



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 703 003 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
20.09.2006 Patentblatt 2006/38

(51) Int Cl.:
D01F 1/04^(2006.01) D01F 6/70^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06004545.7**

(22) Anmeldetag: **07.03.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **19.03.2005 DE 102005012797**

(71) Anmelder: **Dorlastan Fibers GmbH
41539 Dormagen (DE)**

(72) Erfinder: **Hütte, Stephan, Dr.
51371 Leverkusen (DE)**

(74) Vertreter: **Zobel, Manfred
LANXESS Deutschland GmbH
LIP IPR
Q 18
51369 Leverkusen (DE)**

(54) **Spinngefärbte Polyurethanharnstofffasern, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von textilen Geweben**

(57) Es werden elastische Polyurethanharnstofffasern beschrieben, die einen basisch modifizierten Ruß als Additiv enthalten, so das die Farbe der Faser deutlich verändert wird. Ebenfalls beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten Polyurethanharnstofffasern sowie deren Verwendung zur Herstellung von elastischen Geweben und textilen Waren.

EP 1 703 003 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft elastische Polyurethanharnstofffasern, die ein basisch modifiziertes Ruß enthalten, so dass die Farbe der Faser deutlich verändert wird, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von textilen Geweben.

[0002] Der im Rahmen der vorliegenden Erfindungsbeschreibung verwendete Ausdruck Faser umfasst Stapelfasern und kontinuierliche Filamente, die durch im Prinzip bekannte Spinnverfahren wie das Trockenspinnverfahren, das Nassspinnverfahren oder das Schmelzspinnverfahren hergestellt werden können.

[0003] Diese Spinnverfahren sind beispielsweise beschrieben in Polyurethanharnstofffasern, H. Gall und M. Kausch in Kunststoff-Handbuch 7, Polyurethane, Herausgeber: G. Oertel, Carl Hanser Verlag München Wien, 1993, Seite 679 bis 694.

[0004] Elastische Polyurethanharnstofffasern aus langkettigen synthetischen Polymeren, die zu wenigstens 85 % aus segmentierten Polyurethanen auf Basis von z.B. Polyethern, Polyestern und/oder Polycarbonaten aufgebaut sind, sind gut bekannt. Garne aus solchen Fasern werden zur Herstellung von Flächengebilden verwendet, die ihrerseits unter anderem für Miederwaren, Strümpfe und Sportbekleidung wie z.B. Badeanzüge bzw. Badehosen geeignet sind.

[0005] Polyurethanharnstofffasern zeigen eine hervorragende Elastizität und starke Dehnbarkeit in Kombination mit hohen Rückstellkräften. Aufgrund dieser hervorragenden Eigenschaftskombination finden sie breite Verwendung im Bekleidungsbereich. Bei der Herstellung von dunklen durch Polyurethanharnstofffasern elastifizierten Textilien im Bekleidungsbereich ist es schwierig, eine gleichmäßige Anfärbung bzw. optische Erscheinung der verschiedenen Garne zu erhalten. Ursache hierfür ist, dass die zur Herstellung des Textils eingesetzten verschiedenen Garne unterschiedliche Farbnuancen haben. Liegt beispielsweise das mitverarbeitete unelastische Garn in dunkler Farbnuance vor, wird eine herkömmlich hergestellte elastische Polyurethanharnstofffaser im Textil sichtbar sein und durchgrinsen und somit das optische Erscheinungsbild des Textils stören. Eine andere Methode zur Herstellung von dunklen durch Polyurethanharnstofffasern elastifizierten Textilien im Bekleidungsbereich ist die Anfärbung mit dem gewünschten Farbstoff. Die Färbung ist jedoch ein technisch aufwendiger, zusätzlicher und damit verbunden auch kostenerhöhender Verfahrensschritt in der Fertigungskette des Textils.

[0006] In der Literatur wird eine Methode beschrieben, um eine dunkle Polyurethanharnstofffaser herzustellen.

[0007] Wie in der Anmeldung KR-A-2002092588 beschrieben, kann eine schwarze Polyurethanharnstofffaser durch die Einarbeitung von Graphit als Additiv erhalten werden. Die so erhaltenen Polyurethanharnstofffasern sind zwar gefärbt und haben eine schwarze Farbe, aber durch die Einarbeitung von Ruß in Polyurethanharnstofffasern bildet sich binnen kürzester Zeit Agglomerate, die den Spinnprozess aufgrund von sich zusetzenden Filtern stören. Weiterhin kann durch die Agglomeration des Rußes die Verteilung in der Faser so stark gestört sein, dass die Gleichmäßigkeit in der Dicke der Faser nicht mehr gegeben ist. Dieses kann zu einer nicht homogenen Farbe der Faser führen, ebenso zu Fadenabrissen in der Weiterverarbeitung zu Textilien.

[0008] Wie in der DE-A-10 2004 003 997 beschrieben, kann eine dunkle Polyurethanharnstofffaser durch die Einarbeitung von dunklem Spinell-Pigment auf der Basis von Eisenoxid als Additiv erhalten werden. Die so erhaltenen Polyurethanharnstofffasern sind zwar gefärbt und haben eine dunkle Farbe, lassen sich jedoch bei der Herstellung der Fasern nicht ausreichend gut verarbeiten. So können Dosierpumpen bei der Dosierung der harten Spinell-Pigmente enthaltenden Lösungen aufgrund von Abrasion einen Schaden erleiden. Somit kann die Einarbeitung von dunklem Spinell-Pigment auf der Basis von Eisenoxid als Additiv in eine Polyurethanharnstoffzusammensetzung nicht über einen langen Zeitraum konstant erfolgen. Aufgrund von Dosierschwankungen kommt es zu unterschiedlichen, in der Regel immer geringer werdenden Gehalten an Spinell-Pigment in der Polyurethanharnstofffaser. Dieses kann in immer heller erscheinenden Polyurethanharnstofffasern resultieren, die dann in Weiterverarbeitung der Fasern zu Textilien zu nicht erwünschten Farbunterschieden führen können.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, dunkle Polyurethanharnstofffasern zur Verfügung zu stellen, die die zuvor genannten Nachteile der oben beschriebenen Polyurethanharnstofffasern nicht aufweisen. So soll während der Herstellung der Polyurethanharnstofffaser keine Störung des Spinnprozesses aufgrund von zum Beispiel der Bildung von Agglomeraten in der Spinnlösung auftreten. Weiterhin soll es während der Herstellung der Polyurethanharnstofffaser zu keiner Änderung der Farbnuance kommen, ebenso während Verarbeitung der Polyurethanharnstofffaser in der textilen Verarbeitungskette und im Gebrauch der Fertigartikel.

[0010] Es wurde gefunden, dass die dunkle Anfärbung von Polyurethanharnstofffasern gelingt, indem der Polyurethanharnstoffspinnlösung vor dem Verspinnen ein basisch modifizierter Ruß zugesetzt wird. Es wurde gefunden, dass die mechanischen Fadendaten der Polyurethanharnstofffasern durch diesen Zusatz nicht negativ beeinflusst werden, sich keine Agglomerate bilden, die den Spinnprozeß zur Herstellung der Polyurethanharnstofffaser stören und sich Farbnuancen während des Spinnprozesses oder bei der Weiterverarbeitung in der textilen Verarbeitungskette und im Gebrauch der Fertigartikel nicht verändern. Weiterhin wurde gefunden, dass die Einarbeitung des Zusatzes in die Polyurethanharnstoffspinnlösung ohne großen Aufwand möglich ist, da die Dispergierbarkeit des eingesetzten basisch modifizierten Rußes hervorragend ist und eine homogene Verteilung des Rußes innerhalb der Polyurethanharnstofffaser erhalten wird.

[0011] Gegenstand der Erfindung sind Polyurethanharnstofffasern, dadurch gekennzeichnet, dass sie

A) 99,9 bis 70 Gew.-%, insbesondere 99,8 bis 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 99,7 bis 85 Gew.-% Polyurethanharnstoffpolymer,

B) 0,05 bis 8 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-% basisch modifiziertem Ruß, wobei der basisch modifizierte Ruß gleichmäßig in der Faser verteilt ist, und gegebenenfalls

C) 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0 bis 15 Gew.-% Zusatzstoffe im wesentlichen enthalten.

[0012] Durch die dunkle Farbnuance der aus Polyurethanhamstoff bestehenden Elastanfäden wird ein gutes optisches Erscheinungsbild von in dunklen Farbnuancen hergestellten Textilien erreicht.

[0013] Die erfindungsgemäßen Polyurethanharnstofffasern basieren auf segmentierten Polyurethanhamstoffpolymeren. Die Polymere weisen Segmentstruktur auf, d.h. sie bestehen aus "kristallinen" und "amorphen" Blöcken (sogenannte Hartsegmente bzw. Weichsegmente).

[0014] Die Polyurethanharnstofffasern können insbesondere aus einem linearen Homo- oder Copolymer mit je einer Hydroxygruppe am Ende des Moleküls und einem Molekulargewicht von 600 bis 4000 g/mol, wie Polyetherdiole, Polyesterdiole, Polyesteramididole, Polycarbonatdiole oder aus einer Mischung bzw. aus Copolymeren dieser Gruppe hergestellt werden. Besonders bevorzugt sind Polyesterdiole und Polyetherdiole, ganz besonders bevorzugt sind Polyesterdiole, da Polyesterdiole ohne Zusatz von weiteren Stabilisatoren gegen einen Abbau durch chloriertes Wasser stabilisiert sind. Weiterhin basieren sie auf organischen Diisocyanaten, mit denen die polymeren Diole zu endständig isocyanatfunktionellen Präpolymeren umgesetzt werden, und Diaminen oder Mischungen verschiedener Diamine als Kettenverlängerer, mit denen die endständig isocyanatfunktionellen Präpolymere zu Hochpolymeren umgesetzt werden.

[0015] Beispiele für organische Diisocyanate sind 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat. Beispiele für Diamine sind Ethylendiamin, 1,2-Propandiamin, 2-Methyl-1,5-diaminopentan, Isophorondiamin, 1,3-Diaminocyclohexan, 1-Methyl-2,4-diaminocyclohexan oder 1,2-Diaminocyclohexan.

[0016] Die Polyurethanharnstofffasern können nach grundsätzlich bekannten Verfahren hergestellt werden, wie beispielsweise nach denjenigen, die in den Schriften US 3 553 290 und US 3 555 115 und in der Schrift WO 9 3/09 174 beschrieben sind.

[0017] Die basische Modifizierung von Ruß erfolgt durch Zusatz einer stickstoffhaltigen Base zu dem Ruß vor oder während der Einarbeitung in die Polyurethanharnstoffzusammensetzung und dem dann folgenden Spinnprozess zur Herstellung der Polyurethanharnstofffaser. Die dem Ruß zugesetzte Menge an stickstoffhaltiger Base beträgt in Bezug auf Gewichtsprozent Ruß 0,05 bis 30 %, insbesondere 0,1 bis 20 % und insbesondere bevorzugt 0,2 bis 15 %.

[0018] Bei den eingesetzten Rußen handelt es sich um solche, deren Herstellung nach an sich bekannten Verfahren wie dem FurnanceRuß-Verfahren, dem GasRuß-Verfahren oder dem FlammRuß-Verfahren erfolgt, besonders bevorzugt nach dem FurnanceRuß-Verfahren oder dem GasRuß-Verfahren erfolgt und ganz besonders bevorzugt nach dem GasRuß-Verfahren erfolgt. Das FurnanceRuß-Verfahren ist ein kontinuierliches Verfahren, bei dem flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. Die Reaktion findet bei hohen Temperaturen in einem mit keramischem Material ausgekleideten Ofen statt. Nach der Ruß-Bildung wird das Prozessgasgemisch durch Eindüsen von Wasser schlagartig abgekühlt. Im GasRuß-Verfahren wird ein wasserstoffhaltiges Gas über ein erhitztes Öl geleitet und das mit Öldämpfen gesättigte Trägergas wird einem Brennerrohr zugeführt, das eine Vielzahl von kleinen Brennerhütchen trägt. Die vielen kleinen Flammen schlagen gegen eine wassergekühlte Walze, an der sich dann der entstandene Ruß abscheidet. Im FlammRuß-Verfahren werden die flüssigen oder geschmolzenen Rohstoffe in einer gusseisernen Schale aufgenommen, die mit einer feuerfest ausgemauerten Abzugshaube versehen ist und verbrannt. Die Abtrennung des Rußes erfolgt dann an Kühlern.

[0019] Bei den zur basischen Modifizierung des Rußes eingesetzten stickstoffhaltigen Basen handelt es sich um aliphatische Amine, insbesondere Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, sec.-Butylamin, tert.-Butylamin, 3-Methyl-1-butanamin, Hexylamin, Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Dihexylamin, Di(2-ethylhexyl)amin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Trihexylamin, Tris(2-ethylhexyl)amin, N,N-Dimethylethylamin, Dimethylpropylamin, N,N-Dimethylisopropylamin und N,N-Dimethylbutylamin, Alkoxyalkylamine, insbesondere 2-Methoxyethylamin, 3-Methoxypropylamin und Di(2-methoxyethyl)amin, cycloaliphatische, aliphatisch-aromatische und aromatische Amine, insbesondere Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, N-Methylcyclohexylamin, N-Ethylcyclohexylamin, Dicyclohexylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Benzylamin und Ethylanilin, Polyamine, insbesondere Ethylendiamin, 1,3-Propandiamin, 1,2-Propandiamin, Neopentandiamin, Hexamethylendiamin, Octamethylendiamin, Isophorondiamin, 3-(Methylamino)propylamin, 3-(Cyclohexylamino)propylamin, 2-(Diethylamino)ethylamin, 3-(Dimethylamino)propylamin, 3-(Diethylamino)propylamin, 1-Diethylamino-4-amino-

pentan, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und Aminohydroxyverbindungen, insbesondere Monoethanolamin, 3-Amino-1-propanol, Isopropanolamin, 5-Amino-1-pentanol, Aminoethylethanolamin, N-Methylethanolamin, N-Ethylethanolamin, N-Butylethanolamin, Diethanolamin, 3-(2-Hydroxyethylamino)-1-propanol, Diisopropanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Diethylethanolamin, N,N-Dimethylisopropanolamin, N,N-Dibutylethanolamin, 3-Dimethylamino-1-propanol, N-Methyldiethanolamin, N-Butyldiethanolamin, Triethanolamin und Triisopropanolamin.

[0020] Besonders bevorzugte stickstoffhaltige Basen sind aliphatische Amine, insbesondere solche aus der Gruppe Propylamin, Butylamin, sec.-Butylamin, tert.-Butylamin, 3-Methyl-1-butanamin, Hexylamin, 2-Ethylhexylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Dihexylamin und Di(2-ethylhexyl)amin, Alkoxyalkylamine, insbesondere aus der Gruppe 2-Methoxyethylamin, 3-Methoxypropylamin und Di(2-methoxyethyl)amin, cycloaliphatische Amine, insbesondere solche aus der Gruppe Cyclohexylamin, Polyamine, insbesondere Ethylendiamin, 1,3-Propandiamin, 1,2-Propandiamin, Neopentandiamin, 3-(Methylamino)propylamin, 2-(Diethylamino)ethylamin, 3-(Diethylamino)propylamin und 1-Diethylamino-4-aminopentan und Aminohydroxyverbindungen, insbesondere solche aus der Gruppe Monoethanolamin, 3-Amino-1-propanol, Isopropanolamin, 5-Amino-1-pentanol, Aminoethylethanolamin, N-Methylethanolamin, N-Ethylethanolamin, N-Butylethanolamin, Diethanolamin, Diisopropanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Diethylethanolamin, N,N-Dimethylisopropanolamin, N,N-Dibutylethanolamin, N-Methyldiethanolamin und N-Butyldiethanolamin.

[0021] Ganz besonders bevorzugte stickstoffhaltige Basen sind aliphatische Amine, insbesondere 3-Methyl-1-butanamin, Hexylamin, 2-Ethylhexylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Dihexylamin und Di(2-ethylhexyl)amin, Polyamine, insbesondere Ethylendiamin und 1,2-Propandiamin und Aminohydroxyverbindungen, insbesondere Monoethanolamin, 3-Amino-1-propanol, Aminoethylethanolamin, N-Ethylethanolamin, Diethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Diethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin und N-Butyldiethanolamin.

[0022] Weiterer Gegenstand der Erfindung sind auch Polyurethanharnstofffasern, dadurch gekennzeichnet, dass sie

A) 99,9 bis 70 Gew.-%, insbesondere 99,8 bis 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 99,7 bis 85 Gew.-% Polyurethanharnstoffpolymer,

B) 0,05 bis 8 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-% basisch modifiziertem Ruß, wobei der basisch modifizierte Ruß gleichmäßig in der Faser verteilt ist und der Ruß eine BET-Oberfläche von 20 bis 550 m²/g, insbesondere von 50 bis 350 m²/g, insbesondere bevorzugt von 70 bis 300 m²/g und ganz insbesondere bevorzugt von 90 bis 250 m²/g aufweist, und gegebenenfalls

C) 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0 bis 15 Gew.-% Zusatzstoffe im wesentlichen enthalten.

[0023] Die BET-Oberflächenbestimmung ist eine an sich bekannte Methode, benannt nach Brunauer, Emmett und Teller und beinhaltet die äußere und innere Oberfläche des Rußes. Sie ist somit ein Maß für die Gesamtoberfläche des Rußes und beinhaltet auch Poren und Spalten des Rußes.

[0024] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von basisch modifiziertem Ruß zur Herstellung von dunklen Polyurethanharnstofffasern, wobei der basisch modifizierte Ruß von 0,05 bis 8 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,2 bis 3 Gew.-% gleichmäßig in der Faser verteilt ist.

[0025] Der basisch modifizierte Ruß kann der Polyurethanharnstoffspinnlösung bei der Herstellung von Polyurethanharnstofffasern an beliebiger Stelle der Verarbeitung der Zusammensetzung zugesetzt werden. Beispielsweise kann der basisch modifizierte Ruß als Pulver oder in Form einer Dispersion zu einer Lösung, Dispersion oder Aufschlämmung von anderen Additiven hinzugefügt werden. Der basisch modifizierte Ruß kann bei einer Verarbeitung zu Fasern dann in Bezug auf die Faserspinnköpfe stromaufwärts mit der Polymerspinnlösung vermischt oder in diese eingespritzt werden. Natürlich kann der basisch modifizierte Ruß auch getrennt zu der Polymerspinnlösung als Pulver oder in Form einer Dispersion in einem geeigneten Medium hinzugefügt werden. Der basisch modifizierte Ruß kann weiterhin in den obengenannten Formulierungen bei der gewöhnlichen Polyurethanharnstoffherstellung zugesetzt werden.

[0026] Die erfindungsgemäßen Polyurethanharnstofffasern können gegebenenfalls als Zusatzstoffe C) für verschiedene Zwecke Stoffe wie Mattierungsmittel, Füllstoffe, Antioxidantien, Farbstoffe, Trennmittel, Antistatika, Stabilisatoren gegen Wärme, Licht, UV-Strahlung, Stickoxide, chlorhaltiges Wasser und gegen Dämpfe, enthalten.

[0027] Beispiele für Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Wärme, Licht, UV-Strahlung oder Stickoxide sind Stabilisatoren aus der Gruppe der sterisch gehinderten Phenole, HALS-Stabilisatoren (hindered amine light stabilizer), Triazine, Benzophenone und der Benzotriazole. Beispiele für Trennmittel sind Magnesium-Stearat, Calcium-Stearat und Aluminium-Stearat. Beispiele für Antistatika sind Alkalimetallsalze der Sulfobornsteinsäureester oder ethylenoxid- oder propylenoxid-modifizierte Silikone. Beispiele für Pigmente und Mattierungsmittel sind Titandioxid, Zinkoxid und Bariumsulfat. Beispiele für Farbstoffe sind Säurefarbstoffe, Dispersions- und Pigmentfarbstoffe und optische Aufheller. Beispiele für Stabilisatoren gegen Abbau der Fasern durch Chlor oder chlorhaltiges Wasser sind Zinkoxid, Magnesiumoxid, Magne-

sium-Calcium- oder Magnesium-Aluminium-Hydroxycarbonate. Die genannten Stabilisatoren können auch in Mischungen eingesetzt werden. Die genannten Zusätze sollen bevorzugt in solchen Mengen dosiert werden, dass sie keine dem basisch modifizierten Ruß entgegen gesetzte Wirkungen zeigen.

[0028] Ruße liegen, wie eingangs beschrieben, unter Umständen in polaren Lösungsmitteln wie z.B. Dimethylacetamid, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, die im Trocken- oder Nassspinnprozess zur Herstellung von Fasern aus Polyurethanharnstoff üblicherweise eingesetzt werden, in Form von Agglomeraten vor. Aus diesem Grund besteht die Gefahr, dass bei Spinnlösungen mit eingearbeitetem Ruß während des Spinnprozesses Schwierigkeiten durch Verstopfungen der Spinn Düsen auftreten können, woraus ein stark ansteigender Düsendruck resultiert und/oder die Verteilung des Rußes in der Faser nicht homogen ist und/oder es zum Abriss von den frisch gebildeten Fasern vor oder bei dem Aufwickeln auf einen Spulkörper kommen kann. Bei Einarbeitung von basisch modifiziertem Ruß in Polyurethanharnstoffspinnlösungen entsprechend der Erfindung tritt überraschenderweise keine Agglomeration in der Spinnlösung auf. Dieses gewährleistet eine lange Standzeit der Spinn Düsen ohne Druckaufbau an den Spinn Düsen, eine homogene und konstante Verteilung des modifizierten Rußes in der Faser mit konstanter Farbnuance und damit verbunden eine gute Betriebssicherheit und Wirtschaftlichkeit im Trocken- oder Nassspinnprozess der erfindungsgemässen Polyurethanharnstofffasern.

[0029] Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von spinngefärbten Polyurethanharnstofffasern nach dem Trockenspinn- oder Naßspinnverfahren, bevorzugt nach dem Trockenspinnverfahren, durch Herstellen der Spinnlösung, Verspinnen der Spinnlösung mit einer Spinn Düse, Fadenbildung unterhalb der Spinn Düse durch Entfernen des Spinnlösungsmittels durch Trocknen oder in einem Fällbad, Präparieren und Aufwickeln der Fäden, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethanharnstoffspinnlösung vor dem Verspinnen der Lösung zur Polyurethanharnstofffaser 0,05 bis 8 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-% basisch modifizierter Ruß zugemischt und gleichmäßig in der Faser verteilt wird.

[0030] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemässen Polyurethanharnstofffasern zur Herstellung von elastischen Geweben, Gestriicken, Gewirken u.a. textilen Waren. Die Verwendung der erfindungsgemässen Polyurethanharnstofffasern erfolgt bevorzugt bei der Herstellung von Mischgeweben zusammen mit anderen dunklen Beigarnen auf synthetischer Basis, z.B. Polyamid, Polyester oder Polyacrylnitril oder nicht synthetischer Fasern, z.B. Baumwolle, Wolle, Leinen oder Seide.

[0031] Die Erfindung wird nachfolgend durch die Beispiele, welche jedoch keine Beschränkung der Erfindung darstellen, weiter erläutert. Alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Fasern, sofern nichts anderes angegeben wird.

Beispiele:

[0032] Die für die nachfolgenden Beispiele und die Vergleichsbeispiele eingesetzte Polyurethanharnstoffspinnlösung wurde nach folgender Verfahrensweise hergestellt:

[0033] Eine Polyurethanharnstoffspinnlösung wurde aus einem Polyesterdiol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000 g/mol hergestellt, welches aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol besteht, mit Methylenbis(4-phenyldiisocyanat) (MDI) gekappt und dann mit einem Gemisch von Ethylendiamin (EDA) und Diethylamin (DEA) kettenverlängert wurde. Das Molekulargewicht des Polyesterdiols ist auf das Zahlenmittel bezogen.

[0034] Zur Herstellung der Polyurethanharnstoffspinnlösung wurden 49,88 Gewichtsteilen Polyesterdiol mit einem Molekulargewicht von 2000 g/mol mit 1,00 Gewichtsteilen 4-Methyl-4-azaheptandiol-2,6 und 36,06 Gewichtsteilen Dimethylacetamid (DMAc) und 13,06 Gewichtsteilen MDI bei 25°C gemischt, auf 50°C erwärmt, 110 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und dann auf 25°C abgekühlt, um ein isocyanatgekapptes Polymeres mit einem NCO-Gehalt von 2,65% NCO zu gewinnen.

[0035] Die Kettenverlängerung erfolgte durch schnelles Untermischen von 100 Gewichtsteilen des isocyanatgekappten Polymeres zu einer Lösung, bestehend aus 1,32 Gewichtsteilen EDA und 0,03 Gewichtsteilen DEA in 189,05 Gewichtsteilen DMAc. Der Feststoffgehalt der resultierenden Polyurethanharnstoffspinnlösung betrug 22%.

[0036] Durch Zugabe von Hexamethyldiisocyanat (HDI) wurde das Molekulargewicht der Polyurethanharnstoffspinnlösung so eingestellt, dass eine Viskosität von 70 Pa*s bei einer Meßtemperatur von 25°C resultierte.

[0037] Danach wurde der Polyurethanharnstoffspinnlösung ein Stammansatz von Additiven beigemischt. Dieser Stammansatz bestand aus 66,6 Gew.-% Dimethylacetamid (DMAc), 11,1 Gew.-% Cyanox® 1790 (1,3,5-Tris(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,5-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion, Fa. Cytec), 5,7 Gew.-% Tinuvin® 622 (Polymer bestehend aus Bernsteinsäure und 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinethanol, Fa. Ciba), 16,6 Gew.-% 22%iger Polyurethanharnstoffspinnlösung und 0,001 Gew.-% des Farbstoffs Makrolex® Violett (Fa. Bayer AG). Dieser Stammansatz wird der Polyurethanharnstoffspinnlösung so zugefügt, dass der Gehalt an Cyanox® 1790 1,0 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt, betrug.

[0038] Dieser Polyurethanharnstoffspinnlösung wurde nun ein zweiter Stammansatz zugemischt. Dieser besteht aus 5,5 Gew.-% Silwet® L 7607 (Polyalkoxy-modifiziertes Polydimethylsiloxan; Viskosität: 50 mPas (bei 25°C), Molekular-

gewicht 1000 g/mol, Fa. OSI Specialties), 5,5 Gew.-% Magnesium-Stearat, 45,0 Gew.-% DMAC und 44,0 Gew.-% einer 30%igen Spinnlösung und wurde so zugesetzt, dass ein Magnesium-Stearat-Gehalt von 0,30 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff der Polyurethan-Harnstoff-Polymere, resultierte.

[0039] Diese Polyurethanharnstoffspinnlösung wurde zu den Spinndüsen gefördert. Vor den Spinndüsen wurde dieser Polyurethanharnstoffspinnlösung ein weiterer Stammansatz zugemischt, der die im Folgenden angegebenen Mengen des Additivs zur Anfärbung der Polyurethanharnstoffspinnlösung enthielt:

Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

[0040] 1,0 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffgehalt der Polyurethanharnstoffspinnlösung) an Ruß, als 10%ige Dispersion in Dimethylacetamid (Gew.-%) mit Zusatz von 2,0 Gew.-% Ethylendiamin (bezogen auf Ruß) und 50 Gew.-% einer 22%igen Polyurethanharnstoffspinnlösung (Ruß Printex® F80, Hersteller Fa. Degussa).

Beispiel 2 (erfindungsgemäß):

[0041] 1,0 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffgehalt der Polyurethanharnstoffspinnlösung) an Ruß, als 10%ige Dispersion in Dimethylacetamid (Gew.-%) mit Zusatz von 10,0 Gew.-% Ethylendiamin (bezogen auf Ruß) und 50 Gew.-% einer 22 %igen Polyurethanharnstoffspinnlösung (Ruß Printex® F80, Hersteller Fa. Degussa).

Beispiel 3 (erfindungsgemäß):

[0042] 1,0 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffgehalt der Polyurethanharnstoffspinnlösung) an Ruß, als 10%ige Dispersion in Dimethylacetamid (Gew.-%) mit Zusatz von 2,0 Gew.-% Ethylendiamin (bezogen auf Ruß) und 50 Gew.-% einer 22 %igen Polyurethanharnstoffspinnlösung (Ruß Printex® U, Hersteller Fa. Degussa).

Beispiel 4 (erfindungsgemäß):

[0043] 1,0 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffgehalt der Polyurethanharnstoffspinnlösung) an Ruß, als 10%ige Dispersion in Dimethylacetamid (Gew.-%) mit Zusatz von 10,0 Gew.-% Dibutylamin (bezogen auf Ruß) und 50 Gew.-% einer 22 %igen Polyurethanharnstoffspinnlösung (Ruß Printex® F80, Hersteller Fa. Degussa).

Vergleichsbeispiel 1 (V1):

[0044] 1,0 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffgehalt der Polyurethanharnstoffspinnlösung) an Ruß, als 10%ige Dispersion in Dimethylacetamid (Gew.-%) und 50 Gew.-% einer 22 %igen Polyurethanharnstoffspinnlösung (Ruß Printex® F80, Hersteller Fa. Degussa).

Vergleichsbeispiel 2 (V 2):

[0045] 1,0 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffgehalt der Polyurethanharnstoffspinnlösung) an Heucodur® Schwarz 9-100 (Kupferchromit Spinell Pigment $\text{Cu}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$, Pigment Black 28, Hersteller Fa. Heubach GmbH) als 10%ige Dispersion in Dimethylacetamid (Gew.-%) und 50 Gew.-% einer 22%igen Polyurethanharnstoffspinnlösung.

Vergleichsbeispiel 3 (V 3):

[0046] 0,2 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffgehalt der Polyurethanharnstoffspinnlösung) an Makrolex® Schwarz 1 (Mischung, bestehend aus 57,0 Gew.-% Makrolex® Rot EG Gran und 43,0 Gew.-% Makrolex® Grün 5B Gran, Hersteller Fa. Bayer AG) und 50 Gew.-% einer 22 %igen Polyurethanharnstoffspinnlösung.

Vergleichsbeispiel 4 (V 4):

[0047] 0,2 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffgehalt der Polyurethanharnstoffspinnlösung) an Makrolex® Schwarz 2 (Mischung, bestehend aus 15,0 Gew.-% Makrolex® Gelb G Gran, 65,5 Gew.-% Makrolex® Violett 3R Gran und 19,5 Gew.-% Makrolex® Grün 5B Gran, Hersteller Fa. Bayer AG) und 50 Gew.-% einer 22%igen Spinnlösung.

[0048] Die fertige Spinnlösung wurde durch Spinndüsen in einer für einen Trockenspinnprozess typischen Spinnapparatur zu Filamenten mit einem Titer von 11 dtex trocken versponnen, wobei jeweils vier Einzelfilamente zu koaleszierenden Filamentgarnen zusammengefasst wurden. Die Faserpräparation (Baysilone®-Öl M20, Fa. GE Bayer Silicones) wurde über eine Präparationswalze aufgetragen, wobei 4 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Polyurethanharnstoff-

faser appliziert wurden. Die Abzugsgeschwindigkeit der Fadenwickler betrug 550 m/min.

[0049] Die Tabelle 1 zeigt die während des fünftägigen Spinnprozesses aufgetretenen Beobachtungen.

Tabelle 1: Tabellarischer Vergleich der Beobachtungen während des Spinnprozesses:

Beispielnummer	Beurteilung Spinnprozess
1	Keine Auffälligkeit
2	Keine Auffälligkeit
3	Keine Auffälligkeit
4	Keine Auffälligkeit
V 1	Spinnlösung enthält bereits Agglomerate; Starker Aufbau von Düsendruck; Abbruch des Spinnprozesses nach Id; inhomogene Verteilung des Rußes im Filament und helle Farbnuancen
V 2	Änderung der Farbnuance (Aufhellung) über Spinnzeit
V 3	Keine Auffälligkeit
V 4	Keine Auffälligkeit

[0050] Wie die Beispiele zeigen, wird der Spinnprozess durch den erfindungsgemässen Zusatz von basisch modifiziertem Ruß nicht gestört. Dieses trifft ebenso auf die Additive Makrolex® Schwarz 1 und Makrolex® Schwarz 2 zu.

[0051] Bei dem Zusatz von nicht basisch modifiziertem Ruß (Vergleichsbeispiel V 1) bilden sich bereits in der Spinnlösung Agglomerate. Während des Spinnprozesses kommt es zu einem starken Druckaufbau stromaufwärts der Spinn­düse mit der Folge eines Abbruchs des kontinuierlichen Spinnprozesses. Desweiteren ist die Verteilung des Rußes in der Faser nicht homogen und es kommt zu einer hellen Farbnuance. Aus diesen Gründen ist nicht basisch modifizierter Ruß zur Herstellung von dunklen Polyurethanharnstofffasern nicht geeignet.

[0052] Bei dem Zusatz von dunklem Spinell-Pigment auf der Basis von Eisenoxid (Vergleichsbeispiel V 2) kann die Farbnuance während des Spinnprozesses nicht konstant gehalten werden. Über die Spindauer hinweg verliert die dunkle Polyurethanharnstofffaser an Farbtiefe. Ursache dieser nicht konstanten und geringer werdenden Dosierung des pigmenthaltigen Stammansatzes in die Polyurethanharnstoffspinnlösung kann die starke Abrasion des dunklen Spinell Pigments auf der Basis von Eisenoxid sein. So wurde zum Ende des Spinnversuchs anstelle von 1,0 Gew.-% lediglich ein Gehalt von 0,6 Gew.-% dunkles Spinell Pigment auf der Basis von Eisenoxid in Bezug auf die Polyurethanharnstofffaser gefunden. Aus diesem Grund sind dunkle Spinell Pigmente auf der Basis von Eisenoxid nicht zur Herstellung von dunklen Polyurethanharnstofffasern geeignet.

[0053] In einem weiteren Versuch wurde die Extrahierbarkeit der zur Dunkelfärbung der Elastanfaser eingesetzten Additive geprüft. Hierzu wurden Strickschläuche, bestehend aus 100 % der Polyurethanharnstofffaser, über einen Strick­kautomaten hergestellt. Die jeweiligen Strickschläuche wurden einer Wäsche mit Per (Tetrachlorethylen) unterzogen, so wie sie auch in der Verarbeitungskette zur Herstellung von Textilien und im Gebrauch der Fertigartikel auftreten kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Tabellarischer Vergleich der Veränderungen durch eine Per-Wäsche:

Beispiel	Per-Reinigung
1	Keine Auffälligkeit
2	Keine Auffälligkeit
3	Keine Auffälligkeit
V 3	Starke Änderung der Farbe; Aufhellung
V 4	Starke Änderung der Farbe; Aufhellung

[0054] Die Ergebnisse zeigen, dass unerwünscht starke Änderungen des Farbtons durch die Per-Reinigung von den mit Makrolex® Schwarz 1 und 2 dunkel angefärbten Polyurethanharnstofffasern in den Vergleichsbeispielen V 3 und V 4 auftreten.

[0055] Durch Per-Reinigung verursachte Farbänderungen der erfindungsgemässen mit basisch modifiziertem Ruß

additivierten Polyurethanharnstofffasern treten nicht auf.

[0056] Umwindungsgarne, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethanharnstofffasern hergestellt werden, weisen auch nach den oben genannten Behandlungsmethoden keine sichtbaren Farbunterschiede im Vergleich zu den bei der Herstellung des Garns eingesetzten Beigarns auf der Basis von Naturfasern oder synthetischer Fasern auf.

Patentansprüche

1. Polyurethanharnstofffasern, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie im wesentlichen

A) 99,9 bis 70 Gew.-%, insbesondere 99,8 bis 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 99,7 bis 85 Gew.-% Polyurethanharnstoffpolymer,

B) 0,05 bis 8 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-% basisch modifiziertem Ruß,

wobei der basisch modifizierte Ruß gleichmäßig in der Faser verteilt ist, und gegebenenfalls

C) 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0 bis 15 Gew.-% Zusatzstoffe enthalten.

2. Polyurethanharnstofffasern nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der basisch modifizierte Ruß eine BET-Oberfläche von 20 bis 550 m²/g, insbesondere von 50 bis 350 m²/g, insbesondere bevorzugt von 70 bis 300 m²/g und ganz insbesondere bevorzugt von 90 bis 250 m²/g aufweist.

3. Polyurethanharnstofffasern nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyurethanharnstoffpolymer aus einem Polyesterdiol hergestellt ist.

4. Polyurethanharnstofffasern nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Ruß durch den Zusatz eines aliphatischen Amins, eines Alkoxyalkylamins, eines cycloaliphatischen, aliphatisch-aromatischen oder aromatischen Amins oder einer Aminohydroxyverbindung basisch modifiziert wurde.

5. Verwendung von basisch modifiziertem Ruß zur Herstellung von dunklen Polyurethanharnstofffasern, wobei der basisch modifizierte Ruß mit 0,05 bis 8 Gew.-%, insbesondere mit 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mit 0,2 bis 3 Gew.-% gleichmäßig in der Faser verteilt ist.

6. Verfahren zur Herstellung von gefärbten Polyurethanharnstofffasern nach dem Trockenspinn- oder Nassspinnverfahren, bevorzugt nach dem Trockenspinnverfahren, durch Herstellen der Spinnlösung, Verspinnen der Spinnlösung mit einer Spinnöse, Fadenbildung unterhalb der Spinnöse durch Entfernen des Spinnlösungsmittels durch Trocknen oder in einem Fällbad, Präparieren und Aufwickeln der Fäden, **dadurch gekennzeichnet, dass** man der Polyurethanharnstoffspinnlösung vor dem Verspinnen der Lösung zur Polyurethanharnstofffaser von 0,05 bis 8 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,2 bis 3 Gew.-% basisch modifiziertem Ruß zumischt und gleichmäßig in der Faser verteilt.

7. Verwendung der Polyurethanharnstofffasern nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von elastischen Geweben, Gestriken, Gewirken u.a. textilen Waren.

8. Verwendung der Polyurethanharnstofffasern nach einem der Ansprüche 1 bis 4 bei der Herstellung von Mischgeweben zusammen mit anderen dunklen Beigarnen auf synthetischer Basis, aus der Gruppe Polyamid, Polyester oder Polyacrylnitril oder nicht synthetischer Fasern, aus der Gruppe Baumwolle, Wolle, Leinen oder Seide.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 00 4545

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	DATABASE WPI Section Ch, Week 200329 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 2003-297018 XP002387498 & KR 2002 092 588 A (KOLON IND INC) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) * Zusammenfassung *	1-3,5-8	INV. D01F1/04 D01F6/70
A	GB 1 099 336 A (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 17. Januar 1968 (1968-01-17) * Seite 1, Zeile 10 - Seite 2, Zeile 2 *	1-8	
A	WO 00/22208 A (CABOT CORPORATION) 20. April 2000 (2000-04-20) * Seite 5, Zeile 1 - Zeile 20 * * Seite 13, Zeile 1 - Zeile 3 * * Beispiele *	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 28. Juni 2006	Prüfer Fiocco, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 06 00 4545

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-06-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
KR 2002092588 A	12-12-2002	KEINE	

GB 1099336 A	17-01-1968	CH 465742 A	30-11-1968
		DE 1469638 A1	19-12-1968

WO 0022208 A	20-04-2000	AU 1105000 A	01-05-2000
		EP 1123427 A1	16-08-2001
		JP 2002527633 T	27-08-2002
		TW 462999 B	11-11-2001
		US 6497953 B1	24-12-2002
		US 2002031663 A1	14-03-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- KR 2002092588 A [0007]
- DE 102004003997 A [0008]
- US 3553290 A [0016]
- US 3555115 A [0016]
- WO 9309174 A [0016]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Polyurethanharnstofffasern. **H. GALL ; M. KAUSCH.** Kunststoff-Handbuch 7, Polyurethane. Carl Hanser Verlag, 1993, 679-694 [0003]