen, wobei die eine Komponente das Polycaprolacton, die andere biologisch abbaubares Polyhydroxybutyrat, Polyhydroxybutyrat-hydroxyvalerat-Copolymer, ein Polylactid oder ein Polyesterurethan ist.
4. Spinnvliesstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Endlosfilamente aus einer zweikomponentigen Polymere Mischung bestehen, deren eine Komponente das Polycaprolacton, deren andere Komponente Polyethylen, Polypropylen, Polyamid oder ein Polyester ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines Spinnvliesstoffs nach Anspruch 1 bis 4, wobei das verwendete polymere Material oder die Materialmischung aufgeschmolzen, mittels Pumpen den Düsen zugeführt, durch die Düsen versponnen, durch temperierte Luft verstreckt und abgekühlt sowie als Filamente zu einem Spinnvlies abgelegt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man ein polymeres Material oder eine Materialmischung aufschmilzt, welche mindestens 50 Gew.-% biologisch abbaubares Polycaprolacton mit einem mittleren Molekulargewicht von 35000 bis 70000 enthält, und daß man die Schmelztemperatur sowie die Verstreckungs-

luft-Temperatur so einstellt, daß die Filamente zum Zeitpunkt des Ablegens noch eine solch hohe Oberflächentemperatur und damit Klebrigkeit aufweisen, daß eine thermoplastische Verschweißung an den Filament-Kreuzungspunkten von selbst eintritt, ohne daß nach dem Ablegen ein zusätzlicher Verfestigungsschritt erfolgt.

10 Claims

1. A spunbonded nonwoven fabric formed of continuous thermoplastic filaments which is composed to the extent of at least 50% by weight of biodegradable polymer and the filaments of which are fused to one another at their points of intersection, characterized in that the biodegradable polymer is composed of polycaprolactone of an average molecular weight of 35,000 to 70,000 and in that the fusing of the filaments at their points of intersection is brought about solely by the thermoplasticity of the filament polymer, without the presence of an additional binder.
2. A spunbonded nonwoven fabric according to claim 1, characterized in that the continuous filaments are entirely composed of polycaprolactone.
3. A spunbonded nonwoven fabric according to claim 1, characterized in that the continuous filaments are composed of a two-component polymer mixture, the one component being the polycaprolactone, the other being biodegradable polyhydroxybutyrate, polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate copolymer, a polylactide or a polyester-urethane.
4. A spunbonded nonwoven fabric according to claim 1, characterized in that the continuous filaments are composed of a two-component polymer mixture, of which one component is the polycaprolactone, of which other component is polyethylene, polypropylene, polyamide or a polyester.
5. A method of manufacturing a spunbonded nonwoven fabric according to any of claims 1 to 4, the polymeric material used or the material mixture being melted, fed by means of pumps to the spinnerets, spun by means of the spinnerets, stretched and cooled by temperature-controlled air and laid down as filaments to form a spunbonded nonwoven, characterized in that a polymeric material or a material mixture which contains at least 50% by weight of biodegradable polycaprolactone of an average molecular weight of 35,000 to 70,000 is melted, and in that the melting temperature and the stretching-air temperature are set such that the filaments still have at the time of laying down such a high surface temperature, and hence tackiness, that a thermo-

plastic fusing at the points of filament intersection occurs of its own accord, without an additional bonding step taking place after the laying down.

5

Revendications

1. Non-tissé en filaments continus thermoplastiques, qui est constitué, à concurrence d'au moins 50% en poids, par un polymère biodégradable et dont les filaments sont soudés l'un à l'autre à leurs points de croisement, caractérisé en ce que le polymère biodégradable est constitué par de la polycaprolactone possédant un poids moléculaire moyen de 35.000 à 70.000 et en ce que la soudure des filaments à leurs points de croisement se fait uniquement par la thermoplasticité du polymère filamenteux, en l'absence d'un liant supplémentaire. 10 15
2. Non-tissé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les filaments continus sont constitués complètement par de la polycaprolactone. 20
3. Non-tissé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les filaments continus sont constitués par un mélange polymère à deux composants, le premier composant étant la polycaprolactone, l'autre étant un polyhydroxybutyrate, un copolymère de polyhydroxybutyrate-hydroxyvalérate, un polylactide ou un polyester-uréthane biodégradables. 25 30
4. Non-tissé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les filaments continus sont constitués par un mélange polymère à deux composants dont le premier composant est la polycaprolactone, l'autre composant étant le polyéthylène, le polypropylène, le polyamide ou un polyester. 35
5. Procédé pour la fabrication d'un non-tissé selon les revendications 1 à 4, dans lequel on achemine aux filières au moyen de pompes à l'état fondu la matière polymère utilisée ou encore le mélange de matières, on la soumet à un filage à travers les buses, on l'étire dans l'air tempéré et on la refroidit tout en la déposant sous forme de filaments pour obtenir un non-tissé, caractérisé en ce qu'on porte à fusion une matière polymère ou un mélange de matières qui contient au moins 50% en poids d'une polycaprolactone biodégradable possédant un poids moléculaire moyen de 35.000 à 70.000, et en ce qu'on règle la température de fusion, ainsi que la température de l'air d'étirage de telle sorte que les filaments au moment de la pose présentent encore une température superficielle élevée et ainsi une adhésivité telles qu'un soudage thermoplastique se déclenche de lui-même aux points de croisement des filaments, sans procéder à une étape supplémentaire de fixation après la pose. 40 45 50 55