(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 5. Juni 2008 (05.06.2008)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer $WO\ 2008/065133\ A2$

(51) Internationale Patentklassifikation: *D01F 6/46* (2006.01) *D06P 3/79* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/062924

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. November 2007 (28.11.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 06125100.5 30. November 2006 (30.11.2006) EH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIERAKOWSKI, Claudia [DE/DE]; Weidenteilung 8, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). DEARMITT, Chris [SE/US]; 1821 Rambling Rose Lane, Hattiesburg, MS 39402 (US). GÖRTZ, Hans-Helmut [DE/DE]; Am Wurmberg 11, 67251 Freinsheim (DE). WEBER, Martin [DE/DE]; Diedesfelder Str. 26, 67487 Maikammer (DE). DESBOIS, Philippe [FR/DE]; Edistr.22, 68535 Edingen-Neckarhausen (DE). REICHELT, Helmut [DE/DE]; Johann-Gottlob-Fichte-Str.56, 67435 Neustadt (DE). POGANIUCH, Peter [DE/DE]; Winterbergstr.18, 67434 Neustadt (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

- (54) Title: METHOD FOR PRODUCING DYED TEXTILES COMPRISING POLYPROPYLENE FIBRES
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GEFÄRBTEN TEXTILEN MATERIALIEN UMFASSEND POLYPROPYLEN-FASERN
- (57) Abstract: The invention relates to a method for producing dyed textiles comprising polypropylene fibres, according to which polypropylene (A) is first mixed into the melt together with polymers (B) that can be thermoplastically processed and block copolymers (C), the latter having polar and non-polar blocks, and the mixture is then processed to form undyed polypropylene fibres. Said fibres are processed to form textiles and the textiles are then dyed in an aqueous bath or printed. The invention also relates to undyed polypropylene fibres that are particularly suitable for carrying out said method.
- (57) Zusammenfassung: Verfahren zum Herstellen von gefärbten textilen Materialien, welche Polypropylenfasern umfassen, bei dem man zunächst Polypropylen (A) mit thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren (B) sowie Blockcopolymeren (C), welche polare und unpolare Blöcke umfassen, in der Schmelze vermischt und zu ungefärbten Polypropylenfasern verarbeitet, diese zu Textilien verarbeitet und danach die Textilien in wässriger Flotte färbt oder bedruckt sowie zur Ausführung des Verfahrens besonders geeignete ungefärbte Polypropylenfasern.



Verfahren zur Herstellung von gefärbten textilen Materialien umfassend Polypropylenfasern

Beschreibung

5

10

15

35

40

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von gefärbten textilen Materialien, welche Polypropylenfasern umfassen, bei dem man zunächst Polypropylen mit ausgewählten Additiven in der Schmelze vermischt und zu ungefärbten Polypropylenfasern verarbeitet, diese zu Textilien verarbeitet und danach die Textilien in wässriger Flotte färbt oder bedruckt sowie zur Ausführung des Verfahrens besonders geeignete ungefärbte Polypropylenfasern.

Polypropylen ist ein zur Herstellung textiler Materialien hervorrragend geeignetes Polymer. Es lässt sich auf einfache Art und Weise durch Schmelzextrusion zu Fasern verarbeiten und zeichnet sich für diese Anwendung durch zahlreiche gute Eigenschaften wie niedrige spezifische Dichte, hohe Reißfestigkeit, gute Beständigkeit gegenüber Chemikalien, geringe Benetzbarkeit durch polare Medien, niedriges Wasseraufnahmevermögen oder gute Wiederverwertbarkeit, sowie durch einen geringen Preis aus.

Textile Materialien aus Polypropylen lassen sich aufgrund des unpolaren Charakters von Polypropylen aber nur sehr schlecht aus wässrigen Bädern färben. Es ist bislang üblich, Polypropylenfasern zur Erzielung tiefer Farbtöne in Masse zu färben, also das farbgebende Pigment oder den Farbstoff bereits der Schmelze im Zuge der Faserherstellung durch Schmelzextrudieren und Schmelzspinnen zuzugeben. Bei dieser Vorgehensweise werden zwar brauchbare Färbungen erreicht, jedoch werden beim Anfahren der Anlage sowie bei einem Farbwechsel lange Vorlaufzeiten, verbunden mit entsprechend hohen Abfallmengen, benötigt, bis die Anlage gleichförmig läuft. Daher ist auf diese Art und Weise nur die Herstellung großer Chargen wirtschaftlich sinnvoll. Kleinere Chargen, z.B. für modisch bedingte Farbwünsche, können nicht wirtschaftlich oder in kurzen Zeitabschnitten gefertigt werden. Des Weiteren sind brillante Farbtöne schlecht erreichbar.

Die schlechte nachträgliche Anfärbbarkeit steht bislang einer breiteren Anwendung von Polypropylenfasern im Textilbereich entgegen. So werden Polypropylenfasern trotz ihrer an sich günstigen Eigenschaften als Bekleidungsfasern, insbesondere im Bereich von Sport- und Freizeitbekleidung, selten verwendet.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die nachträgliche Anfärbbarkeit von Polypropylen aus wässrigen Färbebädern durch Zusatz von geeigneten Hilfsmitteln zu verbessern.

US 4,166,079 offenbart die Verwendung eines aminierten Ethylen-Glycidylacrylat-Copolymer als Zusatzstoff zu Polyolefinen, um deren Anfärbbarkeit zu verbessern. Bevorzugt wird das Copolymer in einer Menge von 5 bis 13 Gew. % bezüglich der gesamten Mischung verwendet.

PCT/EP2007/062924

5

US 5,550,192 und US 5,576,366 offenbaren die Herstellung von anfärbbaren Polypropylenfasern, wobei man als Hilfsmittel ein Ethylencopolymer aus 70 bis 82 Gew. % Ethylen sowie 30 bis 18 Gew. % eines Alkylacrylates einsetzt. Die Mischung kann auch noch zusätzlich Polyester umfassen.

10

25

30

35

40

US 6,679,754 offenbart die Verwendung von Polyetheresteramiden als Zusatz zu Polyolefinen, um deren Anfärbbarkeit zu verbessern.

US 2005/0239927 offenbart ein Verfahren zum Herstellen gefärbter Polyolefinfasern, bei dem man zunächst Polypropylen mit einem Polymer ausgewählt aus der Gruppe von Polyamiden, Polyamid-Copolymeren und Polyetheramiden sowie mit einem zweiten Polymer (Ethylen-Vinylacetat-Copolymer) sowie weiteren Hilfsstoffen verblendet und sodann mit Dispersionsfarbstoffen in wässriger Flotte einfärbt.

20 US 2005/0239961 offenbart die Verwendung von verzweigten Acrylsäure-Polyether-Copolymeren als Zusatz zu Polyolefinen, um deren Anfärbbarkeit zu verbessern

WO 2005/054309 offenbart eine Polyolefinzusammensetzung, welche aus einer kontinuierlichen Polyolefinphase und einer diskontinuierlichen Polyacrylatphase besteht, wobei das Polyacrylat in Form von Nanopartikeln feinverteilt in der kontinuierlichen Polyolefinphase vorliegt.

WO 2006/064732 offenbart eine anfärbbare Polypropylenzusammensetzung aus 85 bis 96 Gew. % Polypropylen, 3 bis 9 Gew. % eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers sowie 2 bis 6 Gew. % eines Polyetheresteramid-Copolymers.

WO 2006/098730 offenbart eine mit Dispersionsfarbstoffen anfärbbare Faser, welche eine Mischung aus einem Polyolefin und einem amorphem, glykolmodifiziertem PET (PET-G) umfasst. Als zusätzliches Hilfsmittel wird bevorzugt Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

Unsere ältere Anmeldung WO 2006/128796 offenbart ein Verfahren zum Einfärben von Polyolefinen, bei dem man Polyolefine einsetzt, welche mit einem Blockcopolymer aus mindestens einem unpolaren Block, welcher im Wesentlichen aus Isobuteneinheiten aufgebaut ist, sowie mindestens einem polaren Block, welcher im Wesentlichen aus Oxyalkyleneinheiten aufgebaut ist, geblendet sind. Neben dem Polyolefin können auch noch Polyester und/oder Polyamide eingearbeitet werden.

Aufgabe der Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zur nachträglichen Einfärben von ungefärbten textilen Materialien aus Polypropylen mit wässrigen Färbebädern bereitzustellen. Hierbei sollten insbesondere homogene, intensive und keine Streifigkeit aufweisende Färbungen erhalten werden.

5

Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten textilen Materialien umfassend Polypropylenfasern gefunden, welches mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

- 10 (1) Herstellen von ungefärbten, im Wesentlichen Polypropylen umfassende Fasern, durch Aufschmelzen von Polypropylen und intensivem Vermischen des Polypropylens mit polymeren Zusatzstoffen sowie optional weiteren Zusatzstoffen in der Schmelze, gefolgt von Verspinnen aus der Schmelze,
- 15 (2) Verarbeiten der erhaltenen Fasern zu ungefärbten textilen Materialien, welche Polypropylenfasern sowie optional davon verschiedene Fasern umfassen,
 - (3) Färben der ungefärbten textilen Materialien durch

20

 Behandlung mit einer Formulierung, umfassend mindestens Wasser und einen Farbstoff, wobei man die textilen Materialien während und/oder nach der Behandlung auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g der Polypropylenfasern aber unterhalb von deren Schmelztemperatur erwärmt, oder

25

 Bedrucken mit einer Druckpaste, umfassend mindestens einen Farbstoff sowie weitere Komponenten, wobei man die textilen Materialien während und/oder nach dem Bedrucken auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g der Polypropylenfasern aber unterhalb von deren Schmelztemperatur erwärmt,

30

wobei die ungefärbten Polypropylenfasern mindestens die folgenden Komponenten umfassen:

- 35 (A) 80 bis 99 Gew. %, bezogen auf die Summe aller Bestandteile der Faser, mindestens eines Polypropylens mit einem Schmelzflussindex MFR (230°C, 2,16 kg) von 0,1 bis 60 g / 10 min,
- (B) 0,9 bis 19,9 Gew. % mindestens eines thermoplastisch verarbeitbaren Polymers,
 40 ausgewählt aus der Gruppe von
 - (B1) polaren Polymeren, und/oder

4

- (B2) Polymeren, welche mindestens 50 Gew. % vinylaromatische Monomere, bezogen auf die Gesamtmenge aller eingebauten Monomere umfassen, sowie
- (C) 0,1 bis 10 Gew. % mindestens eines Blockcopolymers, welches mindestens einen unpolaren Block (Ca) mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 200 g/mol und einen polaren Block (Cb) mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 500 g/mol umfasst,

10 und/oder

eines Blockcopolymers, welches mindestens einen aliphatische Kohlenwasserstoffeinheiten umfassenden Block (Cc) mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 200 g/mol und mindestens einen vinylaromatische Kohlenwasserstoffeinheiten umfassenden Block (Cd) mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 500 g/mol umfasst,

wobei das Gewichtsverhältnis des thermoplastisch verarbeitbaren Polymers und des Blockcopolymers B/C 20: 1 bis 1:1 beträgt sind,

und wobei eine Kombination von Polyestern und/oder Polyamiden als thermoplatisch verarbeitbare Polymere (B) mit einem Blockcopolymer (C) aus mindestens einem unpolaren Block, welcher im Wesentlichen aus Isobuteneinheiten aufgebaut ist, sowie mindestens einem polaren Block, welcher im Wesentlichen aus

25 Oxyalkyleneinheiten aufgebaut ist, ausgenommen ist.

Weiterhin wurden ungefärbte Polypropylenfasern der geschilderten Zusammensetzung gefunden.

30

35

15

20

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen.

In Verfahrensschritt (1) werden ungefärbte, im Wesentlichen aus Polypropylen bestehende Fasern durch intensives Vermischen mindestens der Komponenten (A), (B) und (C) in der Schmelze hergestellt.

Polypropylen (A)

Geeignete Polypropylensorten (A) zur Herstellung von Fasern sind dem Fachmann 40 prinzipiell bekannt. Es handelt sich um relativ hochmolekulare, zähfließende Produkte, welche in üblicher Art und Weise durch Ihren Schmelzflussindex (bestimmt nach ISO 1133) charakterisiert werden. Erfindungsgemäß wird mindestens ein Polypropylen mit einem Schmelzflussindex MFR (230°C, 2,16 kg) von 0,1 bis 60 g / 10 min eingesetzt.

Es kann sich hierbei um Polypropylen-Homopolymere handeln. Es kann sich aber auch um Polypropylen-Copolymere handeln, welche neben dem Propylen geringe Mengen anderer Comonomere umfassen. Bei geeigneten Comonomeren kann es sich insbesondere um andere Olefine wie beispielsweise Ethylen sowie 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, Styrol oder α-Methylstyrol, Diene und/oder Polyene handeln. Der Anteil von Comonomere im Polypropylen beträgt im Allgemeinen maximal 20 Gew. %, bevorzugt maximal 10 Gew. %. Art und Menge der Comonomere werden vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Faser gewählt. Selbstverständlich kann auch eine Mischung mehrerer verschiedener Sorten von Polypropylen eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich um Polypropylene mit einem Schmelzflussindex MFR (230°C, 2,16 kg) von 1 bis 50 g / 10 min, besonders bevorzugt 10 bis 45 g / 10 min und beispielsweise 30 bis 40 g / 10 min.

Die Menge des Polypropylens beträgt 80 bis 99 Gew. %, bezogen auf die Summe aller Bestandteile der ungefärbten Faser, bevorzugt 85 bis 98 Gew. %, besonders bevorzugt 90 bis 97 Gew. % und beispielsweise 92 bis 96 Gew. %.

Thermoplastisch verarbeitbare Polymere (B)

Die ungefärbte Faser umfasst weiterhin 0,9 bis 19,9 Gew. % mindestens eines thermoplastisch verarbeitbaren Polymers (B). Der Begriff "Polymer" soll auch Copolymere aus verschiedenen Monomeren mit umfassen.

Der Begriff "thermoplastisch verarbeitbar" ist dem Fachmann prinzipiell bekannt und bedeutet, dass das Polymer (B) zusammen mit dem Polypropylen in der Schmelze verarbeitbar sein muss. Der Begriff schließt insbesondere vernetzte Polymerpartikel sowie Polymere, welche in der Schmelze zu schneller Zersetzung neigen aus. Die Schmelztemperatur der Polymere (B) sollte geringer als 300°C, bevorzugt geringer als 270°C sein.

Bei den thermoplastisch verarbeitbaren Polymere (B) kann es sich um polare Polymere (B1) und/oder um Polymere (B2) handeln, welche mindestens 50 Gew. % vinylaromatische Monomere, bezogen auf die Gesamtmenge aller eingebauten Monomere umfassen.

Polare Polymere (B1)

40

5

10

15

20

25

30

35

Unter dem Begriff "polare Polymere" sollen solche Polymere verstanden werden, welche neben C und H mindestens noch Heteroatome umfassen, deren Elektronegativität

15

20

25

30

35

40

WO 2008/065133 PCT/EP2007/062924

größer ist als die von C, und die dem Polymer dementsprechend ein elektrisches Dipolmoment verleihen. Bei den Heteroatomen kann es sich bevorzugt um O- und/oder N-Atome handeln. Die O- und/oder N-Atome können Bestandteil der Hauptkette des Polymers sein oder seitenständig angeordnet sein. Sie können beispielsweise als Carbonylgruppen >C=O, Ethergruppen -O-, Hydroxygruppen -OH, Carboxylgruppen -COOH, Estergruppen -C(O)O-, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Amidgruppen -C(O)-NH-, Harnstoffgruppen -NH-C(O)-NH- oder Urethangruppen -O-C(O)-NH- in das Polymer eingebaut sein. Weiterhin kann es sich um O- und/oder N-Atome umfassende Gruppen handeln, welche noch andere Heteroatome umfassen.

10 Beispiele umfassen -SO₃H, -PO₃H₂ oder -OP(OH)₃-Gruppen.

Um dem Polymer einen zur Ausführung der Erfindung ausreichend polaren Charakter zu verleihen, sollte das Verhältnis der Anzahl von Sauerstoff- und/oder Stickstoffatomen im Polymer zu der Anzahl der Kohlenstoffatome im Polymer (X_O + X_N) / X_C im Regelfalle 1 bis 6 betragen. Bevorzugt beträgt das Verhältnis 1,25 bis 5, besonders bevorzugt 1,5 bis 4 und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 3.

Der Fachmann trifft unter den prinzipiell möglichen polaren Polymeren je nach den gewünschten Eigenschaften der Faser eine geeignete Auswahl.

Bevorzugt kann es sich bei polaren Polymeren um mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe von Polyethern, Polyvinylalkoholen bzw. Polyvinylalkoholderivaten, Polyestern, Polyamiden, Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyacrylaten, Polyacrylsäuren, Polyaminen, Polyacrylnitril, oder Cellulosederivaten handeln. Bei den genannten Polymeren kann es sich um Homopolymere handeln, oder aber um Copolymere, welche neben den genannten Hauptmonomeren noch andere Monomere enthalten. Selbstverständlich können auch mehrere verschiedene polare Polymere ähnlicher oder verschiedener Struktur eingesetzt werden, vorausgesetzt es treten keine nachteiligen Eigenschaften auf. Bevorzugt können Polyester, Polyamide oder Polyacrylate eingesetzt werden.

Bei den Polyethern kann es sich um solche handeln, bei denen die Etherfunktion Bestandteil der Hauptkette ist. Beispiele derartiger Polyether umfassen Polyoxymethylen, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polybutylenoxid, Poly-THF oder Polyphenylenether. Selbstverständlich kann es sich auch um Copolymere mit mehreren verschiedenen Monomeren handeln, wie beispielsweise Copolymere welche neben Ethylenoxideinheiten weitere Alkylenoxideinheiten, insbesondere Propylenoxideinheiten und/oder Butylenoxideinheiten umfassen. Polyether können neben den Ethereinheiten auch noch andere Einheiten, insbesondere Polyestereinheiten umfassen. Bevorzugt handelt es sich um Polyethylenoxid oder um Copolymere, welche mindestens 50 mol % Ethylenoxideinheiten umfassen.

Weiterhin kann es sich um Polyether handeln, bei denen eine Etherfunktion seitenständig angebracht ist, insbesondere Polyvinylether bzw. Copolymere, welche Vinylethereinheiten umfassen. Bevorzugt sind Polyvinylether mit Ethergruppen –OR¹, wobei R¹ für eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe, insbesondere eine Methyl-, Ethyl-, 1-Propyl-, 2-Propyl oder 1-Butylgruppe handelt. Weiterhin kann es sich bei den Ethergruppen auch um Polyethergruppen der allgemeinen Formel –[OR²]nOR₃ handeln, wobei R² für eine Alkylengruppen, insbesondere eine C₂- bis C₄-Alkylengruppe und besonders bevorzugt eine Ethylengruppe steht, R³ für H oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe und n für eine natürlich Zahl von 1 bis 50 und bevorzugt 1 bis 10. Bevorzugte Gruppen weisen als R² zumindest 50 %, bevorzugt mindestens 70% und besonders bevorzugt mindestens 80% Ethylengruppen bezogen auf die Gesamtanzahl aller Gruppen R² im Rest auf.

Bei Polyvinylalkoholen bzw. Polyvinylalkoholderivaten kann es sich insbesondere um teilhydrolysierte Polyvinylester, insbesondere teilhydrolysierte Polyvinylacetate oder propionate handeln. Polyvinyl(alkohol / acetat)-Copolymere mit verschiedenen Hydrolysegraden sind kommerziell erhältlich.

10

15

20

25

30

35

40

Weiterhin können Derivate von Polyvinylalkohol oder Copolymere mit anderen Monomeren eingesetzt werden. Zu nennen sind hier insbesondere Polyvinylacetale wie Polyvinylformal sowie insbesondere Polyvivylbutyral, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere sowie Polyvinylalkohol-Polyethylenoxid-Propfcopolymere.

Bei Polyestern kann es sich um übliches PET mit einem Schmelzpunkt von 255 bis 265°C handeln. Besonders vorteilhaft kann modifiziertes PET eingesetzt werden, welches zusätzliche Weichsegmente aufweist und dementsprechend einen niedrigeren Kristallisationsgrad und/oder Schmelzpunkt aufweist. Besonders vorteilhaft können zur Ausführung der Erfindung Polyester eingesetzt werden, welche einen Schmelzpunkt von 50 bis 250°C, bevorzugt 60 bis 200°C aufweisen.

Derartige Polyester können erhalten werden, indem man zur Synthese einen Teil der Terephthalsäureeinheiten gegen aliphatische Dicarbonsäureeinheiten, insbesondere gegen Adipinsäureeinheiten ersetzt. Beispielsweise kann man ein Gemisch aus Terephtalsäure und Adipinsäure im Molverhältnis von 4:1 bis 1:20 einsetzen. Zusätzlich oder anstelle dieser Substitution können auch die Ethylenglykoleinheiten durch längerkettige Diole, insbesondere C₃- bis C₆-Alkandiole, wie beispielsweise 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol ersetzt werden.

Bei Polyamiden kann es sich um insbesondere um übliches PA 6 oder PA 66 handeln.

Bevorzugte Polyurethane umfassen insbesondere lineare Polyurethane aus difuktionellen Isocyanat-Funktionen und difunktionellen OH-Komponenten. Ein leichter Verzwei-

gungsgrad ist unkritisch, aber die Produkte sollten nicht vernetzt sein. Bevorzugt können thermoplastische Polyurethane (TPU) eingesetzt werden. TPU's sind dem Fachmann prinzipiell bekannt und umfassen Hart- und Weichsegemente. Sie können durch Umsetzung einer Mischung aus oligomeren oder polymeren Polyester- und/oder Polyetherpolyolen, difunktionellen Diisocyanaten, bevorzugt MDI und kurzkettigen Diolen, wie beispielsweise Butandiol erhalten werden. Zur Synthese können auch als zusätzliche Monomere Amine eingesetzt werden. Die erhaltenen Polymere weisen dann zusätzlich Harnstoffgruppen auf.

Bevorzugte Polyharnstoffe lassen sich erhalten, indem man wir bei den Polyurethanen beschrieben vorgeht und die difunktionellen OH-Komponenten durch Diamine ersetzt. Selbstverständlich können die OH-Komponenten auch nur teilweise ersetzt werden. Hierdurch entstehen Polymere, welche sowohl Urethan- wie Harnstoffgruppen umfassen.

Bei den eingesetzten Polycarbonaten kann es sich um übliche Polycarbonate auf Basis von Bisphenol A handeln. Zur Verarbeitung in der Schmelze insbesondere geeignet sind Produkte mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw von ca. 20000 bis 35000 g/mol. Zur besseren Verarbeitbarkeit in der Schmelze können von besonderem Vorteil modifizierte Polycarbonate eingesetzt werden. Hierzu kann man beispielsweise in prinzipiell bekannter Art und Weise einen kleinen Teil der Bisphenol A-Einheiten durch trifunktionelle Phenole ersetzen. Auf diese Art und Weise werden Verzweigungen erhalten, welche die Viskosität der Schmelze vorteilhaft herabsetzen. Weiterhin kann Bisphenol A auch durch andere Diol-Komponenten, insbesondere Polyesterdiole und/oder Polyetherdiole oder auch Sioxanblöcke ersetzt werden.

25

30

35

40

5

10

Geeignete Poly(meth)acrylate umfassen insbesondere solche mit Estergruppen $-C(O)OR^4$, wobei R^4 für eine C_1 - bis C_8 -Alkylgruppe, bevorzugt eine C_1 - bis C_6 -Alkylgruppe und besonders bevorzugt eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe handelt. Beispiele umfassen Methyl-, Ethyl-, 1-Propyl-, 2-Propyl, 1-Butyl- oder 2-Ethylhexylgruppen. Besonders bevorzugt können Polymethylmethacrylat, Polyethyl(meth)acrylat oder Poly-n-butyl(meth)acrylat eingesetzt werden.

Bei den Estergruppen kann es sich weiterhin bevorzugt um solche handeln, welche noch mindestens eine OH-Gruppe als zusätzlichen Substituenten aufweisen, insbesondere solche, bei denen R⁴ für eine Gruppe der allgemeinen Formel –CH₂-R⁵OH steht, wobei es sich bei R⁵ um einen geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 7 C-Atomen handelt. Bevorzugt handelt es sich um mindestens einen Rest ausgewählt aus der Gruppe von –CH₂-CH₂-OH, –CH₂-CH₂-OH, –CH₂-CH₂-OH, –CH₂-CH₂-OH, –CH₂-CH₂-OH oder –CH₂-CH₂-OH.

Weiterhin kann es sich bei R⁴ auch um eine Polyethergruppe der allgemeinen Formel – [OR²]_nOR₃ handeln, wobei R², R³ und n wie oben definiert sind.

Weiterhin können auch Poly(meth)acrylsäuren eingesetzt werden bzw. Polyacrylate, welche neben Acrylateinheiten auch (Meth)acrylsäureeinheiten umfassen. 5

Bei geeigneten Polyaminen kann es sich beispielweise um Polyvinylverbinungen handeln, welche über N-haltige Substituenten verfügen. Beispiele umfassen Homo- oder Copolymere, welche als Baueinheiten Vinylamin, Vinylimidazol oder Vinylpyrrolidoneinheiten umfassen. Weiterhin kann es sich um Polymere handeln, bei denen die Hauptkette N-Atome umfasst, wie beispielsweise Polyethylenimin oder Polypropylenimin. Polyethylenimin oder Polypropylenimine können auch modifiziert werden, beispielsweise durch Carboxylierung.

15 Geeignete Cellulosederivate umfassen beispielsweise Cellulosediacetate und Cellulosetriacetate.

Die polaren Polymere (B1) können geradkettig oder verzweigt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei den polaren Polymeren (B1) um Dendrimere oder hyperverzweigte Polymere, bevorzugt hyperverzweigte Polymere handeln.

Dendrimere und hyperverzweigte Polymere sind Bezeichnungen für Polymere, die sich durch eine stark verzweigte Struktur und eine hohe Funktionalität auszeichnen. Zwischen Dendrimeren und hyperverzweigten Polymeren bestehen aber dennoch deutliche Unterschiede im Aufbau. Nähere Einzelheiten zum Aufbau hyperverweigter bzw. dendrimerer Polymere sind beispielsweise in WO 2006/084816, Seite 3, Zeile 9 bis Seite 6, Zeile 34 offenbart.

30 Geeignete hyperverzweigte Polymere können insbesondere Carbonylgruppen >C=O, Ethergruppen -O-, Hydroxygruppen -OH, Carboxylgruppen -COOH, Estergruppen -C(O)O-, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Amidgruppen –C(O)-NH-, Harnstoffgruppen –NH-C(O)-NH- oder Urethangruppen -O-C(O)-NH- umfassen. Beispielsweise kann es sich um hyperverzweigte Polyuretha-35 ne oder um hyperverzweigte Polyester handeln.

Polymere (B2)

10

20

25

Die Polymere (B2) sind aus mindestens 50 Gew. % vinylaromatischen Monomeren, 40 bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomere, aufgebaut. Bevorzugt handelt es sich um Polymere, welche mindestens 60 Gew. % und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew. % vinylaromatische Monomere umfassen. Selbstverständlich kann es sich

10

auch um Polymere handeln, welche ausschließlich vinylaromatische Monomere umfassen.

Bei den vinylaromatischen Monomeren kann es sich beispielsweise um Styrol, α -Methylstyrol oder alkylsubstituierte Styrole wie beispielsweise 2-Vinyltoluol oder 4-Vinyltoluol handeln. Die vinylaromatischen Monomere können auch funktionelle Gruppen, insbesondere O- und/oder N-Atome umfassende funktionelle Gruppen umfassen. Beispiele umfassen 4-Hydroxystyrol oder 4-Vinylpyridin. Bevorzugt handelt es sich um Styrol oder α -Methylstyrol und besonders bevorzugt um Styrol.

10

Bei Comonomeren kann es sich beispielsweise um O- und/oder N-Atome umfassende monoethylenisch ungesättigte Monomere handeln. Beispiele umfassen insbesondere Alkyl(meth)acrylate oder (Meth)acrylsäure. Weiterhin kann es sich um konjugierte Diene, wie beispielsweise Butadien oder Isopren handeln.

15

25

Zur Ausführung der Erfindung kann bevorzugt auch Polystyrol als Polymer (B2) eingesetzt werden.

Zur Ausführung der Erfindung können nur Polymere (B1), nur Polymere (B2) oder auch Gemische der Polymere (B1) und (B2) eingesetzt werden. Bevorzugt werden nur polaren Polymere (B1) eingesetzt.

Erfindungsgemäß umfasst die ungefärbte Faser 0,9 bis 19,9 Gew. % mindestens eines thermoplastisch verarbeitbaren Polymers (B), bezogen auf die Summe aller Bestandteile der ungefärbten Faser. Bevorzugt beträgt die Menge der Polymere (B) 2 bis 12 Gew. %, besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew. % und beispielsweise 4 bis 8 Gew. %.

Blockcopolymer (C)

das Polypropylen (A).

- 30 Erfindungsgemäß umfasst die ungefärbte Faser weiterhin 0,1 bis 10 Gew. % mindestens eines Blockcopolymers (C), welches mindestens einen unpolaren Block (Ca) mit einer zahlenmittleren molaren Masse Mn von mindestens 200 g/mol und mindestens einen polaren Block (Cb) mit einer zahlenmittleren molaren Masse Mn von mindestens 500 g/mol umfasst. Die Blöcke (Ca) und (Cb) sind mittels geeigneter verknüpfender Gruppen miteinander verbunden. Das Blockcopolymer (C) führt zu einer verbesserten Einarbeitung und gleichmäßigeren Verteilung der thermoplastischen Polymere (B) in
- In der Regel weisen die unpolaren Blöcke (Ca) eine zahlenmittlere molare Masse M_n
 40 von 500 bis 10000 g/mol, bevorzugt 500 bis 8000 g/mol, besonders bevorzugt
 750 bis 6000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 1000 bis 5000 g/mol auf.

In der Regel weisen die polaren Blöcke (Cb) jeweils eine zahlenmittlere molare Masse M_n von 500 bis 20000 g/mol auf. Bevorzugt beträgt M_n 1000 bis 18000 g/mol, besonders bevorzugt 1500 bis 15000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 2500 bis 8000 g/mol.

5

10

Bei den unpolaren Blöcken (Ca) handelt es sich bevorzugt um Blöcke aus Kohlenwasserstoffmonomeren. Zu nennen sind hier insbesondere Blöcke, welche als Monomere ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, höhere Olefine, Styrol oder α-Methylstyrol umfassen. Weiterhin kann es sich auch um Diene wie beispielsweise Butadien oder Isopren handeln. Es kann sich jeweils um homopolymere Blöcke oder um copolymere Blöcke handeln. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um Blöcke aus Ethylen, Propylen oder Isobuteneinheiten.

Es kann sich bei den unpolaren Blöcken (Ca) auch um modifizierte Polykohlenwasserstoffe handeln, solange dadurch der unpolare Charakter der Blöcke nicht verändert wird. Beispiele umfassen Polyolefine welche geringe Mengen von nicht mehr als 5 Gew. % an sauren Monomeren enthalten oder um maleiniertes Polypropylen oder Polybutadien. Weiterhin können die unpolaren Blöcke auch Silan- oder Siloxaneinheiten umfassen.

Die Auswahl der polaren Blöcke (Cb) ist nicht beschränkt. Zur Ausführung der vorliegenden Erfindung bevorzugte Blöcke aus polaren Monomeren umfassen neben den C- und H-Atomen zumindest O- und/oder N-Atome in einem ausreichenden Maße, um dem Block (Cb) polare Eigenschaften zu verleihen. Das Verhältnis der Anzahl von Sauerstoff- und/oder Stickstoffatomen im polaren Block des Polymers zu der Anzahl der Kohlenstoffatome im polaren Block ($Y_O + Y_N$) / Y_C beträgt im Regelfalle 1 bis 6, bevorzugt 1,25 bis 5, besonders bevorzugt 1,5 bis 4 und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 3.

30

35

40

25

Die O- und/oder N-Atome können Bestandteil der Hauptkette der polaren Blöcke sein oder seitenständig angeordnet sein. Sie können beispielsweise als Carbonylgruppen >C=O, Ethergruppen –O-, Hydroxygruppen –OH, Carboxylgruppen –COOH, Estergruppen –C(O)O-, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Amidgruppen – C(O)-NH-, Harnstoffgruppen –NH-C(O)-NH- oder Urethangruppen –O-C(O)-NH- in das Polymer eingebaut sein. Weiterhin kann es sich um O- und/oder N-Atome umfassende Gruppen handeln, welche noch andere Heteroatome umfassen. Beispiele umfassen – SO₃H, -PO₃H₂ oder –OP(OH)₃-Gruppen. Bei den polaren Blöcken kann es sich beispielsweise um Polyether-, Polyester-, Polyurethan- oder Polyharnstoffblöcke mit entsprechendem Verhältnis von O- und/oder N-Atomen zu den C-Atomen handeln. Die polaren Blöcke (Cb) können geradkettig oder verzweigt sein. Sie können auch stark verzweigt sein. Beispielsweise kann es sich auch um dendrimere oder hyperver-

zweigte Blöcke mit entsprechenden polaren Gruppen handeln. Bei dem polaren Block kann es sich beispielsweise um einen stark verzweigten Polyethyleniminblock handeln. Die Blöcke Ca und/oder Cb können terminal angeordnet sein, d.h. nur mit einem anderen Block verbunden sein, oder sie können aber mit zwei oder mehreren anderen Blöcken verbunden sein. Die Blöcke Ca und Cb können beispielsweise linear miteinander in alternierender Anordnung miteinander verknüpft sein. Prinzipiell kann eine beliebige Anzahl von Blöcken verwendet werden. Im Regelfall handelt sind aber nicht mehr als jeweils 8 Blöcke A bzw. B vorhanden. Hieraus resultiert im einfachsten Falle ein Zweiblockcopolymer der allgemeinen Formel Ca-Cb. Weiterhin kann es sich um Dreiblockcopolymere der allgemeinen Formel Ca-Cb-Ca oder Cb-Ca-Cb handeln. Es können selbstverständlich auch mehrere Blöcke aufeinander folgen, beispielsweise Ca-Cb-Ca-Cb. Sofern sternförmige Blöcke Ca oder Cb eingesetzt werden, können auch sternförmige Blockcopolymere synthetisiert werden.

15 Aufbau bevorzugter unpolarer Blöcke (Ca)

5

10

20

35

40

Bei den unpolaren Blöcken (Ca) handelt es sich bevorzugt um im Wesentlichen Monoolefineinheiten umfassende Blöcke handeln. Bevorzugt handelt es sich um Blöcke, welche im Wesentlichen Propylen- und/oder Isobuteneinheiten umfassen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die unpolaren Blöcke (Ca) im Wesentlichen aus Isobuteneinheiten aufgebaut. Diese können in prinzipiell bekannter Art und Weise zu Polyisobuten polymerisiert werden.

Die Polyisobutenblöcke werden mittels geeigneter Reagenzien an den Kettenenden funktionalisiert. Die funktionalisierten Kettenenden werden dabei so gewählt, dass sie mit geeigneten polaren Monomeren reagieren können oder aber alternativ mit vorsynthetisierten polaren Blöcken, welche an den Kettenenden komplementäre funktionelle Gruppen aufweisen. Hierdurch lassen sich, quasi im Baukastenprinzip, aus einer begrenzten Anzahl verschiedener Polyisobutenblöcke sowie einer begrenzten Anzahl verschiedener polarer Blöcken zielgerichtet eine große Anzahl verschiedener Blockcopolymere synthetisieren. Bei den Polyisobutenblöcken kann vor allem die Länge des Blocks variiert werden. Die polaren Blöcke können jeweils passend zu den jeweiligen polaren Polymeren ausgewählt werden.

In den unpolaren Blöcken (Ca) können neben den Isobuteneinheiten andere Comonomere zur Feinsteuerung der Eigenschaften eingesetzt werden. Zu nennen als Comonomere sind neben 1-Buten und cis- bzw. trans-2-Buten insbesondere Isoolefine mit 5 bis 10 C-Atomen wie beispielsweise 2-Methyl-1-buten oder Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol. Der Anteil derartiger Comonomerer sollte aber Regelfalle 20 Gew. % bezogen auf die Menge aller Bausteine des Blocks nicht übersteigen. Die Blöcke können neben den Isobuteneinheiten bzw. Comonomereinheiten auch noch die zum Start der

Polymerisation verwendeten Initiator- bzw. Startermoleküle, Fragmente davon sowie die bereits genannten funktionellen Gruppen umfassen. Zur Synthese sollte im Regelfalle reaktives Polyisobuten eingesetzt werden. Unter reaktivem Polyisobuten versteht der Fachmann Polyisobuten, welches einen sehr hohen Anteil von terminalen α -Olefin-

Endgruppen aufweist. Die Herstellung reaktiver Polyisobutene ist bekannt und beispielsweise detailliert in WO 04/9654, Seiten 4 bis 8, oder in WO 04/35635, Seiten 6 bis 10 beschrieben. Die reaktiven Polyisobutene können linear, verzweigt oder sternförmig sein. Sie können je nach Herstellung nur an einem Kettenende oder auch an zwei oder mehreren Kettenenden α -Olefin-Gruppen aufweisen.

10

15

Funktionalisierte Polyisobutene können ausgehend von reaktiven Polyisobutenen hergestellt werden, indem man diese in ein- oder mehrstufigen, dem Fachmann prinzipiell bekannten Reaktionen mit funktionellen Gruppen versieht. Je nach Art des eingesetzten reaktiven Polyisobutens entstehen dabei funktionalisierte Polyisobutene, welche nur an einem Kettenende oder auch an zwei oder mehreren Kettenenden funktionelle Gruppen aufweisen.

Bevorzugte Ausführungsformen der Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten umfassen:

20

- Umsetzung mit aromatischen Hydroxyverbindungen in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt von mit Polyisobutenen alkylierten aromatischen Hydroxyverbindungen,
- 25 ii) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einer Peroxy-Verbindung unter Erhalt eines epoxidierten Polyisobutens,
- iii) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einem Alken, das eine mit elektronenziehenden Gruppen substituierte Doppelbindung aufweist (Enophil), in einer En-30 Reaktion,
 - iv) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unter Erhalt eines hydroformylierten Polyisobutens,

- v) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einem Phosphorhalogenid oder einem Phosphoroxychlorid unter Erhalt eines mit Phosphonsäuregruppen funktionalisiertem Polyisobutens,
- 40 vi) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einem Boran und anschließender oxidativer Spaltung unter Erhalt eines hydroxylierten Polyisobutens,

- vii) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einer SO₃-Quelle, bevorzugt Acetylsulfat oder Oleum unter Erhalt eines Polyisobutens mit terminalen Sulfonsäuregruppen,
- 5 viii) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit Stickoxiden und anschließende Hydrierung unter Erhalt eines Polyisobutens mit terminalen Aminogruppen.

Hinsichtlich aller Details zur Durchführung der genannten Reaktionen verweisen wir auf die Ausführungen in WO 04/35635, Seiten 11 bis 27.

10

15

20

25

30

Zur Ausführung der Erfindung kann die Ausführungsform iii) bevorzugt eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird als Enophil hierbei Maleinsäureanhydrid zur Umsetzung mit dem reaktiven Isobuten eingesetzt. Dabei werden mit Bernsteinsäureanhydridgruppen (Succinanhydridgruppen) funktionalisierte Polyisobutene (Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, PIBSA) erhalten.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei den unpolaren Blöcken (Ca) um linare oder verzeigte, bevorzugt lineare aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 15 C-Atomen handeln. Beispielsweise kann es sich um Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl- oder Eicosanylreste handeln.

Zur Synthese der Blockcopolymere werden Ausgangsverbindungen eingesetzt, welche in denen der genannte aliphatische Kohlenwasserstoffrest mit einer funktionellen Gruppe verbunden ist. Die funktionalisierten Kettenenden werden dabei so gewählt, dass sie mit geeigneten polaren Monomeren reagieren können oder aber alternativ mit vorsynthetisierten polaren Blöcken, welche an den Kettenenden komplementäre funktionelle Gruppen aufweisen. Beispiele für Ausgangsverbindungen umfassen Carbonsäuren, wie beispielsweise Stearinsäure, welche beispielsweise mit Hydroxyl- oder Amingruppen aufweisenden polaren Blöcken (Cb) unter Bildung von Ester- bzw. Amidgruppen gebildet werden können.

Aufbau bevorzugter polarer Blöcke (Cb)

- Der bevorzugte Aufbau der polaren Blöcke, das bevorzugte Verhältnis der Anzahl von Sauerstoff- und/oder Stickstoffatomen im Block zu der Anzahl der Kohlenstoffatome sowie Beispiele entsprechender Gruppen, die in den Blöcken vorhanden sein können, wurden bereits eingangs erwähnt.
- 40 Besonders bevorzugte polare Blöcke (Cb) zur Ausführung der Erfindung können im Wesentlichen aus Oxyalkyleneinheiten aufgebaut werden. Hierdurch entstehen Polyetherblöcke. Bei Oxyalkyleneinheiten handelt es sich in prinzipiell bekannter Art und

Weise um Einheiten der allgemeinen Formel –R⁶-O-. Hierbei steht R⁶ für einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, der auch optional noch weitere Substituenten aufweisen kann. Ein polarer Block (Cb) kann selbstverständlich auch mehrere verschiedene Oxyalkyleneinheiten umfassen.

5

10

15

20

25

30

35

40

Im Regelfalle umfassen die polaren Blöcke als Hauptkomponenten Ethylenoxideinheiten –(CH₂)₂–O– und/oder Propylenoxideinheiten –CH₂-CH(CH₃)-O-. Alkylenoxideinheiten mit mehr als 3 C-Atomen können optional in geringen Mengen zur Feineinstellung der Eigenschaften eingesetzt werden. Bei den Blöcken kann es sich um statistische Copolymere, Gradienten-Copolymere, alternierende oder Blockcopolymere aus Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten handeln. Die Menge an höheren Alkylenoxideinheiten sollte 10 Gew. %, bevorzugt 5 Gew. % nicht überschreiten. Bevorzugt handelt es sich um Blöcke, die mindestens 50 Gew. % Ethylenoxideinheiten, bevorzugt 75 Gew. % und besonders bevorzugt mindestens 90 Gew. % Ethylenoxideinheiten umfassen. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um reine Polyoxyethylenblöcke.

Derartige Blöcke sind in prinzipiell bekannter Art und Weise erhältlich, beispielsweise durch Polymerisation von Alkylenoxiden und/oder cyclischer Ether mit mindestens 3 C-Atomen sowie optional weiterer Komponenten. Sie können weiterhin auch durch Polykondensation von Di- und oder Polyalkoholen, geeigneten Startern sowie optional weiteren monomeren Komponenten hergestellt werden. Verzweigte oder sternförmige Blöcke (Cb) sind erhältlich, indem man Startermoleküle mit mindestens 3 Armen einsetzt. Beispiele geeigneter Starter umfassen Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Ethylendiamin. Die Synthese von Polyalkylenoxiden ist dem Fachmann bekannt. Einzelheiten sind beispielsweise in "Polyoxyalkylenes" in Ullmann's Encyclopedia of

Bei den terminalen Gruppen so synthetisierter Blöcke handelt es sich um OH-Gruppen und/oder Ethergruppen –OR⁷, wobei R⁷ für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen steht.

Industrial Chemistry, 6th Edition, Electronic Release ausführlich dargestellt.

Weiterhin zur Ausführung der Erfindung besonders geeignete Blöcke umfassen im Wesentlichen Polyestereinheiten. Es kann sich hierbei um PET-Einheiten handeln, oder bevorzugt um Polyester, bei denen einen Teil der Terephthalsäureeinheiten gegen aliphatische Dicarbonsäureeinheiten, insbesondere gegen Adipinsäureeinheiten ersetzt sind. Die Endgruppen eines Polyesterblockes werden vom Fachmann je nach der Art der Funktionalisierung des unpolaren Blocks (Ca) bestimmt, beispielsweise über das Verhältnis der Reaktionspartner. Für den bevorzugten Fall von Bernsteinsäureanhydridgruppen (Variante iii)) werden Polyesterblöcke mit OH-Gruppen synthetisiert, für den Fall, dass das Polyisobuten selbst OH-Gruppen aufweist (Variante vi)), können COOH-terminierte Ester eingesetzt werden.

Weitere bevorzugte polare Blöcke umfassen Blöcke welche jeweils im Wesentlichen Carbonat-, Urethan-, Harnstoff- oder Amid-Einheiten umfassen. Die Synthese sollte bevorzugt jeweils so durchgeführt werden, dass die Produkte OH- und/oder NH₂-terminiert sind.

5

In einer weiterhin bevorzugten Variante der Erfindung können auch Blöcke eingesetzt werden, die sowohl Ethereinheiten als auch andere polare Einheiten, insbesondere Ester-, Carbonat-, Urethan-, Harnstoff- oder Amid-Einheiten umfassen. Derartige Einheiten können beispielsweise erhalten werden, indem man als Startermolekül zur Bildung von Oxyalkyleneinheiten umfassenden Blöcken ein Polyeesterdiol einsetzt. In einer umgekehrten Vorgehensweise kann man zur Synthese eines Polyesterdiols als Alkoholkomponente beispielsweise Di-, Tri- oder Oligoalkylenglykole einsetzen. In entsprechender Art und Weise können auch Carbonat-, Urethan-, Harnstoff- oder Amid-Einheiten umfassende Gruppen in entsprechende Blöcke eingebaut werden.

15

10

Die Synthese der Blockcopolymere (C) kann bevorzugt vorgenommen werden, indem man zunächst die polaren Blöcke (Cb) separat herstellt und in einer 2. Reaktionsstufe mit den funktionalisierten Polyisobutenen (Ca) unter Bildung von Blockcopolymeren umgesetzt.

20

Die Struktur der Blockcopolymere (C) kann durch Auswahl von Art und Menge der Ausgangsmaterialien für die Blöcke (Ca) und Cb) sowie der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Reihenfolge der Zugabe beeinflusst werden.

25

30

Die Blöcke (Ca) und/oder (Cb) können terminal angeordnet sein, d.h. nur mit einem anderen Block verbunden sein, oder sie können aber mit zwei oder mehreren anderen Blöcken verbunden sein. Die Blöcke (Ca) und (Cb) können beispielsweise linear miteinander in alternierender Anordnung miteinander verknüpft sein. Prinzipiell kann eine beliebige Anzahl von Blöcken verwendet werden. Im Regelfall handelt sind aber nicht mehr als jeweils 8 Blöcke (Ca) bzw. (Cb) vorhanden. Hieraus resultiert im einfachsten Falle ein Zweiblockcopolymer der allgemeinen Formel (Ca-Cb). Weiterhin kann es sich um Dreiblockcopolymere der allgemeinen Formel (Ca-Cb-Ca) oder (Cb-Ca-Cb) handeln. Es können selbstverständlich auch mehrere Blöcke aufeinander folgen, beispielsweise (Ca-Cb-Ca-Cb).

35

40

Weiterhin kann es sich um sternförmige und/oder verzweigte Blockcopolymere oder auch kammartige Blockcopolymere handeln, bei denen jeweils mehr als zwei Blöcke Ca) an einen Block (Cb) oder mehr als zwei Blöcke (Cb) an einen Block (Ca) gebunden sind. Beispielsweise kann es sich um Blockcopolymere der allgemeinen Formel (Ca)(Cb)_m oder (Cb)(Ca)_m handeln, wobei m für eine natürliche Zahl \geq 3 steht, bevorzugt 3 bis 6 und besonders bevorzugt 3 oder 4 steht. Selbstverständlich können in den

Armen bzw. Verzeigungen auch mehrere Blöcke (Ca) und (Cb) aufeinander folgen, beispielsweise Ca(Cb-Ca)_m oder Cb(CaCb)_m.

Die Synthesemöglichkeiten sind im Folgenden exemplarisch für OH-Gruppen und
Bernsteinsäureanhydridgruppen (als S bezeichnet) dargestellt, ohne dass die Erfindung damit auf die Verwendung derartiger funktioneller Gruppen beschränkt sein soll.

HO-[B]-OH Polare Blöcke, welche zwei OH-Gruppen aufweisen

[B]-OH Polare Blöcke, welche nur eine OH-Gruppe aufweisen.

[B]-(OH)_x Polare Blöcke mit x OH-Gruppen ($x \ge 3$)

[A]-S Polyisobuten mit einer terminalen funktionellen Gruppe S

S-[A]-S Polyisobuten mit zwei terminalen funktionellen Gruppen S

[A]- S_v Polyisobuten mit y Gruppen S ($y \ge 3$)

20

25

Die OH-Gruppen können in prinzipiell bekannter Art und Weise mit den Bernsteinsäureanhydridgruppen S unter Bildung von Estergruppen miteinander verknüpft werden.
Die Reaktion kann beispielsweise unter Erwärmen in Substanz vorgenommen werden.
Geeignet sind beispielsweise Reaktionstemperaturen von 80 bis 150°C.

Dreiblockcopolymere Ca-Cb-Ca ergeben sich auf einfache Art und Weise durch Umsetzung von einem Äquivalent HO-[B]-OH mit zwei Äquivalenten [A]-S. Dies ist im Folgenden beispielhaft mit vollständigen Formeln dargestellt. Als Beispiel dient die Umsetzung von PIBSA und Polyethylenglykol im Verhältnis 2:1.

Hierbei stehen n und m unabhängig voneinander für natürlich Zahlen. Sie werden vom Fachmann so gewählt, dass sich die eingangs definierten molaren Massen für die unpolaren bzw. die polaren Blöcke ergeben.

Sternförmige oder verzweigte Blockcopolymere $Cb(Ca)_x$ können durch Umsetzung von [B]-(OH) $_x$ mit $_x$ Äquivalenten [A]-S erhalten werden.

Für den Fachmann auf dem Gebiet der Polyisobutene ist klar, dass die erhaltenen Blockcopolymere je nach den Herstellbedingungen auch noch Reste von Ausgangsmaterialien aufweisen können. Außerdem kann es sich um Mischungen verschiedener Produkte handeln. Dreiblockcopolymere der Formel Ca-Cb-Ca können beispielsweise noch Zweiblockcopolymere Ca-Cb sowie funktionalisiertes und unfunktionalisiertes Polyisobuten enthalten. Vorteilhaft können diese Produkte ohne weitere Reinigung für die Anwendung eingesetzt werden. Selbstverständlich können die Produkte aber auch noch gereinigt werden. Dem Fachmann sind Reinigungsmethoden bekannt. In einer alternativen Syntheseroute für die Blockcopolymere kann die Synthese der Blöcke (Cb) auch vorgenommen werden, indem man funktionelle Gruppen aufweisende Polyisobutene (d.h. Blöcke (Ca)) mit entsprechenden Monomeren für polare Blöcke direkt umsetzt, beispielsweise mit Oxyalkyleneinheiten zur Bildung von Polyetherblöcken oder mit Dicarbonsäuren und Diolen zur Bildung von Polyesterblöcken.

Bevorzugte Blockcopolymere zur Ausführung dieser Erfindung sind Dreiblockcopolymere der allgemeinen Formel Ca-Cb-Ca, bzw. deren Mischung mit Zweiblockcopolymeren Ca-Cb sowie ggf. Nebenprodukten.

Besonders bevorzugt sind Zweiblockcopolymere Ca-Cb und/oder Dreiblockcopolymere Ca-Cb-Ca aus im Wesentlichen aus Isobuteneinheiten bestehenden unpolaren Blöcken (Ca) mit einer zahlenmittleren molaren Masse Mn von 500 bis 10000 g/mol und im Wesentlichen aus Oxyalkyleneinheiten bestehenden polaren Blöcken (Cb) mit einer zahlenmittleren molare Masse Mn von 1000 bis 20000 g/mol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Blockcopolymer (C) um eines, welches mindestens einen aliphatische Kohlenwasserstoffeinheiten umfassenden Block (Cc) mit einer zahlenmittleren molaren Masse Mn von mindestens 200 g/mol und mindestens einen vinylaromatische Kohlenwasserstoffeinheiten umfassenden Block (Cd) mit einer zahlenmittleren molaren Masse Mn von mindestens 500 g/mol umfasst.

Die aliphatischen Kohlenwasserstoffeinheiten umfassenden Blöcke (Cc) sind aus mindestens 75 Gew. % monoethylenisch ungesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen aufgebaut, bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomere, aufgebaut. Bevorzugt handelt es sich um Polymere, welche mindestens 85 Gew. % und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew. % monoethylenisch ungesättigte, aliphatischen Kohlenwasserstoffe umfassen. Selbstverständlich kann es sich auch um Blöcke handeln, welche ausschließlich monoethylenisch ungesättigte, aliphatischen Kohlenwasserstoffeinheiten umfassen.

40

35

Bevorzugte Monomere für die Blöcke (Cc) umfassen Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten oder höhere Olefine. Es kann sich jeweils um homopolymere Blöcke

oder um copolymere Blöcke handeln. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um Blöcke aus Ethylen, Propylen oder Isobuteneinheiten, besonders bevorzugt sind Blöcke, welche im Wesentlichen aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind. Hinsichtlich der Einzelheiten zum Aufbau von im Wesentlichen aus Polyisobuteneinheiten bestehenden Blöcken verweisen wir auf die obigen Ausführungen.

Als optional vorhandene Comonomere für die Blöcke (Cc) kommen Diene, wie beispielsweise Butadien oder Isopren in Frage. Weiterhin kommen monoethylenisch ungesättigte Monomere mit O- und/oder N-Atomen in Frage, wie beispielsweise (Meth)acrylate.

Die vinylaromatische Kohlenwasserstoffeinheiten umfassenden Blöcke (Cd) sind aus mindestens 75 Gew. % vinylaromatischen Monomeren, bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomere, aufgebaut. Bevorzugt handelt es sich um Polymere, welche mindestens 85 Gew. % und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew. % vinylaromatische Monomere umfassen. Selbstverständlich kann es sich auch um Blöcke handeln, welche ausschließlich vinylaromatische Monomere umfassen.

Bei den vinylaromatischen Monomeren kann es sich beispielsweise um Styrol,

α-Methylstyrol oder alkylsubstituierte Styrole wie beispielsweise 2-Vinyltoluol oder
4-Vinyltoluol handeln. Die vinylaromatischen Monomere können auch funktionelle
Gruppen, insbesondere O- und/oder N-Atome umfassende funktionelle Gruppen umfassen. Beispiele umfassen 4-Hydroxystyrol oder 4-Vinylpyridin. Bevorzugt handelt es sich um Styrol oder α-Methylstyrol und besonders bevorzugt um Styrol.

25

5

10

15

Bei Comonomeren kann es sich beispielsweise um O- und/oder N-Atome umfassende monoethylenisch ungesättigte Monomere handeln. Beispiele umfassen insbesondere Alkyl(meth)acrylate oder (Meth)acrylsäure. Weiterhin kann es sich um konjugierte Diene, wie beispielsweise Butadien oder Isopren handeln.

30

35

Die Synthese derartiger Blockcopolymere kann erfolgen, indem man zunächst den vinylaromatischen Block, insbesondere den Styrolblock, mittels anionischer Polymerisation herstellt und die Polymerisation mit einem geeigneten reaktiven Reagens abbricht, so dass ein eine terminale funktionelle Gruppe umfassendes Polystyrol entsteht. Die funktionelle Gruppe kann mit einem entsprechend funktionalisierten aliphatischen Block, beispielsweise mit einem funktionalisierten Polyisobuten –wie oben beschrieben- umgesetzt werden.

Erfindungsgemäß umfasst die ungefärbte Faser 0,1 bis 10 Gew. % mindestens eines Blockcopolymers (C), bezogen auf die Summe aller Bestandteile der ungefärbten Faser. Bevorzugt beträgt die Menge des Blockcopolymers 0,2 bis 6 Gew. %, besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gew. % und beispielsweise 0,75 bis 3 Gew. %.

Erfindungsgemäß beträgt das Gewichtsverhältnis des polaren Polymers und des Blockcopolymers in der ungefärbten Faser B/C 20 : 1 bis 1:1, bevorzugt 12 : 1 bis 2 : 1, besonders bevorzugt 10 : 1 bis 2 : 1 und ganz besonders bevorzugt 7 : 1 bis 3 : 1.

5

20

30

35

Die Art des Blockcopolymers kann an die Art des verwendeten polaren Polymers angepasst werden.

Bei Verwendung von Polycarbonaten als polares Polymer haben sich Blockcopolymere (C) aus im Wesentlichen aus Polyisobuteneinheiten bestehenden unpolaren Blöcken (Ca) und im Wesentlichen aus Ethylenoxideinheiten bestehenden polaren Blöcken (Cb) bewährt.

Bei Verwendung von Polyacrylaten als polares Polymer haben sich Blockcopolymere (C) aus im Wesentlichen aus Polyisobuteneinheiten bestehenden unpolaren Blöcken (Ca) und im Wesentlichen aus Polymethylmethacrylat bestehenden polaren Blöcken (Cb) bewährt.

Die Kombination von Polyestern und/oder Polyamiden als thermoplastisch verarbeitbare Polymere (B) mit einem Blockcopolymer (C) aus mindestens einem unpolaren Block (Ca), welcher im Wesentlichen aus Isobuteneinheiten aufgebaut ist, sowie mindestens einem polaren Block (Cb), welcher im Wesentlichen aus Oxyalkyleneinheiten aufgebaut ist, gehören nicht zum Umfange dieser Erfindung.

25 Weitere Komponenten

Die ungefärbten Fasern können neben den Komponenten (A), (B) und (C) optional auch noch geringe Mengen davon verschiedener Polymere (D) enthalten. Derartige Zusätze weiterer Polymere (D) können zur Feinsteuerung der Eigenschaften der Fasern verwendet werden. Beispielsweise kann es sich um Homopolymere oder Copolymere handeln, welche Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, Styrol oder α-Methylstyrol als Monomere umfassen. Bevorzugt handelt es sich um Polyolefine, welche C₂- bis C₄-Olefine als Hauptbestand-teil umfassen. Zu nennen sind hier insbesondere Polyethylen bzw. Polyethylencopolymere oder auch Polypropylen bzw. Polypropylencopolymere, welches nicht der Definition von Komponente (A) entspricht. Weiterhin kann es sich bei weiteren Polymeren (D) auch um O- und/oder N-Atome aufweisende Polymere handeln, welche nicht der obigen Definition der Komponente (B) entsprechen. Der Fachmann trifft je nach den gewünschten Eigenschaften der Faser eine geeignete Auswahl.

40

Die ungefärbten Fasern können darüber hinaus optional auch noch weitere typische Zusatzstoffe und Hilfsmittel (E) umfassen. Beispiele für (E) umfassen Antistatika, Stabi-

lisatoren, UV-Absorber oder auch geringe Mengen von Füllstoffen. Derartige Zusatzstoffe sind dem Fachmann bekannt. Einzelheiten hierzu sind beispielsweise in "Polyolefine" in Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6th Edition, 2000, Electronic Release dargestellt.

21

5

Die Menge weiterer Polymere (D) und/oder von Zusatzstoffen und Hilfsmitteln (E) beträgt –sofern überhaupt vorhanden- maximal 19 Gew. % bezüglich der Menge aller Komponenten der Faser und sollte im Regelfalle 15 Gew. %, bevorzugt 10 Gew. % und besonders bevorzugt 5 Gew. % nicht überschreiten.

10

Verfahrensschritt (1)

In Verfahrensschritt (1) werden die Komponenten (A), (B) und (C) sowie optional weiteren Polymere (D) und/oder Zusatzstoffe und Hilfsmittel (E) zunächst durch Erwärmen bis zur Schmelzflüssigkeit mittels geeigneter Apparaturen intensiv miteinander vermischt. Beispielsweise können Kneter, Einschneckenextruder, Doppelschneckextruder oder andere Misch- bzw. Dispergieraggregate eingesetzt werden.

Das Blockcopolymer (C) bzw. das Gemisch verschiedener Blockcopolymere (C) kann den anderen Komponeten bevorzugt in Substanz zugegeben werden, es kann aber auch als wässrige, bzw. überwiegend wässrige Lösung oder Dispersion zugegeben werden.

Die Temperatur zum Vermischen wird vom Fachmann gewählt und richtet sich nach der Art der Komponenten (A), (B) und (C). Das Polypropylen und die weiteren Komponenten sollen einerseits in ausreichendem Maße erweichen, so dass Durchmischung möglich ist. Sie sollen andererseits nicht zu dünnflüssig werden, weil sonst kein ausreichender Scherenergieeintrag mehr erfolgen kann und unter Umständen auch thermischer Abbau zu befürchten ist. Im Regelfalle wird das Vermischen bei einer Produkttemperatur von 180 bis 240°C, bevorzugt 190 bis 220°C durchgeführt, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll. Die Temperatur des Heizmantels der verwendeten Mischaggregate liegt –wie dem Fachmann prinzipiell bekannt- im Regelfalle darüber.

- Nach dem Vermischen wird die Schmelze zu ungefärbten Fasern versponnen. Hierbei wird die aufgeschmolzene Masse in prinzipiell bekannter Art und Weise durch eine oder bevorzugt mehrere Düsen, z.B. eine entsprechende Lochplatte, gepresst, wobei entsprechende Filamente gebildet werden. Bewährt zum Verspinnen der erfindungsgemäß eingesetzten Mischungen hat sich eine Düsentemperatur von 220°C bis 260°C.
- Die Fasern bzw. Filamente sollten im Regelfalle einen Durchmesser von weniger als 25 μm, bevorzugt von 10 bis 15 μm haben.

22

Es ist auch möglich, ein Filament aus mehreren Polymeren mit definierter geometrischer Anordnung herzustellen, indem man zum Schmelzspinnen sowohl die erfindungsgemäß verwendete Polymermasse als auch eine andere Masse, z.B. PET einsetzt und in entsprechender Anordnung durch die Düsenplatte drückt.

5

10

25

30

35

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird zunächst ein Konzentrat aus den Komponenten (A), (B) und (C) sowie optional (D) und/oder (E) hergestellt. Hierbei können die bereits beschriebenen Techniken und Bedingungen zum Vermischen eingesetzt werden. Ein derartiges Konzentrat kann beispielsweise nur etwa 40 bis 60 Gew. % Polypropylen (A) umfassen und entsprechend 40 bis 60 Gew. % (B) und (C) sowie optional (D) und/oder (E). Es kann bevorzugt in Form eines Granulates hergestellt werden.

Das Konzentrat wird dann in einem zweiten Schritt mit weiterem Polypropylen sowie optional weiteren Komponenten (D) und/oder (E) wie oben beschrieben in der Schmelze zu ungefärbten Fäden verarbeitet. Die beiden Vorgänge können im gleichen Betrieb sowohl getrennt als auch inline oder auch in unterschiedlichen Betrieben durchgeführt werden. Beispielsweise kann das Konzentrat von einem Rohstofflieferanten hergestellt und vertrieben werden, während die Weiterverarbeitung bei einem Hersteller von textilen Materalien erfolgt.

Die polaren Polymere werden im Regelfalle in Form von diskreten, feinverteilten Tröpfchen in die Polypropylenphase eingebaut, ohne dass die Erfindung damit auf eine solche Struktur beschränkt sein soll. Im Zuge der Färbung werden die Farbstoffe bevorzugt von den Tröpfchen aufgenommen.

Die Größe der Tröpfchen kann beispielsweise durch die Intensität des Vermischens sowie durch das Verhältnis des thermoplastisch verarbeitbaren Polymers (B) und des Blockpolymers (C) beeinflusst werden. Je kleiner das Verhältnis, d.h. um so mehr Blockcopolymer (C) im Verhältnis zu (B) vorhanden ist, desto kleiner werden tendenziell die Tröpfchen von (B).

Eine durchschnittliche Tropfengröße von mehr als 500 nm sollte vermieden werden. Bevorzugt ist eine durchschnittliche Tröpfengröße von 80 bis 400 nm. Diese Größe wurde anhand eines Faserquerschnittes, d.h. eines Schnittes senkrecht zur Faserlängsachse, bestimmt.

Verfahrensschritt (2)

Die ungefärbten Fasern werden in Verfahrensschritt (2) zu ungefärbten textilen Materialien verarbeitet, welche gemäß Verfahrensschritt (1) hergestellte Polypropylenfasern sowie optional davon verschiedene Fasern umfassen.

Der Begriff "textile Materialien" soll alle Materialien in der gesamten Herstellungskette von Textilien umfassen. Er umfasst alle Arten von textilen Fertigwaren, wie beispielsweise Kleidung aller Art, Heimtextilien, wie Teppiche, Vorhänge, Decken oder Möbelstoffe oder technische Textilien für industrielle oder gewerbliche Zwecke oder Anwendungen im Haushalt, wie beispielsweise Lappen oder Wischtücher zum Reinigen oder Bespannungen für Regenschirme. Der Begriff umfasst weiterhin die Ausgangsmaterialien, d.h. Fasern für den textilen Einsatz wie Filamente oder Stapelfasern, sowie Halbfabrikate oder Zwischenprodukte wie beispielsweise Garne, Gewebe, Gestricke, Gewirke, Vliese oder Vliesstoffe. Verfahren zum Herstellen textiler Materialien sind dem Fachmann prinzipiell bekannt.

Die textilen Materialien können ausschließlich aus den erfindungsgemäß verwendeten Polypropylenzusammensetzungen hergestellt sein. Sie können aber selbstverständlich auch in Kombination mit anderen Materialien, wie beispielsweise Polyester-Materialien verwendet werden. Eine Kombination kann auf verschiedenen Fertigungsstufen vorgenommen werden. Beispielsweise kann man bereits auf der Stufe des Schmelzeverspinnens Filamente aus mehreren Polymeren mit definierter geometrischer Anordnung herstellen. Bei der Garnherstellung können Fasern aus anderen Polymeren mit eingearbeitet werden. Weiterhin können verschiedenartige Garne miteinander verarbeitet werden und schließlich können auch Gewebe, Gestricke oder dergleichen, welche die erfindungsgemäßen Polypropylenzusammensetzungen umfassen mit chemisch andersartigen Geweben miteinander verbunden werden.

25 Erfindungsgemäß bevorzugte textile Materialien umfassen insbesondere Textilien für Sport- und Freizeitbekleidung, Duschvorhänge, Bespannungen für Schirme, Teppiche oder Vliese.

Verfahrensschritt (3)

30

5

10

15

20

In Verfahrensschritt (3) werden die ungefärbten textilen Materialien eingefärbt, indem man sie mit einer Formulierung, welche mindestens Wasser und einen Farbstoff umfasst, behandelt. Eine wässrige Formulierung zum Einfärben von textilen Materialien wird vom Fachmann auch als "Flotte" bezeichnet.

35

40

Bevorzugt umfasst die Formulierung ausschließlich Wasser. Es können aber auch noch geringe Mengen von mit Wasser mischbaren, organischen Lösemitteln vorhanden sein. Beispiele derartiger organischer Lösemittel umfassen einwertige oder mehrwertige Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Glycerin. Weiterhin kann es sich auch um Etheralkohole handeln. Beispiele umfassen Monoalkylether von (Poly)ethylen- oder (Poly)propylenglykolen wie Ethylenglykolmonobutylether. Die Menge derartiger, von Wasser ver-

- schiedener Lösemittel sollte aber in der Regel 20 Gew. %, bevorzugt 10 Gew. % und besonders bevorzugt 5 Gew. % bezüglich der Summe aller Lösemittel der Formulierung bzw. Flotte nicht überschreiten.
- Als Farbstoffe in der Formulierung können prinzipiell alle bekannten Farbstoffe, wie beispielsweise kationische Farbstoffe, anionische Farbstoffe, Beizenfarbstoffe, Direktfarbstoffe, Dispersionsfarbstoffe, Entwicklungsfarbstoffe, Küpenfarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe, Reaktivfarbstoffe, Schwefelfarbstoffe, Säurefarbstoffe oder substantive Farbstoffen eingesetzt werden.
- Bevorzugt wird zur Ausführung der Erfindung ein Dispersionsfarbstoff, ein Gemisch verschiedener Dispersionsfarbstoffe oder ein Säurefarbstoff bzw. ein Gemisch verschiedener Säurefarbstoffe eingesetzt.

10

- Der Begriff "Dispersionsfarbstoff" ist dem Fachmann bekannt. Dispersionsfarbstoffe sind Farbstoffe mit einer niedrigen Wasserlöslichkeit, welche in disperser, kolloider Form zum Färben, insbesondere zum Färben von Fasern und textilen Materialien eingesetzt werden.
- Es können prinzipiell beliebige Dispersionsfarbstoffe zur Ausführung der Erfindung verwendet werden. Diese können verschiedene Chromophore oder Gemische der Chromophore aufweisen. Insbesondere kann es sich um Azofarbstoffe oder Anthrachinonfarbstoffe handeln. Weiterhin kann es sich um Chinophthalon-, Naphthalimid-, Napthochinon- oder Nitrofarbstoffe handeln. Beispiele von Dispersionsfarbstoffen umfassen C.I. Disperse Yellow 3, C.I. Disperse Yellow 5, C.I. Disperse Yellow 64,
- 25 C.I. Disperse Yellow 160, C.I. Disperse Yellow 211, C.I. Disperse Yellow 241,
 - C.I. Disperse Orange 29, C.I. Disperse Orange 44, C.I. Disperse Orange 56,
 - C.I. Disperse Red 60, C.I. Disperse Red 72, C.I. Disperse Red 82,
 - C.I. Disperse Red 388, C.I. Disperse Blue 79, C.I. Disperse Blue 165,
 - C.I. Disperse Blue 366, C.I. Disperse Blue 148, C.I. Disperse Violet 28 oder
- 30 C.I. Disperse Green 9. Die Nomenklatur von Farbstoffen ist dem Fachmann bekannt. Die vollständigen chemischen Formeln können einschlägigen Fachbüchern und/oder Datenbanken (beispielsweise "Colour Index") entnommen werden. Nähere Einzelheiten zu Dispersionsfarbstoffen und weitere Beispiele sind auch beispielsweise in "Industrial Dyes", Edt. Klaus Hunger, Wiley-VCH, Weinheim 2003, Seiten 134 bis 158 ausführlich dargestellt.
 - Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Dispersionsfarbstoffe eingesetzt werden. Auf diese Art und Weise können Mischfarben erhalten werden. Bevorzugt sind solche Dispersionsfarbstoffe, die gute Echtheiten aufweisen und bei denen eine Trichromie möglich ist.

Der Begriff "Säurefarbstoff" ist dem Fachmann bekannt. Diese weisen eine oder mehrere Säuregruppen, beispielsweise eine Sulfonsäuregruppe, oder ein Salz davon auf. Diese können verschiedene Chromophore oder Gemische der Chromophore aufweisen. Insbesondere kann es sich um Azofarbstoffe handeln. Beispiele von Säurefarbstoffen umfassen Monoazofarbstoffe wie C.I. Acid Yellow 17, C.I. Acid Blue 92,

- C.I. Acid Red 88, C.I. Acid Red 14 oder C.I. Acid Orange 67, Disazofarbstoffe wie
- C.I. Acid Yellow 42, C.I. Acid Blue 113 oder C.I. Acid Black 1, Trisazofarbstoffe wie
- C.I. Acid Black 210, C.I. Acid Black 234, Metallkomplexfarbstoffe wie

20

30

- C.I. Acid Yellow 99, C.I. Acid Yellow 151 oder C.I. Acid Blue 193 Beizfarbstoffe wie
- 10 C.I. Mordant Blue 13 oder C.I. Mordant Red 19 oder Säurefarbstoffe mit verschiedenen anderen Strukturen wie C.I. Acid Orange 3, C.I. Acid Blue 25 oder C.I. Acid Brown 349. Nähere Einzelheiten zu Säurefarbstoffen und weitere Beispiele sind auch beispielsweise in "Industrial Dyes", Edt. Klaus Hunger, Wiley-VCH, Weinheim 2003, Seiten 276 bis 295 ausführlich dargestellt. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Säurefarbstoffe eingesetzt werden.
 - Bevorzugte Dispersionsfarbstoffe umfassen Dianix® Flavine XF, Teratop® yellow HL-G, Serilen® golden Yellow 2R-LS, Serilen® brillant orange RGL 200%, Dianix® orange S-G200%, Serilen® scarlet 2BLs 150%, Dianix® deep Red SF, Dianix® blue S-2G, Serilen® dark blue H-BGL200%, Panocron Black AMB, Ultraphor® TX 1570 und Ultraphor® TX 1571.

Die Menge der Farbstoffe in der Formulierung wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Anwendungszweck festgelegt.

Die Formulierung kann über Lösemittel und Farbstoffe hinaus noch weitere Hilfsmittel umfassen. Beispiele umfassen typische Textilhilfsmittel wie Dispergier- und Egalisiermittel, Säuren, Basen, Puffersysteme, Tenside, Komplexbildner, Entschäumer oder Stabilisatoren gegen UV-Degradation. Bevorzugt können UV-Absorber, HALS-Produkte oder Antioxidantie als Hilfsmittel eingesetzt werden.

Bevorzugt wird zum Färben eine neutrale oder saure Formulierung eingesetzt, beispielsweise mit einem pH-Wert von 2 bis 7, bevorzugt 4 bis 6.

Das Behandeln der textilen Materialien mit der wässrigen Farbstoffformulierung kann mittels üblicher Färbeverfahren vorgenommen werden, beispielsweise durch Eintauchen in die Formulierung, das Aufsprühen der Formulierung oder das Auftragen der Formulierung mittels geeigneter Apparaturen. Es kann sich um kontinuierliche oder diskontinuierlich Verfahren handeln. Färbeapparaturen sind dem Fachmann bekannt. Die Färbung kann beispielsweise diskontinuierlich mit Haspelkufen, Garnfärbeapparaturen, Stückbaumfärbeapparaturen oder Jets erfolgen oder kontinuierlich durch Klotz-, Pflatsch-, Sprüh- oder Schaumauftragsverfahren mit geeigneten Trocken- und/oder Fixiereinrichtungen.

WO 2008/065133 PCT/EP2007/062924 26

Das Gewichtsverhältnis von textilen Materialien zu der Farbstoffformulierung (auch als "Flottenverhältnis" bezeichnet) sowie insbesondere dem Farbstoff selbst wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Anwendungszweck festgelegt. Bewährt hat sich im Regelfalle ein Gewichtsverhältnis von textilen Materialin / Farbstoffformulierung von 1:5 bis 1:50, bevorzugt 1:10 bis 1:50, sowie eine Farbstoffmenge in der Formulierung von ca. 0,5 bis 5 Gew. %, bevorzugt 1 bis 4 Gew. % bezogen auf das textile Material, ohne dass die Erfindung auf diesen Bereich festgelegt sein soll.

Erfindungsgemäß werden die textilen Materialien während und/oder nach der Behand10 lung mit der Farbstoffformulierung auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g der Polypropylenfasern aber unterhalb von deren Schmelztemperatur
erwärmt. Dies kann bevorzugt so erfolgen, dass man die gesamte Formulierung auf die
betreffende Temperatur erhitzt und die textilen Materialien in die Formulierung eintaucht. Die Glasübergangstemperatur T_g der Polypropylenfasern hängt von der Art der
verwendeten Polymerzusammensetzung ab und kann nach dem Fachmann bekannten
Verfahren gemessen werden.

Man kann aber auch die textilen Materialien mit der Formulierung bei einer Temperatur unterhalb von T_g behandeln, ggf. trocknen und anschließend die behandelten textilen Materialien auf eine Temperatur oberhalb von T_g erwärmen. Selbstverständlich sind auch Kombinationen beider Vorgehensweisen möglich.

Die Temperatur bei der Behandlung richtet sich naturgemäß nach der Art der eingesetzten Polypropylenzusammensetzung und des verwendeten Farbstoffes. Bewährt haben sich Temperaturen von 95 bis 140°C, bevorzugt 97 bis 105°C.

Die Dauer der Behandlung wird vom Fachmann je nach der Art der Polymerzusammensetzung, der Formulierung sowie der Färbebedingungen bestimmt. Es ist auch möglich, die Temperatur in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer zu verändern. Beispielsweise kann zunächst bei einer niedrigeren Temperatur begonnen werden, z.B. bei 70 bis 100°C und die Temperatur danach langsam auf 120 bis 140°C gesteigert werden. Bewährt hat sich eine Aufheizphase von 10 bis 90 min, bevorzugt 20 bis 60 min und eine nachfolgende Hochtemperaturphase von 10 bis 90 min, bevorzugt 20 bis 60 min min.

35

20

25

30

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat sich eine Behandlung mit Wasserdampf bewährt. Hierbei handelt es sich bevorzugt um eine Kurzzeitbehandlung, beispielsweise von ca. 0,5 bis 5 min mit Wasserdampf oder mit überhitztem Wasserdampf.

40

An das Färben kann sich eine übliche Nachbehandlung, beispielsweise mit Waschmitteln oder oxidativ bzw. reduktiv wirkenden Nachreinigungsmitteln oder Echtheitsver-

WO 2008/065133 PCT/EP2007/062924 27

besserern anschließen. Derartige Nachbehandlungen sind dem Fachmann prinzipiell bekannt.

Der Farbstoff zieht im Zuge der Temperaturbehandlung unter Bildung von gefärbten textilen Materialien in die Fasern der textilen Materialien ein. Hierbei wird der Farbstoff bevorzugt in die Tröpfchen aus polaren Polymeren aufgenommen.

Die Farbintensität, Brillianz und Echtheit lässt sich hierbei insbesondere mit einer Behandlung mit Wasserdampf steigern. Eine derartige Behandlung mit Wasserdampf hat den Vorteil, dass auf eine zusätzliche Nachbehandlung mit Egalisiermittel verzichtet werden kann oder zumindest dessen Menge deutlich verringert werden kann.

10

15

25

30

35

In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung können die ungefärbten textilen Materialien auch bedruckt werden. Zum Drucken eignen sich naturgemäß nur solche textilen Materialien, welche eine ausreichende Fläche aufweisen. Beispielsweise können Vliese, Gewebe, Gestricke oder Gewirke bedruckt werden. Bevorzugt werden zum Bedrucken Gewebe eingesetzt.

Verfahren zum Bedrucken textiler Substrate sind dem Fachmann prinzipiell bekannt.

20 Das Bedrucken kann beispielsweise mittels Siebdrucktechnik oder Inkjet-Technik vorgenommen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das Bedrucken mittels Siebdrucktechnik vorgenommen werden. Hierzu können in prinzipiell bekannter Art und Weise Druckpasten zum Textildruck eingesetzt werden, welche in der Regel zumindest ein Bindemittel, einen Farbstoff und einen Verdicker sowie optional weitere Additive wie z.B. Netzmittel, Rheologiehilfsmittel oder UV-Stabilisatoren umfassen. Als Farbmittel können die eingangs erwähnten Farbstoffe eingesetzt werden. Bevorzugt werden Dispersion- oder Säurefarbstoffe eingesetzt, besonders bevorzugt Dispersionsfarbstoffe. Druckpasten zum Bedrucken von Textilien sowie deren übliche Bestandteile sind dem Fachmann bekannt.

Das Druckverfahren kann als Direktdruckverfahren durchgeführt werden, d.h. die Druckpaste wird unmittelbar auf das Substrat übertragen.

Selbstverständlich kann der Fachmann den Druck auch mittels anderer Verfahren vornehmen, z.B. im Direktdruck mit der Ink-Jet-Technologie.

Auch beim Drucken wird erfindungsgemäß eine thermische Nachbehandlung durchgeführt. Hierzu wird das Substrat aus dem erfindungsgemäß eingesetzten textilen Material während und/oder bevorzugt nach dem Drucken auf eine Temperatur oberhalb der

28

Glasübergangstemperatur T_g der Polypropylenfasern aber unterhalb von deren Schmelztemperatur erwärmt.

Bevorzugt kann man das bedruckte Substrat zuvor trocknen, beispielsweise bei 50 bis 90°C über einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 5 Minuten. Die Temperaturbehandlung wird anschließend bevorzugt bei den bereits erwähnten Temperaturen vorgenommen. Bewährt hat sich ein Zeitraum von 30 Sekunden bis 5 Minuten in an sich bekannten Geräten, zum Beispiel Trockenschränken, Spannrahmen oder Vakuumtrockenschränken.

10

5

An das Drucken kann sich eine übliche Nachbehandlung anschließen, wie bereits oben beschrieben. Weiterhin können die Textilien anschließend auch noch in bekannter Art und Weise beschichtet werden, beispielsweise um den Griff zu verbessern oder um es vor Abrasionen zu schützen.

15

Färben und Drucken können miteinander kombiniert werden, beispielsweise indem man zunächst ein textiles Material in einer bestimmten Farbe einfärbt und anschließend ein Muster, Logo oder dergleichen aufdruckt.

20 Mittels der erfindungsgemäßen Verfahren zum Färben und/oder Bedrucken sind eingefärbte textile Materialien erhältlich, die neben den bereits geschilderten Komponenten noch Farbstoffe, insbesondere Dispersionsfarbstoffe oder Säurefarbstoffe, besonders bevorzugt Dispersionsfarbstoffe enthalten. Bevorzugt beträgt die Menge der Farbstoffe 0,5 bis 4 Gew. % bezogen auf die Menge aller Komponenten der Zusammensetzung.

25

Durch die Kombination aus den thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren (B) und den Blockcopolymeren (C) werden sehr intensive und gleichmäßige Färbungen erhalten. Die Färbungen weisen sehr gute Reibechtheiten und sehr gute Waschechtheiten auf.

- 30 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.
 - 1 Verwendete Polymere
 - 1.1 Polypropylen (A)
- Es wird ein kommerziell erhältliches, mittels Metallocen-Katalyse hergestelltes Homo-Polypropylen (Metocene® HM 562 S, Da. Basell) mit einer sehr engen Verteilung des Molekulargewichtes eingesetzt, welches speziell geeignet zum Verspinnen kontinuierlicher Filamente und nonwovens empfohlen wird. Das zu verwendende Polypropylen weist einen Schmelzflussindex MFR (230°C/2,16 kg), gemessen nach ISO 1133 von 30 g / 10 min auf.
 - 1.2 Thermoplastisch verarbeitbares Polymer (B)

29

Polyester aus Terephthalsäure, Adipinsäure und Butandiol

Für die Versuche wird ein Polyester umfassend Terephthalsäureeinheiten (ca. 40 mol % bzgl. der Menge aller Dicarbonsäureeinheiten), Adipinsäureeinheiten (ca. 60 mol % 5 bzgl. der Menge aller Dicarbonsäureeinheiten) sowie 1,4-Butandioleinheiten eingesetzt, welcher gemäß der in WO 98/12242, Beispiel 1 beschriebenen Prozedur hergestellt wird. Der Schmelzpunkt beträgt 110 bis 120°C.

10 1.3 Blockcopolymere (C)

C1: Blockcopolymer mit AB_n-Struktur aus Polyethylenimin und Stearinsäure

Zur Synthese des Blockcopolymers C2 wird ein handelsübliches Polyethylenimin mit 15 einem Molekulargewicht von 5000 g/mol eingesetzt und in Substanz bei hoher Temperatur mit Stearinsäure (M_n 284 g/mol) umgesetzt. Es wird ein Polyethylenimin erhalten, an welches Stearinsäure über eine Amidbindung anbunden ist. Die Mengen werden so gewählt, dass

20 mol% des Aminogrupppen des des Polyethlyenimins mit Stearinsäure amidiert sind. 20 Die mittlere molare Masse der hydrophoben Blöcke beträgt jeweils 239 g/mol (d.h. die Stearinsäurereste ohne Berücksichtigung der Amidverknüpfung).

C2: Blockcopolymer mit AB-Struktur aus Polystyrol und Polyisobuten

25

In einer ersten Reaktionsstufe wird ein Polystyrolblock hergestellt und mit ε-Caprolacton umgesetzt. E-Caprolacton dient als verbrückendes Element zum Anknüpfen des zweiten Blockes. In einer zweiten Reaktionsstufe wird das Reaktionsprodukt der ersten Stufe mit Polyisobutenbernsteinsäureanhydrid umgestzt.

30

35

1. Reaktionsstufe:

4000 g Cyclohexan sec BuLi (1,4 M) wird vorgelegt. Dann werden bei ca. 60°C langsam 1000 g Styrol zugetropft. Anschließend wird auf 50°C abgekühlt und innerhalb von 15 min unter Rühren ε-Caprolacton zugegeben. Nach weiteren 15 Minuten unter Rühren bei dieser Temperatur werden 15 ml iso-Propanol zugegeben. Die Lösung wird mit 1,0 % CO₂ und 0,5 % H₂O bzg. Feststoff angesäuert. Das Endprodukt hat ein zu erwartendes Molekulargewicht von ca. 5000 g/mol.

2. Reaktionsstufe

40 754 g des Produktes der ersten Reaktionsstufe wird mit 51 g Polyisobutenbersteinsäureanhydrid (PIBSA₁₀₀₀) bei Raumtemperatur im 2I-Verdampferkolben klar gelöst. Anschließend wird bei 150°C und Normaldruck im Rotationsverdampfer Cyclohexan ab-

destilliert. Anschließend wird 3 h bei 150°C rotiert. Danach wird bei dieser Temperatur und weiterem Rotieren Vakuum (350 mbar) angelegt um evtl. Lösemittelreste zu entfernen. Es wird ein bei Raumtemperatur festes, sprödes Harz erhalten.

5 2 Herstellung der ungefärbten Polymerzusammensetzungen im Extruder:

Für die Färbeversuche werden zunächst ungefärbte Polymerzusammensetzungen hergestellt. Die Menge des Polypropylens (A) beträgt in allen Versuchen 95 Gew. %. Die verwendeten thermoplastisch verarbeitbaren Polymere (B) und Blockcopolymere (C) sowie deren Mengen sind in Tabelle 1 zusammen gestellt.

Beispiel	Polymer (B)	Blockcopolymer (C)	
Nr.			
	Menge	Art	Menge
1	4 %	C1 (PEI/Stearinsäure)	1 %
2	4 %	C2 (Polystyrol-PIB)	1 %

Tabelle 1: Verwendete Einsatzstoffe und Mengen

Die Polymere werden im Doppelschneckenextruder bei 180 °C Gehäusetemperatur und 200 U/min miteinander vermischt. Die Düsenleistungen betragen 1x4 mm. Der Durchsatz beträgt 5 kg/h, das Blockcopolymer bzw. das Vergleichspolymer wird bei 80°C aufgeschmolzen und mit einem Durchsatz von 250 g/h zugegeben. Die Dosierpumpe läuft mit 100-200 g/h.

Verspinnen:

20

10

Die Verstreckung beträgt 1:3 und der Titer 17 dtex. Das Verspinnen erfolgt bei einer 25 Temperatur zwischen 200 °C und 230 °C.

Herstellung textiler Flächengebilde:

- Alle extrudierten und additivierten Polymerfasern werden zu Geweben oder Strickstücken verarbeitet, die nach den unten angegebenen Methoden gefärbt wurden. Die Verwendung textiler Flächengebilde gewährleistet die Beurteilung der Egalität von Textilveredlungsprozessen und z.B. des Griffs.
- 35 Mit den erhaltenen textilen Flächengebilden werden Färbeversuche durchgeführt:

3 Färbeversuche

Färbungen mit Dispersionsfarbstoffen:

Die Färbungen werden durchgeführt, indem man die wie beschreiben hergestellten Strickstücke unter Zusatz der angegebenen Farbstoffe in den angegebenen Mengen in entsalztem Wasser bei pH-Wert 4,5 in einem AHIBA-Färbeapparat von anfänglich 90°C innerhalb von 40 Minuten bis 130°C mit einer Aufheizrate von 1°C/min erhitzt und weitere 60 Minuten bei 130°C beläßt. Das Verhältnis von Polypropylen-haltiger Maschenware (trocken) in Kilogramm zum Volumen des Behandlungsbads in Liter, das so genannte Flottenverhältnis, betrug 1:50. Nach der Färbung wird auf ca. 90°C abgekühlt, die Färbungen werden entnommen, kalt gespült und bei 100°C getrocknet. Die hier angegebenen, langen Flottenverhältnisse werden wegen der kleinen Substratmengen angewendet und hängen nicht mit den erfindungsgemäß verwendeten Substanzen zusammen. Im technischen, d.h. Produktions-Maßstab kann bei den heute üblichen, sehr kurzen Flottenverhältnisse gearbeitet werden.

Eingesetzte Dispersionsfarbstoffe:

20 Es werden jeweils Disperse Yellow 114, Disperse Red 60, Disperse Red 82 und Disperse Blue 56 verwendet. Es wird eine Menge von 2 Gew. % bezogen auf die Masse des zu färbenden Textils eingesetzt.

Färbungen mit Säurefarbstoffen:

Die Färbungen werden wie bei den Dispersionsfarbstoffen beschrieben durchgeführt, jedoch wird die maximale Temperatur des Färbebades auf 105°C gehalten.

Eingesetzte Säurefarbstoffe:

Es werden handelsübliche gelbe, rote und blaue Säurefarbstoffe in einer Menge von 2 Gew. % bezogen auf die Masse des zu färbenden Textils eingesetzt.

Bewertung der erhaltenen Textilien:

35

Die Beurteilung erfolgt anhand der folgenden Parameter:

- Erzielte Farbtiefe
- Egalität; besonderer Augenmerk gilt hier der Frage, ob Streifigkeit beobachtet wird oder nicht. Unter Streifigkeit versteht der Fachmann, dass einzelne Fasern

bzw. Faserbündel eines Textils unterschiedlich intensiv eingefärbt sind, wodurch ein Streifenmuster hervorgerufen wird.

- Waschechtheit: Zur Bestimmung der Waschechtheit der erhaltenen Färbungen erfolgt eine Schnellwäsche mit 2 g/l Feinwaschmittel, Flottenverhältnis 1:200, 5 Minuten bei 60 °C. Beurteilt wird, ob sich die PP-Färbung während der Wäsche aufhellte, d.h. ob Farbstoff ausblutete, und ob ungefärbtes Begleitgewebe angeschmutzt wurde.
- Reibechtheit; sind die Farbstoffe nur oberflächlich auf der Faser angelagert, dann lassen sie sich auch leicht abreiben, sind die Farbstoffe in der Faser verteilt, dann lassen sie sich nicht abreiben.

Die mit den erfindungsgemäß verwendeten Polymermischungen gemäß den Beispielen erhaltenen gefärbten Textilien weisen sowohl bei Verwendung von Dispersionsfarbstoffen wie bei Verwendung von Säurefarbstoffen eine hohe Farbtiefe und egale
Färbung auf. Der Griff der Strickstücke ist nicht verhärtet. Die Textilien weisen keine
Streifigkeit auf. Mit allen erfindungsgemäßen Substanzen werden sehr gute Waschechtheiten erhalten und die Reibechtheit der Textilien ist gut.

Zu Vergleichzwecken wird ein Strickstück aus nicht-additiviertem Polypropylen unter gleichen Bedingungen gefärbt. Es weist aber lediglich eine leichte Anschmutzung durch die Farbstoffe auf.

Patentansprüche

5

10

20

25

30

35

- 1. Verfahren zur Herstellung von gefärbten textilen Materialien umfassend Polypropylenfasern, umfassend mindestens die folgenden Verfahrensschritte
 - (1) Herstellen von ungefärbten, im Wesentlichen Polypropylen umfassenden Fasern, durch Aufschmelzen von Polypropylen und intensivem Vermischen des Polypropylens mit polymeren Zusatzstoffen sowie optional weiteren Zusatzstoffen in der Schmelze, gefolgt von Verspinnen aus der Schmelze,
 - (2) Verarbeiten der erhaltenen Fasern zu ungefärbten textilen Materialien, welche Polypropylenfasern sowie optional davon verschiedene Fasern umfassen,
- 15 (3) Färben der ungefärbten textilen Materialien durch
 - Behandlung mit einer Formulierung, umfassend mindestens Wasser und einen Farbstoff, wobei man die textilen Materialien während und/oder nach der Behandlung auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g der Polypropylenfasern aber unterhalb von deren Schmelztemperatur erwärmt, oder
 - Bedrucken mit einer Druckpaste, mindestens umfassend einen Farbstoff sowie weitere Komponenten, wobei man die textilen Materialien während und/oder nach dem Bedrucken auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g der Polypropylenfasern aber unterhalb von deren Schmelztemperatur erwärmt,
 - dadurch gekennzeichnet, dass die ungefärbten Polypropylenfasern mindestens die folgenden Komponenten umfassen:
 - (A) 80 bis 99 Gew. %, bezogen auf die Summe aller Bestandteile der Faser, mindestens eines Polypropylens mit einem Schmelzflussindex MFR (230°C, 2,16 kg) von 0,1 bis 60 g / 10 min,
 - (B) 0,9 bis 19,9 Gew. % mindestens eines thermoplastisch verarbeitbaren Polymers, ausgewählt aus der Gruppe von
 - (B1) polaren Polymeren, und/oder

WO 2008/065133 PCT/EP2007/062924 34

- (B2) Polymeren, welche mindestens 50 Gew. % vinylaromatische Monomere, bezogen auf die Gesamtmenge aller eingebauten Monomere umfassen, sowie
- 5 (C) 0,1 bis 10 Gew. % mindestens eines Blockcopolymers, welches mindestens einen unpolaren Block (Ca) mit einer zahlenmittleren molaren Masse Mn von mindestens 200 g/mol und einen polaren Block (Cb) mit einer zahlenmittleren molaren Masse Mn von mindestens 500 g/mol umfasst,

10 und/oder

15

20

25

30

35

40

eines Blockcopolymers, welches mindestens einen aliphatische Kohlen-wasserstoffeinheiten umfassenden Block (Cc) mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 200 g/mol und mindestens einen vinylaromatische Kohlenwasserstoffeinheiten umfassenden Block (Cd) mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 500 g/mol umfasst.

wobei das Gewichtsverhältnis des thermoplastisch verarbeitbaren Polymers und des Blockcopolymers B/C 20: 1 bis 1:1 beträgt sind,

und wobei eine Kombination von Polyestern und/oder Polyamiden als theroplatisch verarbeitbare Polymere (B) mit einem Blockcopolymer (C) aus mindestens einem unpolaren Block (Ca), welcher im Wesentlichen aus Isobuteneinheiten aufgebaut ist, sowie mindestens einem polaren Block (Cb), welcher im Wesentlichen aus Oxyalkyleneinheiten aufgebaut ist, ausgenommen ist.

- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das polare Polymer (B1) neben Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen noch mindestens Sauerstoff- und/oder Stickstoffatome aufweist, und das Verhältnis der Anzahl von Sauerstoff- und/oder Stickstoffatomen im Polymer zu der Anzahl der Kohlenstoffatome im Polymer (X_O + X_N) / X_C 1 bis 6 beträgt.
- 3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $(X_O + X_N) / X_C 1,25$ bis 5 beträgt.
- 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den polaren Polymeren (B1) um mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe von Polyethern, Polyvinylalkoholen bzw. Polyvinylalkoholderivaten, Polyestern, Polyamiden, Polyurethanen, Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyacrylaten, Polyacrylsäuren, Polyaminen, Polyacrylnitril oder Cellulosederivaten handelt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem vinylaromatischen Monomer im Polymer (B2) um Styrol und/oder α -Methylstyrol handelt.

35

PCT/EP2007/062924

WO 2008/065133

10

15

30

- 5 6. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der vinylaromatischen Monomere mindestens 80 Gew. % beträgt.
 - 7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mindestens einen thermoplastisch verarbeitbaren Polymer (B) um ein polares Polymer (B1) handelt.
 - 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des thermoplastisch verarbeiteten Polymers (B) 2 bis 10 Gew. % und die Menge des Blockcopolymers (C) 0,2 bis 5 Gew. % beträgt.
- Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem unpolaren Block (Ca) um einen im Wesentlichen aus Monoolefineinheiten aufgebauten Block handelt.
- 20 10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem unpolaren Block (Ca) um einen im Wesentlichen aus Propylen- und/oder Isobuteneinheiten aufgebauten Block handelt.
- Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem
 unpolaren Block (Ca) um einen im Wesentlichen aus Isobuteneinheiten aufgebauten Block handelt.
 - 12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der polare Block (Cb) neben Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen noch mindestens Sauerstoff- und/oder Stickstoffatome aufweist, und das Verhältnis der Anzahl von Sauerstoff- und/oder Stickstoffatomen im Polymer zu der Anzahl der Kohlenstoffatome im Polymer (Yo + YN) / YC 1 bis 6 beträgt.
- Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem polaren Block (Cb) um einen Block handelt, welcher Einheiten ausgewählt aus der Gruppe von Oxyakylen-, Ester-, Carbonat-, Urethan-, Harnstoff- oder Amid-Einheiten umfasst.
 - 14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass
 - die zahlenmittlere molare Masse M_n der unpolaren Blöcke (Ca) des Blockcopolymers 500 bis 10000 g/mol, und

- die zahlenmittlere molare Masse M_n der polaren Blöcke (Cb) des Blockcopolymers 1000 bis 20000 g/mol beträgt.
- 5 15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Blockcopolymer (C) um ein Zweiblockcopolymer Ca-Cb und/oder ein Dreiblockcopolymer Ca-Cb-Ca handelt.
- Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem
 Blockcopolymer (C) um eine Mischung aus einem Zweiblockcopolymer Ca-Cb und einem Dreiblockcopolymer Ca-Cb-Ca handelt.
- 17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem polaren Block (Cb) um einen Block ausgewählt aus der Gruppe im Wesentlichen Polyethylenoxideinheiten, Polypropylenoxideinheiten oder Polyestereinheiten umfassender Blöcke handelt.
- Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis des thermoplastisch verarbeitbaren Polymers und des
 Blockcopolymers B/C 10 : 1 bis 2 : 1 beträgt.
 - 19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Polypropylenfasern zusätzlich maximal 19 Gew. % an weiteren, von (A), (B) und (C) verschiedenen Polymeren (D) und/oder Zusatzstoffen und Hilfsmitteln (E) umfasst.

25

- 20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Farbstoff um einen Dispersionsfarbstoff handelt.
- 30 21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Konzentrat aus den Komponenten (A), (B), (C) sowie optional weiteren Komponenten (D) und/oder (E) einsetzt und mit zusätzlichem Polypropylen (A) zu den ungefärbten Fasern verarbeitet.
- 35 22. Ungefärbte Polypropylenfasern umfassend mindestens die folgenden Komponenten:
 - (A) 80 bis 99 Gew. %, bezogen auf die Summe aller Bestandteile der Faser, mindestens eines Polypropylens mit einem Schmelzflussindex MFR (230°C, 2,16 kg) von 0,1 bis 60 g / 10 min,

- (B) 0,9 bis 19,9 Gew. % mindestens eines thermoplastisch verarbeitbaren Polymers, ausgewählt aus der Gruppe von
 - (B1) polaren Polymeren, und/oder

5

- (B2) Polymeren, welche mindestens 50 Gew. % vinylaromatische Monomere, bezogen auf die Gesamtmenge aller eingebauten Monomere umfassen, sowie
- (C) 0,1 bis 10 Gew. % mindestens eines Blockcopolymers, welches mindestens einen unpolaren Block (Ca) mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 200 g/mol und einen polaren Block (Cb) mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 500 g/mol umfasst,

und/oder

15

10

eines Blockcopolymers, welches mindestens einen aliphatische Kohlenwasserstoffeinheiten umfassenden Block (Cc) mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 200 g/mol und mindestens einen vinylaromatische Kohlenwasserstoffeinheiten umfassenden Block (Cd) mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 500 g/mol umfasst.

20

wobei dass das Gewichtsverhältnis des thermoplastisch verarbeitbaren Polymers und des Blockcopolymers B/C 20: 1 bis 1:1 beträgt sind,

25

und wobei eine Kombination von Polyestern und/oder Polyamiden als thermoplatisch verarbeitbare Polymere (B) mit einem Blockcopolymer (C) aus mindestens einem unpolaren Block (Ca), welcher im Wesentlichen aus Isobuteneinheiten aufgebaut ist, sowie mindestens einem polaren Block (Cb), welcher im Wesentlichen aus Oxyalkyleneinheiten aufgebaut ist, ausgenommen ist.

30

- 23. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das polare Polymer (B1) neben Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen noch mindestens Sauerstoff- und/oder Stickstoffatomen aufweist, und das Verhältnis der Anzahl von Sauerstoff- und/oder Stickstoffatomen im Polymer zu der Anzahl der Kohlenstoffatome im Polymer (X_O + X_N) / X_C 1 bis 6 beträgt.
- 24. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $(X_O + X_N) / X_C$ 1,25 bis 5 beträgt.
- 40 25. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den polaren Polymeren um mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe von Polyethern, Polyvinylalkoholen bzw. Polyvinylal-

WO 2008/065133 PCT/EP2007/062924 38

koholderivaten, Polyestern, Polyamiden, Polyurethanen, Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyacrylaten, Polyacrylsäuren, Polyacrylnitril oder Cellulosederivaten handelt.

- 5 26. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem vinylaromatischen Monomer im Polymer (B2) um Styrol und/oder α-Methylstyrol handelt.
- 27. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß Anspruch 22 oder 26, dadurch gekenn zeichnet, dass die Menge der vinylaromatischen Monomere mindestens
 80 Gew. % beträgt.
- Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mindestens einen thermoplastisch verarbeitbaren Polymer
 (B) um ein polares Polymer (B1) handelt.
 - 29. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß einem der Ansprüche 22 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des thermoplastisch verarbeitbaren Polymers (B) 2 bis 10 Gew. % und die Menge des Blockcopolymers (C) 0,2 bis 5 Gew. % beträgt.

20

25

- 30. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß einem der Ansprüche 22 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem unpolaren Block (Ca) um einen im Wesentlichen aus Monoolefineinheiten aufgebauten Block handelt.
- 31. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem unpolaren Block (Ca) um einen im Wesentlichen aus Propylen- und/oder Isobuteneinheiten aufgebauten Block handelt.
- 30 32. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem unpolaren Block (Ca) um einen im Wesentlichen aus Isobuteneinheiten aufgebauten Block handelt.
- 33. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß einem der Ansprüche 22 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass der polare Block (Cb) neben Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen noch mindestens Sauerstoff- und/oder Stickstoffatome aufweist, und das Verhältnis der Anzahl von Sauerstoff- und/oder Stickstoffatomen im Polymer zu der Anzahl der Kohlenstoffatome im Polymer (Y_O + Y_N) / Y_C 1 bis 6 beträgt.
 - 34. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem polaren Block (Cb) um einen Block handelt, welcher Einhei-

WO 2008/065133 PCT/EP2007/062924 39

ten ausgewählt aus der Gruppe von Oxyakylen-, Ester-, Carbonat-, Urethan-, Harnstoff- oder Amid-Einheiten umfasst.

- 35. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß einem der Ansprüche 22 bis 34, dadurch
 gekennzeichnet, dass
 - die zahlenmittlere molare Masse M_n der unpolaren Blöcke (Ca) des Blockcopolymers 500 bis 10000 g/mol, und
- die zahlenmittlere molare Masse M_n der polaren Blöcke (Cb) des Blockcopolymers 1000 bis 20000 g/mol beträgt.
- 36. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß einem der Ansprüche 22 bis 35, dadurch
 15 gekennzeichnet, dass es sich bei dem Blockcopolymer (C) um ein Zweiblockcopolymer Ca-Cb und/oder ein Dreiblockcopolymer Ca-Cb-Ca handelt.
 - 37. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Blockcopolymer (C) um eine Mischung aus einem Zweiblockcopolymer Ca-Cb und einem Dreiblockcopolymer Ca-Cb-Ca handelt.

20

25

30

35

- 38. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß einem der Ansprüche 22 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem polaren Block (Cb) um einen Block ausgewählt aus der Gruppe im Wesentlichen Polyethylenoxideinheiten, Polypropylenoxideinheiten oder Polyestereinheiten umfassender Blöcke handelt.
- 39. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 22 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis des thermoplastisch verarbeitbaren Polymers und des Blockcopolymers B/C 10 : 1 bis 2 :1 beträgt.
- 40. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß einem der Ansprüche 22 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die Polypropylenfasern zusätzlich maximal 19 Gew. % an weiteren, von (A), (B) und (C) verschiedenen, Polymeren (D) und/oder Zusatzstoffen und Hilfsmitteln (E) umfasst.
- 41. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß einem der Ansprüche 22 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastisch verarbeitbaren Polymere (B) in Form von diskreten Tröpfchen mit einer durchschnittlichen Tröpfchengröße von weniger als 500 nm im Polypropylen verteilt sind.
- 42. Ungefärbte Polypropylenfasern gemäß Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, dass die durchschnittliche Tröpfengröße 80 bis 400 nm beträgt.