

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 579 979 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
24.03.1999 Patentblatt 1999/12

(51) Int Cl.⁶: **D01F 6/70**

(21) Anmeldenummer: **93110270.1**

(22) Anmeldetag: **28.06.1993**

(54) **Verfahren zur Herstellung von viskositätsstabilen, gelarmen hochkonzentrierten Elastan-Spinnlösungen**

Process for the production of spandex polymer spinning solutions, with stabilized viscosity and low gel content

Procédé pour la fabrication de solutions de filage d'élasthane, ayant une viscosité stabilisée et une faible teneur en gel

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IE IT NL

(30) Priorität: **10.07.1992 DE 4222772**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.01.1994 Patentblatt 1994/04

(73) Patentinhaber: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Klinksiek, Bernd, Dipl.-Ing.**
D-51429 Bergisch Gladbach (DE)
• **Meyer, Rolf-Volker, Dr.**
D-47803 Krefeld (DE)

- **Frauendorf, Beatrix, Dr.**
D-51377 Leverkusen (DE)
- **Rall, Klaus, Dr.**
D-51061 Köln (DE)
- **Bäcker, Wolfgang, Dipl.-Ing.**
D-50259 Pulheim (DE)
- **Wollweber, Hans-Joachim, Dr.**
D-47800 Krefeld (DE)
- **Ohse, Helmut, Dr.**
D-41541 Dormagen (DE)
- **Wagner, Wolfram, Dr.**
D-51540 Dormagen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 399 266 **US-I- T 864 005**

EP 0 579 979 B1

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

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von in ihrer Lösungsviskosität überraschend stabilen Spinn-Lösungen von segmentierten Polyurethanharnstoff-Elastomeren in hochpolaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylacetamid (DMAC), ohne bzw. mit verminderter Verpastungstendenz und ohne

bzw. mit sehr geringem Gelgehalt, gekennzeichnet durch die Verwendung einer mehrstufigen Düsenreaktor-Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

[0002] Erfindungsgegenstand ist weiterhin ein mehrstufiger Düsenreaktor ohne mechanisch bewegliche Teile als Vorrichtung, welcher durch sehr schnelles und intensives Vermischen der Reaktionskomponenten miteinander erlaubt, z. B. segmentierte Polyurethanharnstoff-Elastomere als homogene Lösungen in hochpolaren Lösungsmitteln kontinuierlich herzustellen.

[0003] Weiterer Erfindungsgegenstand sind die nach dem Verfahren und mittels dieser Vorrichtung erhältlichen Elastanspinnlösungen bzw. daraus erhältliche Elastanfasern.

[0004] Unter Elastanfasern werden Fäden verstanden, die zu mindestens 85 Gew.-% aus segmentierten Polyurethan (harnstoff)en bestehen. Derartige Elastanfasern werden üblicherweise hergestellt, indem zunächst ein langkettiges Diol (Makrodiol) mit einem aromatischen Diisocyanat endständig verkappt wird, so daß man ein Makrodiisocyanat (NCO-Prepolymer) erhält. Das NCO-Prepolymer wird dann in einem zweiten Schritt mit einem Kettenverlängerungsmittel, welches üblicherweise aus einem (cyclo)aliphatischen Diamin besteht, in Lösung zu einem hochmolekularen Polyurethanharnstoff umgesetzt. Diese Polyurethanharnstoffe sind so aufgebaut, daß das Makromolekül eine Segmentstruktur aufweist, d. h. aus hochschmelzenden kristallinen und niederschmelzenden amorphen Segmenten (Hart- bzw. Weichsegmenten) besteht. Die Hartsegmente wirken dann im Feststoff aufgrund ihrer Kristallinität als Fixpunkte des Netzwerkes und sind damit maßgebend für die Festigkeit und den Erweichungsbereich der aus dem Polymeren hergestellten Formkörper. Die Weichsegmente hingegen, deren Glasübergangstemperatur unterhalb der Gebrauchstemperatur liegen soll, sind für die Elastizität der Elastomere maßgebend (B. v. Falkai, Synthesefasern, Verlag Chemie, 1981, S. 179 bis 187).

[0005] Üblicherweise wird die Kettenverlängerung diskontinuierlich so durchgeführt, daß man in einem Rührkessel bei verminderter Temperatur den Kettenverlängerer (ein aliphatisches Diamin, vorzugsweise Ethylendiamin) und eventuell einen Kettenabbrecher, ein sekundäres Monoamin, wie z. B. Diethylamin in einem polaren Lösungsmittel (DMF bzw. DMAC) vorlegt (und vorzugsweise mit Kohlendioxid versetzt). Zu dieser nun vorzugsweise durch CO₂-Zusatz erhaltenen und in ihrer Reaktivität verminderten Suspension des Diamincarbamats wird dann das NCO-Prepolymer zugesetzt und unter Rühren entsteht eine Elastomerlösung mit definiertem Elastomerfeststoffgehalt. Ein Nachteil bei dieser Art der Herstellung liegt darin, daß die angestrebte Viskosität der Elastanlösungen häufig nicht in dem beabsichtigten Bereich liegt, der zur Weiterverarbeitung notwendig ist und dann durch Nachdosieren z. B. von aliphatischen Diisocyanaten auf die gewünschte Viskosität eingestellt werden muß. Ein weiterer Nachteil ist die Verpastung von Teilen der Lösung und/oder das Vorhandensein von Gelteilchen, wenn nicht ausreichend vermischt wurde. Solche Elastanlösungen können dann nicht praktikabel weiterverarbeitet werden. Außerdem enthalten diskontinuierlich hergestellte Lösungen wegen mangelnder Durchmischungsintensität offensichtlich stärker verzweigte Polyurethanharnstoffe, welche bei gegebener Konzentration höhere Viskositäten aufweisen als mehr linear aufgebaute Polyurethanharnstoffe.

[0006] Zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit (Schnellspinnen) und auch aus ökologischer Sicht (Senkung des Lösungsmittelanteils in der Elastanspinnlösung) soll möglichst aus Elastanspinnlösungen mit hohen Feststoffkonzentrationen $\geq 30\%$ versponnen werden. Bei diesen hohen Feststoffkonzentrationen treten jedoch besondere Probleme hinsichtlich einer begrenzten Löslichkeit der Polymeren auf, insbesondere bei längeren Lagerzeiten der Spinnlösungen, die sich in einer Verpastung oder Viskositätssteigerung äußert. Die so zunehmende Unlöslichkeit führt häufig dazu, daß die Elastanlösung nicht mehr weiterverarbeitet bzw. versponnen werden kann. Die Ursache dieser Phänomene kann dabei unterschiedlicher Art sein.

[0007] Folgende Ursachen können bei hochkonzentrierten Elastanlösungen beispielsweise zur Verschlechterung der Löslichkeit führen:

1. Je niedriger der Lösungsmittelanteil wird, umso schneller tritt die Desolvation der Weichsegmente, bestehend aus hochmolekularen Polyester- oder Polyetherdiolen (Makrodiolen), bevorzugtes Molekulargewicht von 2.000, ein. Dieser Prozeß wird noch verstärkt, je höher das Molekulargewicht, z. B. 3.000 bis 8.000, des Makrodiols ist.

Zudem sind Polyetherdiole in den üblichen Lösungsmitteln schwerer löslich als Polyesterdiole. Verstärkt wird die Desolvation insbesondere bei Verwendung von Polyether-Polyesterdiol-Mischungen, da diese aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit von vornherein eine Entmischungstendenz durch Mikrophasentrennung aufweisen.

2. Für besondere Anwendungszwecke, bei denen besonders hohe Festigkeiten und Thermostabilitäten erwünscht sind, wird ein höherer Diisocyanatanteil als üblich (NCO-Gehalt bezogen auf Feststoff $\geq 2,5$ Gew.-%) eingesetzt.

Der dadurch im Elastan bedingte hohe Anteil an Polyharnstoffsegmenten führt zu einer verminderten Löslichkeit und gesteigerter Verpastungstendenz der Elastanlösung.

3. Da bekanntermaßen eine Temperaturerhöhung zu einer Senkung der Lösungsviskosität führt, werden häufig hochkonzentrierte Elastanlösungen bei erhöhter Temperatur, beispielsweise 50°C, gelagert. Dies hat jedoch in vielen Fällen bereits nach 1 bis 2 Tagen eine drastische Viskositätsänderung der Elastanlösung zur Folge, die häufig auf einem Molekulargewichtsaufbau beruht. Es wird vermutet, daß es sich hier im wesentlichen um eine Endgruppenaminolyse handelt, bei der die sekundären Monoamine oder ihre Umsetzungsprodukte (zum Kettenabbruch) durch die primären Aminoendgruppen (aus überschüssigen Diamin-Kettenverlängerungsmitteln wie Ethylendiamin) aus den Harnstoffbindungen verdrängt werden und insbesondere bei etwa äquivalenten Mengen an sekundären und primären Amingruppen zu besonders hohem Viskositätsaufbau führen.

4. Längeres Erhitzen von Elastanlösungen oder -pasten - z.B. 2 bis 5 Stunden auf 80 bis 120°C führt dagegen zumeist zu einem Molekülabbau - erkennbar am Rückgang des η_{rel} -Wertes der Polymersubstanz mit steigender Einwirkungsintensität, -, der jedoch schlecht kontrollierbar verläuft, einen hohen Energieaufwand erfordert und häufig zu Elastanlösungen, welche sich nicht oder nur mit vielen Spinnfehlern verspinnen lassen, führt!

[0008] Wenn die Polyaddition (Kettenverlängerung) in den üblicherweise dafür verwendeten polaren organischen Lösungsmitteln, insbesondere mit Ethylendiamin, durchgeführt wird, sinkt mit steigendem Molekulargewicht die Löslichkeit, so daß mit Verpastung gerechnet werden muß. Daher läßt man häufig die Polyaddition bei diskontinuierlicher Arbeitsweise bis zu einer festgelegten Viskosität ablaufen und/oder setzt einen monofunktionellen Kettenabbrecher, wie Dibutylamin, Octylamin, Butanonoxim (Houben Weyl Band E 20/Teil 2, S. 1642), vorzugsweise jedoch Diethylamin (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 10, S. 612), hinzu. Damit erhält man gleichzeitig eine engere Molekulargewichtsverteilung.

[0009] Um vor der sehr schnellen aliphatischen Amin/NCO-Reaktion eine ausreichende Vermischung der aliphatischen (Di)Aminmischung mit der NCO-Prepolymerlösung zu erreichen, wird bei der diskontinuierlichen Reaktionsführung der (Di)Aminmischung Kohlendioxid zugesetzt. Die entstandene Carbamatsuspension reagiert dann mit dem NCO-Prepolymer sehr verlangsamt unter CO₂-Freisetzung (s. DE-A-1 223 154 oder DE-A-1 222 253). Bei einem Verfahren ohne Kohlendioxid muß dagegen mit einer Vorrichtung eine sehr schnelle Vermischung erreicht werden.

[0010] Das schnelle Vermischen von zwei oder mehreren reaktiven Flüssigkeiten ist in der Polyurethan-Chemie eine an sich übliche Technik zur Durchführung von Polyadditionsreaktionen von NCO-Vorprodukten mit Wasser, aliphatischen Diolen oder aromatischen Diaminen. Dabei müssen alle Verfahrensoperationen wie das Dosieren, Mischen und Befüllen von Formkörpern vor Beginn der chemischen Reaktion (Topfzeit) überwiegend abgeschlossen sein.

[0011] Zentrale Operation ist das Mischen vorgegebener Flüssigkeitsmengen. Hierzu gehört das Mischen in Batch mit mechanischen Rührern oder im Durchlauf durch Rotor/Stator-Dispergiermaschinen und Stachelmischern (s. Kunststoffhandbuch, Band 7, Carl Hauser Verlag 1977). Darüberhinaus ist in der PU-Technik das Mischen mit Hochdruckmischern üblich (s. H. Proksa, Kunststoffberater 3/1988; Hochdruckvermischung, Wegbereiter moderner PU-Technik), wobei zwei Reaktionskomponenten unter hohem Druck über Düsen in einer kleinen Mischkammer gegeneinandergedüst und durch die intensive Turbulenz vermischt werden (s. DE-A-2 344 135 und DE-A-1 157 386). Die Reaktionszeiten solcher Polyurethan-Reaktionen liegen mindestens im Sekundenbereich.

[0012] Da die Polyadditionsreaktionen von NCO-Vorprodukten mit den aliphatischen Diaminen bei der Elastan-Herstellung aber erheblich schneller ablaufen als mit Diolen, Wasser oder aromatischen Diaminen und im Millisekundenbereich bereits hochviskose Reaktionsprodukte entstehen, sind diese Vorrichtungen für die kontinuierliche Kettenverlängerung von NCO-Prepolymeren mit Diaminen wenig geeignet: Die Reaktion läuft schneller ab, als die Mischung der Reaktionskomponenten erfolgen kann. Es sei denn, daß die zur Verfügung stehende Mischzeit durch Zugabe von reaktionshemmenden Zusätzen erheblich verlängert werden kann, wie z.B. durch Zugabe von Trockeneis (CO₂) zum Diamin, so daß die Reaktion über die wesentlich langsamer reagierende Carbamatstufe abläuft und/oder zusätzlich durch die tiefere Temperatur gebremst ist.

[0013] In der EP-A-399 266 wird ein Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten, feinteiligen Dispersionen aus der Schmelze von hochschmelzenden organischen Verbindungen, jedoch keine Reaktionsmischungen, beschrieben, indem man eine Schmelze zur Bildung einer Vorsuspension in eine kältere flüssige Phase bei einer Temperatur unterhalb der Kristallisationstemperatur eindosiert und diese Voremulsion in einer nachgeschalteten Homogenisierdüse feindispersiert. Als Dispergierapparatur werden u.a. eine Emulgiervorrichtung mit einer Mischdüse und einer nachgeschalteten Homogenisierdüse angegeben.

[0014] Das gleiche trifft auch für einfache Mischdüsen in einem Gleichstromreaktor zu, die z.B. nach der EP-A-0 303 907 zur Herstellung von wässrigen Polyurethandispersionen verwendet werden, indem man ein NCO-Prepolymer mit Wasser vermischt.

[0015] Solche Dispergiervorrichtungen sind aber in ihren Mischzeiten noch zu langsam, und sind nur dann geeignet,

wenn die Reaktionszeit mehr als 0,1 Sekunden beträgt.

[0016] Ohne Desaktivierung z.B. mit Kohlendioxid lassen sich Polyadditionen mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen oder mit durch Katalysator oder Anhebung der Mischtemperatur in ihrer Reaktivität beschleunigten Diolen, nicht durchführen. Solcherart hergestellte Reaktionslösungen enthalten dann Stippen und Gelkörper und sind deshalb für die Weiterverarbeitung (insbesondere störungsfreies Verspinnen) nicht geeignet.

[0017] Aufgabe der Erfindung war somit die Realisierung eines kostensenkenden und auch umweltverträglichen Herstellverfahrens (Verwendung von weniger Lösungsmittel und Verbesserung der Wirtschaftlichkeit durch Schnellspinnen) für hochkonzentrierte Elastan-Spinnlösungen mit verbesserten Fließeigenschaften (Verbesserung der Spinnfähigkeit durch eine geringere Lösungsviskosität bei Erhalt der nötigen Molekulargewichte) und einer verbesserten Viskositätskonstanz bei langen Lagerzeiten von Spinnlösungen ohne Einbußen im thermischen und elastischen Verhalten der daraus erhaltenen Endprodukte sowie eine gelfreie Form von Spinnlösungen mit erhöhter Linearität des Polymeren.

[0018] Diese Vorteile, wie sie aus der Beschreibung und den Beispielen im einzelnen hervorgehen, konnten durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Misch- und Homogenisiervorrichtung (in Form eines mehrstufigen Düsenreaktors) bei der Polyaddition erreicht werden. Hierbei wurden einfache aber höchst wirksame Mischvorrichtungen weitgehend ohne mechanisch bewegte Mischaggregate eingesetzt, jedoch müssen diese in bestimmter Weise für schnellste Reaktionsabläufe konstruiert werden und vorzugsweise mehrere Stufen enthalten.

[0019] Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierlich betriebenes Verfahren, zur Herstellung von hochkonzentrierten Elastanspinnlösungen mit verbesserten Fließeigenschaften und hoher Viskositätskonstanz bei langer Standzeit bei Erhalt des üblichen thermischen und elastischen Eigenschaftsniveaus der aus diesen Lösungen erhältlichen Elastanfasern bevorzugt erhältlich aus entsprechend hergestellten segmentierten Polyurethanharnstoffen mit bestimmten Monoaminen und/oder Monoisocyanaten als Kettenabbrecher.

[0020] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können problemlos hochkonzentrierte Elastanspinnlösungen auf Basis von Polyurethanharnstoffen mit einem Feststoffanteil bis zu 40 Gew.-% hergestellt werden, die eine hervorragende Löslichkeit und Viskositätskonstanz, auch bei Einstellung eines höheren Anteil an Hartsegmenten z.B. durch einen höheren Diisocyanatanteil, und überraschenderweise auch eine Verringerung der Viskosität der Elastanspinnlösung bei gleicher Konzentration des Polymeren aufweisen.

[0021] Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich homogene, hochkonzentrierte, hervorragend viskositätsstabile Spinnlösungen bevorzugt sowohl aus Polyester- oder Polyetherdiolen wie auch insbesondere aus Mischungen von Polyester- und Polyetherdiolen, mit hervorragenden Fließeigenschaften und dadurch besserer Verspinnbarkeit nach dem Verfahren herstellen lassen, wenn man in der Kettenverlängerungsstufe (Polyaddition) die erfindungsgemäße Misch- und Homogenisiervorrichtung (mehrstufiger Düsenreaktor) kontinuierlich arbeitend einsetzt. Aufgrund der sehr schnellen Vermischung während des Reaktionsablaufs kann dann auf den Einsatz z.B. von Kohlendioxid als Reaktionshemmer verzichtet werden.

[0022] Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten Elastan-Spinnlösungen mit verbesserten Fließeigenschaften und hoher Viskositätskonstanz aus schnell reagierenden Polyadditionskomponenten, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionskomponenten aus den Ansatzbehältern in einen mehrstufigen Düsenreaktor, bestehend aus einer Mischkammer mit einer Stoffdüse, einer Mischdüse und einer Homogenisierdüse, die unmittelbar hintereinander geschaltet sind, kontinuierlich eindosiert werden, in der ersten Stufe des mehrstufigen Düsenreaktors die Reaktionskomponenten in der Mischdüse des Reaktors in bis 10 ms miteinander vermischt werden, die reagierende Mischung in einer zweiten Stufe, in einer Homogenisierdüse homogenisiert wird und anschließend in einem nachgeschalteten Reaktor ausreagiert wird.

[0023] Nachstehend wird die Erfindung anhand von Abbildungen näher erläutert:

[0024] Fig. 1a zeigt einen Schnitt durch einen Düsenreaktor mit kurzen Verweilzeiten des Reaktionsgemisches im Bereich der Mischkammer (nicht erfindungsgemäß).

[0025] Fig. 1b zeigt einen Schnitt durch einen bekannten Düsenreaktor mit langer Verweilzeit des Reaktionsgemisches (>100 ms) im Bereich der Mischkammer.

[0026] Fig. 2 zeigt schematisch einen Schnitt durch einen erfindungsgemäßen Mehrstufen-Düsenreaktor.

[0027] Fig. 3 zeigt ein Schema des erfindungsgemäßen Gesamtverfahrens zur Herstellung der Spinnlösungen.

[0028] Die erfindungsgemäße mehrstufige Düsenreaktor-Vorrichtung ermöglicht, sehr reaktive Komponenten schneller miteinander zu vermischen, als die Reaktion abläuft (z.B. ≤ 10 ms) (Fig. 2). Die bekannte Anordnung (siehe Fig. 1b) ist jedoch ungeeignet, da die Vermischung der Komponenten zu langsam abläuft. (Die Verweilzeit der Reaktionsmischung beträgt hierbei > 100 ms). Wie aus der Zeichnung (Fig. 1a) hervorgeht, müssen die Stoffdüse (21) und die Mischdüse (22) sehr eng miteinander verkoppelt sein, um eine schnelle, optimale Durchmischung und die Vermeidung einer Rückvermischung zu garantieren.

[0029] Fig. 3 zeigt das Fließbild des erfindungsgemäßen Verfahrens im wesentlichen zur kontinuierlichen Polyurethanharnstoff-Kettenverlängerung aus NCO-Prepolymer-Lösung und (cyclo)aliphatischen Diaminen. In die erfindungsgemäße Kurzzeit-Misch- und Homogenisiervorrichtung nach Fig. 2 (Düsenreaktor genannt), werden die beiden

Stoffströme z.B. NCO-Prepolymerlösung (B) und aliphatische Diaminlösung (A) mittels Dosierpumpen 5 und 6 aus den Ansatzbehältern 3 und 4 kontinuierlich eindosiert. Die Gemischbereitung der Aminlösung (Kettenverlängerer, Kettenabbrecher und Lösungsmittel) und der NCO-Prepolymerlösung (NCO-Prepolymer und Lösungsmittel) kann dabei in die Vorlagen eingewogen oder auch mittels Dosierpumpen kontinuierlich hergestellt werden.

[0030] Der mehrstufige Düsenreaktor (s. z.B. Fig. 2) besteht aus einer Hintereinanderschaltung verschiedener Düsen und zwar der Stoffdüse 1, der Mischdüse 2 und der Homogenisierdüse 7 mit den Bohrungen 8 und in einer bevorzugten Ausführung dem Verdrängerkörper 9. Stoffdüse und Mischdüse sind unmittelbar hintereinander geschaltet, so daß die Verweilzeit bis zur vollständigen Durchmischung des Aminstromes (A) mit dem Prepolymerstrom (B) in einer Zeit ≤ 10 ms., vorzugsweise 0,1 bis 5 ms, abgeschlossen ist. Beide Düsen 1 und 2 sind so ausgebildet, daß eine Injektorwirkung entsteht und eine Rückvermischung in den Bereich 10 zwischen beiden Düsen vermieden wird.

[0031] An den Injektorteil schließt sich die Homogenisierdüse 7 mit den Bohrungen 8 an, die das bereits reagierende Reaktionsgemisch nochmals intensiv homogenisiert. Damit die Durchmischung noch bei möglichst niedriger Viskosität erfolgt, ist das Volumen zwischen Misch- und Homogenisierdüse durch einen Verdrängerkörper 9 minimiert.

[0032] Eine der möglichen konstruktiven Ausführungsformen zeigt die Fig. 2.

[0033] Das bevorzugte Gesamtverfahren wird anhand der Fig. 3 weiter erläutert:

[0034] Unmittelbar hinter dem eigentlichen mehrstufigen Düsenreaktor gelangt die Reaktionslösung in den Zwischenpufferkessel 11, (Fig. 3), der die Aufgabe hat, den Düsenreaktor mit seinen vorgeschalteten Dosierpumpen, hydraulisch von dem nachgeschalteten Rohrleitungssystem mit den Austragungspumpen 12 und 13 zu entkoppeln. Hierdurch werden Rückimpulse auf die Dosierpumpen 5 und 6, die Schwankungen im Mikrodosierbereich verursachen können, verhindert. Möglich wäre auch die direkte Einleitung in einen Spinnkessel.

[0035] Der Reaktionsverlauf kann durch direkte Druckmessung in den Düsenreaktor z.B. zwischen Mischdüse 2 und Homogenisierdüse 8 verfolgt werden.

[0036] Der Polymerisationsgrad der Polymerlösungen kann über die Viskositätsmeßgeräte 14 und 15 verfolgt werden. Da die Reaktion in dem Zwischenpufferkessel 11 unter Umständen noch nicht vollständig zu Ende geführt ist und damit die Verwendung der Viskosität als Regelgröße zur Steuerung der Rezeptur erschwert ist, ist der Pufferkessel 11 vorzugsweise mit einem Umpumpkreislauf und dieser besonders bevorzugt mit einem Wärmetauscher 16 versehen. Als Wärmetauscher 16 kommen insbesondere sogenannte KSM-Wärmetauscher (die Heiz- bzw. Kühlschlange ist in einem Rohr wie ein Statik-Mischer geformt) in Frage. Durch Erwärmung auf etwa 50 bis 60°C wird in diesem Bereich eine vollständige Umsetzung erreicht, so daß mit dem Viskositätsmeßwert 14 die Viskositätskonstanz durch Regelung der Dosierpumpen 5 und 6 erreicht werden kann. Weitere mögliche Eingriffsparameter zur Steuerung der Viskosität sind die kontinuierliche bzw. gravimetrische Einwaage des Aminessels über das Verhältnis von Kettenverlängerer zu Kettenabbrecher bzw. durch die Höhe des gewählten Aminüberschusses über den NCO-Endgruppengehalt. Der Druck kann an verschiedenen Stellen der Vorrichtung über Druckmeßgeräte 17 verfolgt werden.

[0037] Die Vorteile des Verfahrens liegen in der Erzielung hoher Durchsätze in dem Düsenreaktor bei gleichmäßiger Produktqualität (z.B. bezüglich Molgewichtsverteilung) und Produktkonzentration, da jedes Volumenteil an Reaktionslösung bei exakt den gleichen Scher- und Konzentrationsbedingungen gemischt und damit zur Reaktion gebracht wurde und praktisch keine Möglichkeit zu Nebenreaktionen (z.B. Vernetzungsreaktionen) besteht.

[0038] Die erfindungsgemäß aufgebauten, segmentierten Polyurethanharnstoff-Elastomere liefern klare, gelfreie stabile Spinnlösungen, die nach üblichen Naß- und besonders nach dem Trockenspinnverfahren auch bei hoher Feststoffkonzentration (z.B. 30 bis 40 Gew.-%) sehr gut verarbeitet werden können. Die erfindungsgemäß hergestellten, vorzugsweise hochkonzentrierten Spinnlösungen besitzen eine hervorragende Viskositätsstabilität sowohl bei 25°C als auch bei 50°C bei Lagerzeiten (z.B. auch bei hohen Konzentrationen) bis zu mindestens 5 Tagen und länger.

[0039] Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäß hergestellten Spinnlösungen eine geringere Viskosität bei vorgegebener Feststoffkonzentration als solche Elastomerlösungen, die nach diskontinuierlichen Polyadditionsverfahren hergestellt werden. Es wird angenommen, daß ein linearer Polymeraufbau erzielt wird, was sich nicht nur auf die Produktivität, sondern auch auf ein besseres Spinnverhalten der Elastanlösungen auswirkt.

[0040] Durch die Verwendung des erfindungsgemäßen mehrstufigen Düsenreaktors als Misch- und Homogenisier-Vorrichtung, vorzugsweise mit nachgeschaltetem Zwischenpufferkessel, Umpump-Kreislauf und Wärmetauscher, ermöglicht das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren demnach unter Ausnutzung der Vorteile wie Löslichkeitsverbesserung, Viskositätsverminderung, Viskositätskonstanz auch bei längerer Lagerzeit und erhöhter Temperatur sowie verbesserter Qualitätskonstanz, die Herstellung von Elastomer-Fäden ohne Einbußen in dem thermischen und mechanischen Eigenschaftsprofil der Elastanfäden.

[0041] Gegenstand der Erfindung sind auch Fäden oder Fasern, hergestellt aus den erfindungsgemäßen Spinnlösungen.

[0042] Die erfindungsgemäßen Elastan-Lösungen können auch zur Herstellung von Filmen, Folien, Schläuchen oder Beschichtungen eingesetzt werden.

[0043] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanharnstoff-Elastomeren kann nach an sich bekannten Verfahrensstufen erfolgen. Besonder bewährt hat sich die Synthese nach NCO-Prepolymer-Verfahren, wobei in der

ersten Verfahrensstufe ein höhermolekulares Diol a) im Lösungsmittel oder in der Schmelze mit Diisocyanat c), gegebenenfalls in Gegenwart niedermolekularer Diöle b), zu einem NCO-Prepolymer so umgesetzt wird, daß das NCO-Prepolymer NCO-Endgruppen in bestimmter Menge enthält.

[0044] Als langkettige, höhermolekulare Dihydroxyverbindungen a) (auch Makrodiöle genannt) sind insbesondere Polyesterdiöle und Polyetherdiöle geeignet. Diese Diöle haben im allgemeinen Molekulargewichte von 1.000 bis 8.000, vorzugsweise 1.500 bis 4.000.

[0045] Als Polyesterdiöle sind z.B. Dicarbonsäurepolyester aliphatischer Dicarbonsäuren geeignet, die sowohl mehrere Diöle wie auch mehrere Dicarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren enthalten können. Besonders geeignet sind Adipinsäure-Mischester aus Adipinsäure, Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol, Adipinsäure, Butandiol-1,4 und Neopentylglykol oder Adipinsäure, Butandiol-1,4, Neopentylglykol und Hexandiol-1,6.

[0046] Als langkettige Polyetherdiöle eignen sich besonders Polytetramethylenoxiddiöle oder ihre Copolyether mit anderen etherbildenden Verbindungen wie Ethylenoxid oder Propylenoxid. Es können auch Mischungen aus den genannten Verbindungen eingesetzt werden.

[0047] Weitere höhermolekulare Diolverbindungen, (Makrodiöle) z.B. Dihydroxylactonester oder Dihydroxypolycarbonate wie aus dem Stand der Technik bekannt, können ebenfalls eingesetzt werden, ebenso wie weitere, im Stand der Technik bekannte höhermolekulare Diöle. Diese umfassen auch mit Diisocyanaten verknüpfte Diöle (z.B. im Mol-verhältnis OH/NCO = 2:1 bis 5:4).

[0048] Niedermolekulare Diöle b) sind z.B. Ethylenglykol, Butandiol-1,2, Butandiol-1,4, 1,4- und/oder 1,3-Cyclohexandimethanol, N,N-Bis-(β -hydroxypropyl)-methylamin, N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-piperazin, N,N-Dimethyl-N,N'-hydroxyethyl-hydrazin und andere Verbindungen dieser Stoffklassen.

[0049] Als Diisocyanate c) können die üblichen aromatischen Diisocyanate eingesetzt werden. Sie werden gegebenenfalls in Kombination (mit geringeren Anteilen) von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten, gegebenenfalls aber auch die (cyclo)aliphatischen Diisocyanate allein verwendet. Besonders brauchbare Ergebnisse erhält man mit 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat bzw. entsprechenden Isomerengemischen mit untergeordneten Mengen an 2,4'- und/oder 2,2'-Isomeren, sowie mit Toluoldiisocyanat (TDI). Selbstverständlich ist es möglich, Mischungen von aromatischen Diisocyanaten zu verwenden. Als Mischungskomponenten oder Einzelkomponenten sind weiterhin beispielsweise nachstehende (cyclo)aliphatische Diisocyanate geeignet, insbesondere 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,8-Octamethylen-diisocyanat, 2/3-Methylhexamethylen-diisocyanat-1,6 oder 2,4-Diisocyanato-1-methyl-cyclohexan sowie die 4,4'-Dicyclohexylmethan-, 4,4'-Dicyclohexylalkyliden-, 4,4'-Dicyclohexyletherdiisocyanate oder Isophorondiisocyanat in ihren verschiedenen Stereoisomeren oder Stereoisomergemischen.

[0050] Bei der Synthese der segmentierten Elastomeren nach dem NCO-Prepolymerverfahren werden die Makrodiöle in der Schmelze oder in einem Lösungsmittel mit überschüssigen molaren Mengen an Diisocyanaten c) über die Diöle (a+b) so umgesetzt, daß das Reaktionsprodukt Isocyanatendgruppen enthält. Die OH/NCO-Verhältnisse werden zwischen 1:1,4 bis 1:4,0, vorzugsweise 1:1,6 bis 1:3,8, gewählt, so daß NCO-Prepolymere mit einem NCO-Gehalt von 1,4 bis etwa 4,5 Gew.-%, vorzugsweise 1,8 bis 4,0 Gew.-% NCO, entstehen. Dabei muß das OH/NCO-Verhältnis in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Makrodiöls innerhalb des hier vorgegebenen Verhältnisses so gewählt werden, daß der NCO-Gehalt des NCO-Prepolymeren in dem hier bemessenen Bereich fällt.

[0051] Als Katalysatoren sind für die NCO-Prepolymerherstellung geeignet: Lewis-Säuren-Katalysatoren wie Zinn-salze oder z.B. Organozinnverbindungen wie Organozinn-carboxylate oder -halogenide, Dibutylzinndilaurat, anorganische Salze organischer Säuren, z.B. Zinn-octoat, Zinnstearat, Zinnacetat, Bleioctoat, Einschubkatalysatoren wie Organozinnalkoholate, β -dicarbonylverbindungen, -oxide, -mercaptide, -sulfide, Organoaminzinnverbindungen, -phosphinzinnverbindungen; ferner sind Lewis-Basen-Katalysatoren wie tertiäre Amine, Phosphine, Pyridine als Katalysatoren geeignet, wie sie im Stand der Technik der Polyurethanherstellung im Prinzip bekannt sind. Vorzugsweise werden Dibutylzinndilaurat (Desmorapid® Z/Bayer AG) oder Diazobicyclooctan (DABCO®) eingesetzt. Zumeist wird auf den Einsatz von Katalysatoren verzichtet, oftmals werden jedoch geringe Mengen an Desaktivatoren gegenüber Alkalisäuren eingesetzt.

[0052] Werden Lösungsmittel bei der Prepolymerisationsreaktion verwendet, so eignen sich hierfür besonders Chlorbenzol, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid und ganz besonders die zumeist auch als Spinnlösungsmittel benutzten hochpolaren Amid-Lösungsmittel Dimethylformamid und Dimethylacetamid.

[0053] Zur Synthese der segmentierten Polyurethan-harnstoffe werden die gewünschten Harnstoffgruppen durch eine Kettenverlängerungsreaktion der NCO-Prepolymeren mit Diaminen in die Makromoleküle eingeführt. Die in der NCO-Prepolymerstufe synthetisierten NCO-Prepolymeren (auch Makrodiisocyanate genannt) werden in hochpolaren Lösungsmitteln mit Kettenverlängerungsmitteln f), vorzugsweise aliphatischen Diaminen und Kettenabbrechern/Blockiermitteln (sekundäre Monoamine) g) entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Hilfe der mehrstufigen Misch- und Homogenisiervorrichtung lt. Erfindung umgesetzt.

[0054] Bevorzugt werden als Diamine f) geradkettige oder verzweigte Diamine eingesetzt, z.B. 1,2-Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,3-Diamino-cyclohexan oder auch 1,3-Diamino-2,2-dimethylpropan; bevorzugt wird jedoch Ethylendiamin als alleiniges oder überwiegendes Kettenverlängerungsmittel verwendet.

[0055] In Anteilen <50 Mol-X können auch cycloaliphatische Diamine als Co-Kettenverlängerungsmittel verwendet werden, z.B. 1,3-Diamino-cyclohexan.

[0056] Es können auch sekundäre Amine wie Piperazin, N-Methylethylendiamin oder N,N'-Dimethyl-ethylendiamin als Codiamine mitverwendet werden, jedoch ist dies weniger bevorzugt.

[0057] Die Kettenverlängerungsreaktion erfolgt bevorzugt in Lösung unter Verwendung hochpolarer Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, vorzugsweise jedoch Dimethylformamid oder insbesondere Dimethylacetamid.

[0058] Die für den bevorzugten Trockenspinnprozeß notwendige Viskosität der Elastomerlösung liegt im allgemeinen im Bereich von 10 bis 350 Pa.s bei 50°C und einer Schergeschwindigkeit von 23 s^{-1} , wobei die Konzentration der Spinnlösung zwischen 18 und 34 Gew.-% betragen kann. Die nach dem erfindungsgemäß beschriebenen Verfahren hergestellten Elastomerlösungen können Feststoffkonzentrationen bis zu 40 % und mehr aufweisen, wobei die Viskosität der Elastomerlösung im Bereich von 100 bis 250 Pa.s bei 50°C (Schergeschwindigkeit 23 s^{-1}) beträgt.

[0059] Im Trockenspinnprozeß können die - gegebenenfalls bis ca. 120°C erwärmten - Spinnlösungen mit Viskositäten von mindestens 30 Pa.s bei 50°C durch Düsen in einen auf etwa 150 bis 250°C beheizten, etwa 4 bis 8 m langen Spinnschacht, in den auf etwa 150 bis 350°C beheizte Luft oder Inertgase wie Stickstoff oder Dampf eingeblasen werden, versponnen werden.

[0060] Die erfindungsgemäß hergestellten Lösungen besitzen eine Viskositätsstabilität von mindestens $\pm 20\%$ über mindestens 5 Tage, vorzugsweise mindestens 7 Tage und sind gegenüber dem diskontinuierlichen Verfahren deutlich günstiger.

[0061] Durch die Verwendung einer geringen Menge eines monofunktionellen Kettenabbrechers während der Kettenverlängerungsreaktion, läßt sich das gewünschte Molekulargewicht problemlos einstellen.

[0062] Völlig überraschend entstanden gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren Spinnlösungen von verminderter Viskosität bei ansonsten gleichartiger Zusammensetzung. Hierdurch wird eine Verspinnung aus höherkonzentrierten Lösungen möglich.

[0063] Den erfindungsgemäß hergestellten Elastomerlösungen können auch die für verschiedenste Zwecke dienenden üblichen Additive i) in wirksamen Mengen zugesetzt werden. Genannt seien z.B. Antioxidantien, Lichtschutzmittel, UV-Absorber, Schönungsfarbstoffe, Pigmente, Färbearbeitungsmittel (z.B. tertiär Amin-haltige Oligomere oder Polymere), Antistatika, DMF-lösliche Silikonöle, adhäsiv wirksame Zusätze wie Magnesium-, Calcium-, Lithium-, Zink- und Aluminiumsalze langkettiger Carbonsäuren wie -stearate, -palmitate oder Dimerfettsäuren oder beliebige Gemische dieser Salze oder auch Zusätze von feinteiligen Zinkoxiden, welche bis zu 15 Gew.-% andere Oxide, z.B. Magnesiumoxid oder Calciumoxid oder Carbonate, z.B. Ca- oder Magnesiumcarbonate, enthalten können. Durch derartige Zinkoxide mit Erdalkalioxiden oder -Carbonaten als Zusätze kann eine hervorragende Chlorbeständigkeit von Ether- wie auch Polyester-Elastomerfäden gegen Chlorwasser (Waschmittel/Schwimmbäder/Bleichmittel) erzielt werden, ohne daß man eine hohe Reinheitsforderung, z.B. im Zinkoxid- oder Spuren-Schwefel-Gehalt, einhalten müßte.

[0064] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Elastomerlösungen können nach den angegebenen Verfahren zu Elastomerfäden versponnen, jedoch auch zu Folienbeschichtungen oder ähnlichen Flächengebilden verarbeitet werden. Dies kann durch Auftrocknen oder durch Koagulation geschehen.

[0065] Die erfindungsgemäßen Elastomerlösungen zeigen eine ungewöhnliche Kombination von hervorragender Löslichkeit und Viskositätskonstanz, selbst bei hoher Temperatur und langen Lagerzeiten.

Meßmethoden:

[0066] Die in den Beispielen erwähnten Meßgrößen wurden wie folgt bestimmt: Die inhärente Viskosität (η_i) der Elastomeren wurde in verdünnter Lösung von 0,5 g/100 ml Dimethylacetamid bei 30°C durch Bestimmung der relativen Viskosität η_r gegenüber dem reinen Lösungsmittel bestimmt und nach der Formel

$$\eta_R = \frac{t_1}{t_0}$$

t_1 : Durchlaufzeit (s) der Polymerlösung
 t_0 : Durchlaufzeit (s) des reinen Lösungsmittels

$$\eta_i = \frac{\ln \eta_r}{c}$$

umgerechnet.

[0067] Die Feinheitfestigkeit wurde in Anlehnung an DIN 53 815 bestimmt (cN/dtex). Die Höchstzugkraftdehnung

(in %) erfolgte ebenfalls nach DIN 53 815. Der Modul bei 100 % bzw. 300 % erstmaliger Dehnung wurde bei einer Dehnungsgeschwindigkeit von 4×10^{-3} Meter pro Sekunde in cN/dtex bestimmt. Die Restdehnung wurde nach fünfmaliger Ausdehnung auf 300 % und nach einer Erholungszeit von 60 Sekunden bestimmt. Die Messung von Heat distortion Temperatur (HDT), Heißreißzeit (HRZ) bzw. Heißwasserspannungsabfall (HWSA) erfolgt nach Methoden, die in Chemiefasern/Textilindustrie, Januar 1978, Heft 1178, 28.180. Jahrgang auf Seite 44 bis 49 beschrieben sind. Entsprechende Angaben finden sich auch in DE-A-25 42 500 (1975).

[0068] Die Verspinnung erfolgte nach dem Trockenspinnprozeß gemäß den Beispielen unter folgenden Bedingungen:

Schachttemperatur	200°C
Lufttemperatur	220°C
Luftmenge	40 m ³ /h
Düse	12 Loch, Durchmesser 0,3 mm
Spinnkopftemperatur	80°C
Luftdralldüse	0,6 bar
Abzug der Galetten 1, 2, 3	325/340/340 m/min

Beispiele

Beispiel 1 (NCO-Prepolymerlösung für Beispiel 3, 4, 5, 7 und 8)

[0069] 25.000 g eines Polyesterdiols vom Molekulargewicht $M_n = 2.014$ auf der Basis von Adipinsäure, Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol (Molverhältnis der Dirole 65:35) wurden mit 13.175 g Dimethylacetamid gemischt und mit 5.741 g Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (Desmodur® 44/Bayer AG) versetzt. Anschließend wurde 40 Minuten auf 50°C erwärmt, bis der NCO-Gehalt des NCO-Prepolymeren 2,60 % betrug. Der Feststoffgehalt der NCO-Prepolymerlösung betrug 70 %.

Beispiel 2 (NCO-Prepolymerlösung für Beispiel 6 und 9)

[0070] 18.000 g eines Polyesterdiols (auf der Basis Adipinsäure, Hexandiol-1,6, Butandiol-1,4, Neopentylglykol; Molverhältnis der Dirole: 64:17:19) mit Molekulargewicht M_n von 3.313 und 7.714 g eines Polytetramethylenetherdiols (Terathane® 2.000, Du Pont, M_n von 2.066) wurden mit 12.857 g Dimethylacetamid gemischt und mit 4.286 g Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat versetzt. Anschließend wurde die Mischung 60 Minuten auf 50°C erwärmt, bis der NCO-Gehalt des NCO-Prepolymeren 2,14 % (bezogen auf Feststoff) betrug. Der Feststoffgehalt der NCO-Prepolymerlösung betrug 70 %.

Beispiel 3 (Vergleichsversuch-Carbamat-Methode) zu Beispiel 7 und 8)

[0071] Zu einer Mischung aus 26 g Ethylendiamin, 1,6 g Diethylamin und 4.463 g Dimethylacetamid wurden 60 g CO₂ zugegeben. Zu dieser frisch hergestellten Carbamatsuspension wurden unter intensivem Rühren 2.000 g der NCO-Prepolymerlösung aus Beispiel 1 innerhalb von 15 Minuten zugesetzt. Man erhält eine klare Lösung mit einem Elastomerfeststoffgehalt von 22 % und einer Lösungsviskosität von 39 Pa.s/20°C. Die inhärente Viskosität betrug 1,06 dl/g. Zu dieser viskosen Elastomerlösung wurden, bezogen auf Polyurethan-Feststoff, 0,3 Gew.-% Mg-Stearat, 1 Gew.-% Cyanox® 1790 (American Cyanamid, USA), 0,5 Gew.-% Tinuvin 622 (Ciba-Geigy) 7 ppm Makrolex® - Violett B (Bayer AG), 0,5 Gew.-% des Polyethersiloxans Silvet® L7607 (ein Polyether/Polydimethylsiloxan-copolymer, Lieferfirma Union Carbide Corp., USA), zugesetzt. 3.000 g dieser Polymerlösung wurden nach dem Trockenspinnverfahren versponnen.

[0072] Die Verspinnung der Lösung erfolgte nach dem Trockenspinnverfahren über eine 12-Loch-Düse mit Bohrungen von je 0,3 mm Durchmesser. Schachtheiztemp. 200°C, Lufttemperatur 220°C, Abzugsgeschw. 340 ml/min unter Verwendung eines Luftdrallgebers. Die textilen Daten sind in Tabelle 1 und das Langzeitviskositätsverhalten ist in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiel 4 (Vergleich zu Beispiel 7)

[0073] Zu einer Mischung aus 26 g Ethylendiamin, 1,6 g Diethylamin und 2.732 g Dimethylacetamid wurden 60 g CO₂ gegeben. Zu dieser Carbamatsuspension wurden unter Rühren 2.000 g der NCO-Prepolymerlösung nach Beispiel 1 innerhalb von 15 Minuten zugesetzt. Man erhält eine klare Elastomerlösung mit einem Elastomerfeststoffgehalt von

30 Gew.-% und einer Lösungsviskosität von 121 Pa.s/ 50°C. Die inhärente Viskosität betrug 1,24 dl/g. Zu dieser viskosen Elastomerlösung wurden Zusätze, wie in Beispiel 3 beschrieben, zugegeben. Sie wurde analog dem Beispiel 3 nach dem Trockenspinnverfahren versponnen. Die Daten der erhaltenen Fäden sind in Tab. 1 und das Langzeitviskositätsverhalten ist in Tab. 2 wiedergegeben.

Beispiel 5 (Vergleich zu Beispiel 8)

[0074] Zu einer Mischung aus 26 g Ethylendiamin, 1,6 g Diethylamin und 2.052 g Dimethylacetamid wurden 60 g CO₂ gegeben. Zu dieser Carbamatsuspension wurden unter Rühren 2.000 g der NCO-Prepolymerlösung nach Beispiel 1 innerhalb von 15 Minuten zugesetzt. Man erhält eine klare, Elastomerlösung mit einem Elastomerfeststoffgehalt von 35 Gew.-% und einer Lösungsviskosität von 158 Pa.s/50°C. Die inhärente Viskosität betrug 0,99 dl/g. Zu dieser viskosen Elastomerlösung wurden Zusätze, wie in Beispiel 3 beschrieben, zugegeben und sie wurde analog versponnen. Die Daten der erhaltenen Fäden sind in Tab. 1 und das Langzeitviskositätsverhalten ist in Tab. 2 wiedergegeben.

Beispiel 6 (Vergleich zu Beispiel 9)

[0075] Zu einer Mischung aus 21,7 Ethylendiamin, 4.445 g Dimethylacetamid und 1,4 g Diethylamin wurden 60 g CO₂ gegeben. Zu dieser Carbamatsuspension wurde unter intensivem Rühren 2.000 g der NCO-Prepolymerlösung nach Beispiel 2 innerhalb von 15 Minuten zugesetzt. Man erhält eine klare Elastomerlösung mit einem Elastomerfeststoffgehalt von 22 Gew.-% und einer Lösungsviskosität von 61 Pa.s/20°C. Die inhärente Viskosität betrug 1,38 dl/g. Zu dieser viskosen Elastomerlösung wurden die Zusätze, wie in Beispiel 3 beschrieben, zugegeben. Sie wurde nach dem Trockenspinnverfahren versponnen. (Daten der Fäden in Tab. 1).

Beispiel 7

[0076] In der Anlage gemäß Fig. 3 und unter Verwendung des mehrstufigen Düsenreaktors gemäß Fig. 2 wurde eine Elastomerlösung mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% hergestellt.

[0077] In den Behälter 3 wurden 53,5 Teile der auf 39,2 Gew.-% verdünnten, laut Beispiel 1 hergestellten NCO-Prepolymerlösung und in Behälter 4 17,8 Teile Aminlösung vorgelegt. Die Aminlösung hatte folgende Zusammensetzung:

394,8 Teile Ethylendiamin
24,6 " Diethylamin
17.430,0 " Dimethylacetamid

[0078] Der Durchmesser der Stoffdüse 1 und der Mischdüse 2 (s. Fig. 2) betrug 0,5 mm bzw. 0,75 mm. Der Durchmesser der Bohrungen in der Homogenisierdüse 0,75 mm. Die NCO-Prepolymerlösung wurde dem Düsenreaktor mit einem Vordruck von 25 bar und einem Massenstrom von 45 kg/h und die Aminlösung mit einem Vordruck von 28 bar und einem Massenstrom von 15 kg/h mittels der Dosierpumpen 5 und 6 zugeführt. Die Verweilzeit in der Mischzone betrug ca. 0,5 bis 5 ms. Danach gelangte die Reaktionslösung in den Nachreaktionsteil, in welchem sie zur Nachreaktion auf 50°C mit dem Wärmetauscher 16 erwärmt wurde. Die Zahnradpumpe 12 bewegte den Massenstrom mit 90 kg/h und förderte 30 kg/h in den Wärmetauscher sowie 60 kg/h aus dem Nachreaktionsteil. Anschließend wird die fertige, klare, homogene und gelfreie Elastomerlösung mit der Austragspumpe 13 aus der Vorrichtung gefördert. Die Elastomerlösung hat einen Elastomerfeststoffgehalt von 30 Gew.-% und eine Lösungsviskosität von nur 56 Pa.s/ 50°C. Die inhärente Viskosität betrug 1,13 dl/g. In dieser Elastomerlösung wurden Zusätze wie in Beispiel 3 zugegeben. Die Polymerlösung wurde analog nach dem Trockenspinnverfahren versponnen (Daten der Fasern sind in Tab. 1 und das Langzeitviskositätsverhalten in Tab. 2 wiedergegeben).

Beispiel 8 und 9

[0079] Die Beispiele 8 und 9 wurden entsprechend dem Beispiel 7 in der dort beschriebenen Vorrichtung unter den gleichen Reaktionsbedingungen ausgeführt. Die Zusammensetzung der Ausgangskomponenten sowie die Viskosität und die inhärente Viskosität der erhaltenen Elastomerlösungen zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3

	Beispiel 8	Beispiel 9
<u>Vorlage Behälter 3:</u>		

Tabelle 3 (fortgesetzt)

	Beispiel 8	Beispiel 9
NCO-Prepolymer mit der Prepolymer-Konzentration	aus Beispiel 1 45,75 %	aus Beispiel 2 28,86 %
<u>Vorlage Behälter 3:</u>	45,9 Teile	72,8 Teile
<u>Vorlage Behälter 4:</u>	15,3 Teile	24,3 Teile
<u>Zusammensetzung Vorlage</u>		
<u>Behälter 4:</u>		
- Ethylendiamin	394,8 Teile	325,8 Teile
- Diethylamin	24,6 Teile	20,3 Teile
- Dimethylacetamid	14.880,0 Teile	23.910,8 Teile
Die erhaltene Elastomerlösung zeigte folgende Charakteristiken:		
- Feststoffgehalt	35 %	22 %
- Viskosität	70 Pa.s/50°C	90 Pa.s/20°C
- inhärente Viskosität (s. Meßvorschrift)	1,01 dl/g	1,32 dl/g

[0080] Den erhaltenen Elastomerlösungen wurden, wie in Beispiel 3 beschrieben, Zusätze zugegeben. Sie wurden analog diesem Beispiel nach dem Trockenspinnverfahren versponnen. In Tabelle 1 sind die textilen Daten und in Tabelle 2 das Langzeitviskositätsverhalten zusammengefaßt. Es sei besonders darauf verwiesen, daß man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Elastanfäden mit erhöhter Dehnbarkeit erhält, was für eine Reihe von Anwendungsgebieten von besonderem Vorteil ist.

Tabelle 1

- Textile Daten -

Bsp.	Feststoff der Spinnlösung	Kettenabbrecher	Titer (dtex)	FF (cN/dtex)	FF-ist (cN/dtex)	HZKD (%)	ε (%)	R 100 (cN/dtex)	R 300 (cN/dtex)	HDT (°C)	ηi
3	22 %	DEA	154	0,86	4,61	436	21	0,064	0,264	176	1,06
7	30 %	DEA	157	1,06	5,76	444	20	0,059	0,316	179	1,13
8	35 %	DEA	152	1,06	6,31	498	23	0,056	0,199	172	1,01
6	22 %	DEA	160	0,93	6,57	603	18	0,067	0,138	176	1,38
9	22 %	DEA	147	0,95	6,68	601	13	0,040	0,101	168	1,32

Bsp. 4 und 5 waren nicht verspinnbar, da die Lösungen verpastet waren

FF: Feinheitsfestigkeit
FF-ist: Feinheitsfestigkeit bezogen auf Ausgangstiter
HZKD: Höchstzugkraftdehnung (Bruchdehnung)
ε: Restdehnung nach fünfmaliger Dehnung bis 300 %
R 100 / R 300: Kraftaufnahme bei 100 bzw. 300 % Dehnung
HRZ: Heißreißzeit; Zeit, bei der der Faden definierter Dehnung bei 200°C reißt
HDT: heat distortion temperature; Temperatur, bei der der Faden mit definierter Belastung reißt

$$\eta_i: \eta \text{ inhärent} = \frac{\eta R}{C}$$

Tabelle 2

Standzeitverhalten der Elastomerlösungen aus den Beispielen 3, 4, 5, 7, 8 bei 25°C				
Beispiel	Lösungsviskositäten [Pa.s (50°C; in Beispiel 3: 20°C)]			
	1.	2.	5.Tag	Δ
3 (Vgl.)	38	36	36	- 8 %
4 (Vgl.)	121	159	verpastet	

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Standzeitverhalten der Elastomerlösungen aus den Beispielen 3, 4, 5, 7, 8 bei 25°C				
Beispiel	Lösungviskositäten [Pa.s (50°C; in Beispiel 3: 20°C)]			
	1.	2.	5. Tag	Δ
5 (Vgl.)	158	verpastet		
7 (erf.gem.)	56	59	64	+14 %
8 (erf.gem.)	70	n.b.	75	+ 7 %
Δ : Gesamtänderung der Lösungviskosität in Prozent gegenüber der Ausgangsviskosität n.b.: nicht bestimmt				

Beispiel 7a

Verwendung einer Langzeitdüse nach Fig. 1b (nicht erfindungsgemäß)

[0081] In der Anlage gemäß Fig. 3 und unter Verwendung eines Düsenreaktors nach Fig. 1b wurde versucht eine Elastomerlösung mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% und bei gleicher Rezeptur wie in Beispiel 7 herzustellen.

[0082] Der Durchmesser der Stoffdüse 23 betrug 0,4 mm und die Mischdüse 24 hatte zwei Bohrungen mit 0,6 mm Durchmesser. Das NCO-Prepolymer wurde zunächst bei einem Vordruck von 30 bar und einem Massenstrom von 45 kg/h und die Aminlösung mit einem Vordruck von 35 bar und einem Massenstrom von 15 kg/h zugeführt. Die Verweilzeit in der Mischzone betrug etwa 100 ms. Nach kurzer Fahrzeit traten unkontrollierte Druckschwankungen bis > 40 bar auf, die mit einer Verquallung der austretenden Reaktionslösung verbunden waren, so daß der Versuch abgebrochen werden mußte.

Beispiel 7b

Verwendung einer Kurzzeitdüse nach Fig. 1a (nicht erfindungsgemäß)

[0083] In der Anlage gemäß Abb. 3 und unter Verwendung des Düsenreaktors nach Fig. 1a wurde versucht eine Elastomerlösung mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% und bei gleicher Rezeptur wie in Beispiel 7 herzustellen.

[0084] Der Durchmesser der Stoffdüse 21 betrug 0,4 mm und die Mischdüse 22 hatte eine Bohrung von 0,6 mm Durchmesser. Das NCO-Prepolymer wurde zunächst bei einem Vordruck von 20 bar und einem Massenstrom von 45 kg/h und die Aminlösung mit einem Vordruck von 25 bar und einem Massenstrom von 15 kg/h zugeführt. Die Verweilzeit in der Mischzone betrug etwa 5 ms.

[0085] Die hieraus erhaltene Spinnlösung enthielt Mikrogele die beim anschließenden Trockenspinnen der Spinnenlösung zu wiederholten Fasernabrissen führten.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten Elastan-Spinnlösungen mit verbesserten Fließeigenschaften und hoher Viskositätskonstanz aus schnell reagierenden Polyadditionskomponenten, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionskomponenten aus den Ansatzbehältern in einen mehrstufigen Düsenreaktor, bestehend aus einer Mischkammer (10) mit einer Stoffdüse (1), einer Mischdüse (2) und einer Homogenisierdüse (7), die unmittelbar hintereinandergeschaltet sind, kontinuierlich eindosiert werden, in der ersten Stufe des mehrstufigen Düsenreaktors die Reaktionskomponenten in der Mischdüse (2) des Reaktors in bis 10 ms miteinander vermischt werden, die reagierende Mischung in einer zweiten Stufe in einer Homogenisierdüse (7) homogenisiert wird und anschließend in einem nachgeschalteten Reaktor ausreagiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionskomponenten NCO-Prepolymere und cycloaliphatische oder aliphatische Diamine sind und die Diamine über eine Stoffdüse (1) der Mischdüse (2) zugeführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die NCO-Prepolymere aus a) Polyester- oder Polyetherdiolen oder Mischungen aus Polyester- und Polyetherdiolen mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 8000.

Diisocyanat c) und gegebenenfalls niedermolekulare Diolen b) hergestellt sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Diamin Ethylendiamin eingesetzt wird.
- 5 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar hinter dem Düsenreaktor die Reaktionslösung in einen Zwischenpufferkessel (11) geführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß an den Zwischenpufferkessel (11) ein Umpump-kreislauf mit einem Wärmetauscher (16) geschaltet ist.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität im Umpumpkreislauf konstant gehalten wird dadurch, daß die Viskosität im Umpump-kreislauf gemessen wird und als Steuergröße für die Eindosierung der Reaktionskomponenten verwendet wird.
- 15 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor bis zum Ende der Mischdüse (2) von 0,1 bis 5 ms beträgt.
9. Gelfreie Polyurethanharnstoff-Elastomer-Spinnlösungen erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 8 mit einer Viskosität von 10 - 350 Pa.s gemessen bei 50 °C und einer Schergeschwindigkeit von 23 s^{-1} ,
20 dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Feststoffkonzentration von > 30 Gew.-% und eine Viskositätsstabilität von mindestens +/- 20 % bei mindestens 5 Tage Lagerung bei 50 °C aufweisen.
10. Spinnlösungen gemäß Anspruch 9 hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1-8.
- 25 11. Fasern oder Fäden, hergestellt aus Spinnlösungen gemäß den Ansprüchen 9 bis 10.
12. Mehrstufendüsenreaktor zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 - 8, bestehend aus einer Mischkammer (10) mit einer Stoffdüse (1), einer Mischdüse (2) und einer Homogenisierdüse (7), die unmittelbar hintereinander geschaltet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit der Reaktionskomponenten, die in
30 den Reaktor strömen und von denen einer über die Stoffdüse (1) und weitere Reaktanten über die Mischkammer (10) zugeführt werden, bis zur vollständigen Vermischung am Ende der Mischdüse (2) $\leq 10 \text{ ms}$ beträgt und daß die Rückvermischung in dem Bereich der Mischkammer (10) zwischen der Stoffdüse (1) und der Mischdüse (2) vermieden wird.
- 35 13. Mehrstufendüsenreaktor gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß Stoffdüse (1) und Mischdüse (2) axial hintereinander geschaltet sind und sich an die Mischdüse (2) ein Verdrängerkörper (9) vor der Homogenisierdüse (7) anschließt, der die Reaktionsmischungen zu den Bohrungen (8) der Homogenisierdüse (7) leitet.
- 40 14. Mehrstufendüsenreaktor gemäß den Ansprüchen 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit der Reaktionskomponenten in der Mischkammer (10) bis zum Ende der Mischdüse (2) $\leq 10 \text{ ms}$ beträgt.
15. Mehrstufendüsenreaktor gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit der Reaktionskomponenten von 0,1 bis 5 ms beträgt.

Claims

1. Continuous process for the production of highly concentrated elastane spinning solutions with improved flow properties and high viscosity stability from fast-reacting polyaddition components, characterized in that the reaction
50 components are continuously metered from the batch containers into a multi-stage nozzle reactor, consisting of a mixing chamber (10) with a substance nozzle (1), a mixing nozzle (2) and a homogenizing nozzle (7) which are connected directly in series, in the first stage of the multi-stage nozzle reactor the reaction components are mixed together in the mixing nozzle (2) of the reactor in up to 10 ms, in a second stage the reacting mixture is homogenized in a homogenizing nozzle (7) and then reacted fully in a downstream reactor.
- 55 2. Process according to Claim 1, characterized in that the reaction components are NCO prepolymers and cycloaliphatic or aliphatic diamines and the diamines are fed to the mixing nozzle (2) via a substance nozzle (1).

3. Process according to Claim 2, characterized in that the NCO prepolymers are produced from a) polyester or polyether diols or mixtures of polyester and polyether diols with a molecular weight of 1000 to 8000, diisocyanate c) and optionally low-molecular diols b).
- 5 4. Process according to Claim 1 and 2, characterized in that ethylene diamine is used as diamine.
5. Process according to Claims 1-4, characterized in that the reaction solution is fed into an intermediate buffer reactor (11) directly behind the nozzle reactor.
- 10 6. Process according to Claim 5, characterized in that a recirculating circuit with a heat exchanger (16) is connected to the intermediate buffer reactor (11).
7. Process according to Claim 6, characterized in that the viscosity in the recirculating circuit is kept constant in that the viscosity in the recirculating circuit is measured and is used as control variable for the metering of the reaction components.
- 15 8. Process according to Claims 1 to 7, characterized in that the residence time of the reactants in the reactor up to the end of the mixing nozzle (2) is from 0.1 to 5 ms.
- 20 9. Gel-free polyurethane urea elastomer spinning solutions obtainable by the process according to one of Claims 1-8 with a viscosity of 10-350 Pa.s measured at 50 °C and a shear rate of 23 s^{-1} , characterized in that they have a solids concentration of > 30 wt.% and a viscosity stability of at least +/- 20% when stored at 50°C for at least five days.
- 25 10. Spinning solutions according to Claim 9 produced by the process according to Claims 1-8.
11. Fibres or filaments, produced from spinning solutions according to Claims 9 to 10.
- 30 12. Multi-stage nozzle reactor for implementing the process according to one of Claims 1-8, consisting of a mixing chamber (10) with a substance nozzle (1), a mixing nozzle (2) and a homogenizing nozzle (7) which are connected directly in series, characterized in that the residence time of the reaction components which flow into the reactor and of which one is fed via the substance nozzle (1) and further reactants via the mixing chamber (10) is $\leq 10 \text{ ms}$ up to complete mixing at the end of the mixing nozzle (2) and in that back-mixing is avoided in the region of the mixing chamber (10) between the substance nozzle (1) and the mixing nozzle (2).
- 35 13. Multi-stage nozzle reactor according to Claim 12, characterized in that substance nozzle (1) and mixing nozzle (2) are axially connected in series and a torpedo (9) which guides the reaction mixtures to the holes (8) of the homogenizing nozzle (7) adjoins the mixing nozzle (2) in front of the homogenizing nozzle (7).
- 40 14. Multi-stage nozzle reactor according to Claims 12 and 13, characterized in that the residence time of the reaction components in the mixing chamber (10) up to the end of the mixing nozzle (2) is $\leq 10 \text{ ms}$.
15. Multi-stage nozzle reactor according to Claim 14, characterized in that the residence time of the reaction components is from 0.1 to 5 ms.

Revendications

1. Procédé en continu, pour la préparation de solutions de filage d'élasthane de concentration élevée avec des propriétés de fluidité améliorées et une constance de viscosité supérieure à partir de composants de polyaddition réagissant rapidement, caractérisé en ce que les composants réactionnels sont dosés en continu à partir d'un récipient de chargement dans un réacteur à buses à plusieurs étapes, constitué d'une chambre de mélange (10) avec une buse pour composant (1), une buse de mélange (2) et une buse d'homogénéisation (7), qui sont placées directement l'une derrière l'autre, dans la première étape du réacteur à buses à plusieurs étapes les composants réactionnels étant mélangés les uns avec les autres dans la buse de mélange (2) du réacteur pendant jusqu'à 10 ms, le mélange réagissant dans une deuxième étape étant homogénéisé dans une buse d'homogénéisation (7) et finalement cesse de réagir dans un réacteur placé en aval.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composants réactionnels sont des prépolymères NCO et des diamines cycloaliphatiques ou aliphatiques et en ce que les diamines sont amenées dans la buse de mélange (2) par la buse de composant (1).
- 5 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les prépolymères NCO sont préparés à partir de a) des polyester- ou polyéther-diols ou des mélanges de polyester-et polyéther-diols avec une masse moléculaire de 1 000 à 8 000, des diisocyanates c) et éventuellement des diols de masse moléculaire faible b).
- 10 4. Procédé selon la revendication 1 et 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme diamine l'éthylènediamine.
- 5 6. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution réactionnelle est amenée directement derrière le réacteur à buses dans un conteneur tampon intermédiaire (11).
- 15 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la viscosité est maintenue constante dans le circuit de pompage du fait que la viscosité dans le circuit de pompage est mesurée et est utilisée comme grandeur de contrôle pour le dosage des composants réactionnels.
- 20 8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le temps de séjour des réactifs dans le réacteur jusqu'à la fin de la buse de mélange (2) s'élève de 0,1 à 5 ms.
- 25 9. Solutions de filage d'élastomère de polyuréthane-urée exemptes de gel pouvant être préparées selon le procédé selon l'une des revendications 1 à 8 avec une viscosité de 10 à 350 Pa.s mesurée à 50 °C et une vitesse de cisaillement de 23 s⁻¹, caractérisées en ce qu'elles présentent une concentration de matière solide > 30 % en poids et une stabilité de viscosité d'au moins +/- 20 % pendant au moins 5 jours de stockage à 50 °C.
- 30 10. Solution de filage selon la revendication 9 préparée par le procédé selon les revendications 1 à 8.
- 35 11. Fibres ou fils, fabriqués à partir de solutions de filage selon les revendications 9 à 10.
- 40 12. Réacteur à buses à plusieurs étapes pour réaliser le procédé selon l'une des revendications 1 à 8, constitué d'une chambre de mélange (10) avec une buse de composé (1), une buse de mélange (2) et une buse d'homogénéisation (7), qui sont placées directement les unes derrière les autres, caractérisé en ce que le temps de séjour des composants réactionnels qui pénètrent dans le réacteur et dont l'un est amené par la buse de composé (1) et les autres réactifs par la buse de mélange (10), jusqu'au mélange complet à la fin de la buse de mélange (2) est ≤ 10 ms et que le mélange en retour dans la chambre de mélange (10) entre la buse de composé (1) et la buse de mélange (2) est évité.
- 45 13. Réacteur à buses à plusieurs étapes selon la revendication 12, caractérisé en ce que la buse de composé (1) et la buse de mélange (2) sont placées l'une derrière l'autre axialement et un corps entraîneur (9) se raccorde sur la buse de mélange (2) devant la buse d'homogénéisation (7), qui conduit les mélanges réactionnels aux trous (8) de la buse d'homogénéisation (7).
- 50 14. Réacteur à buses à plusieurs étapes selon les revendications 12 et 13, caractérisé en ce que le temps de séjour des composés réactionnels dans la chambre de mélange (10) jusqu'à la fin de la buse de mélange (2) est ≤ 10 ms.
- 55 15. Réacteur à buses à plusieurs étapes selon la revendication 14, caractérisé en ce que le temps de séjour des composés réactionnels est de 0,1 à 5 ms.

FIG.1a

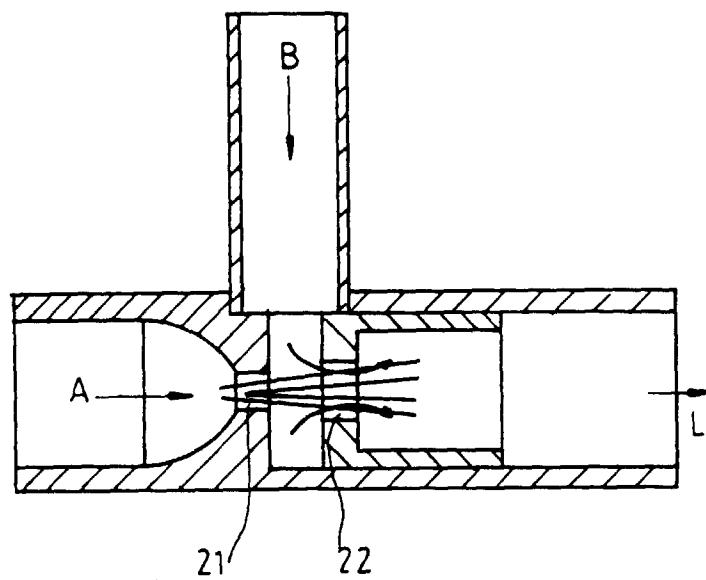
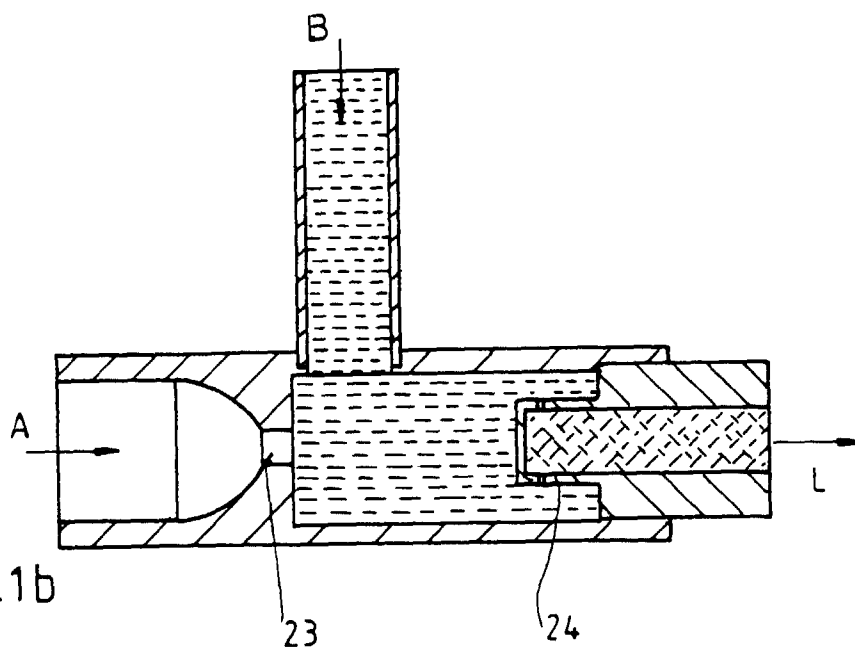


FIG.1b



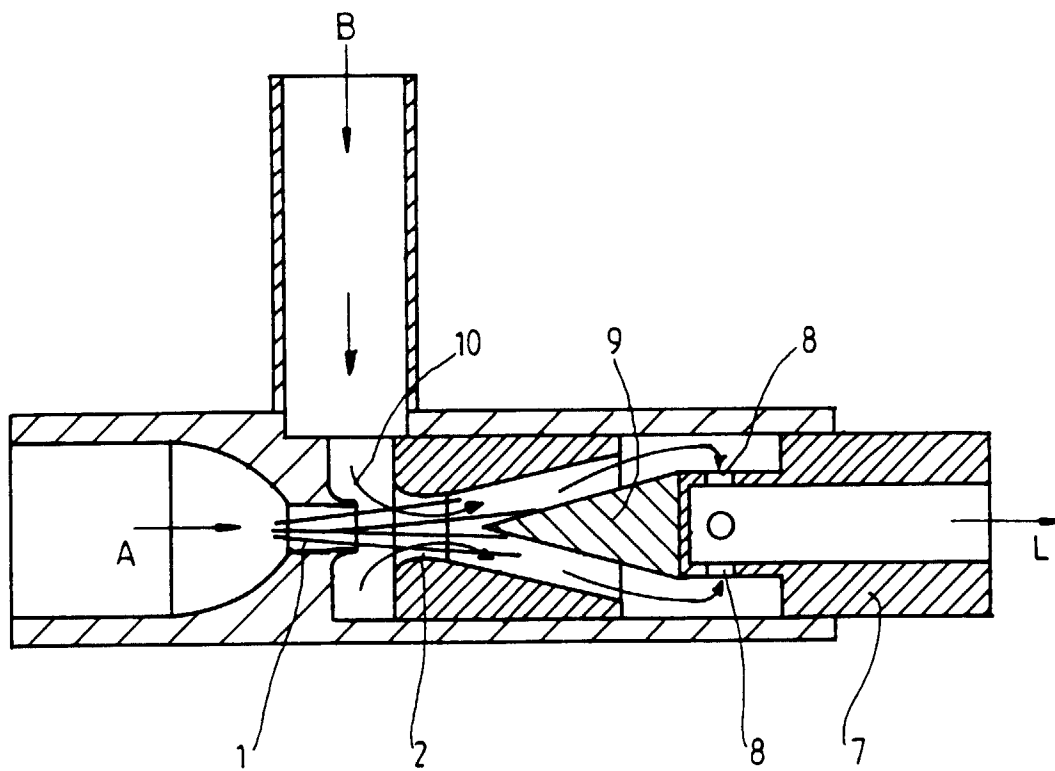


FIG. 2

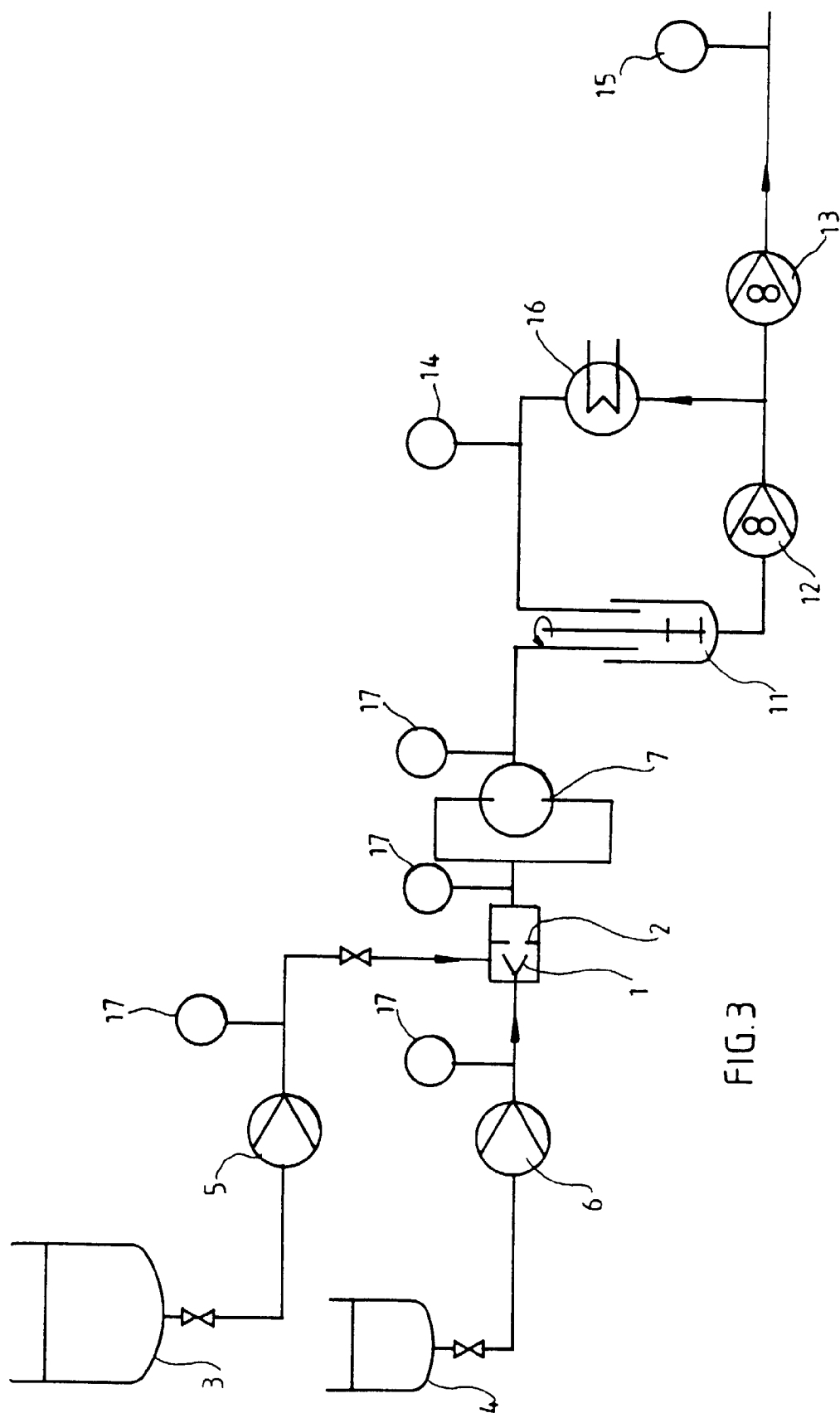


FIG. 3