



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
27.05.92 Patentblatt 92/22

⑤① Int. Cl.⁵ : **D01F 6/70, D01D 5/16**

②① Anmeldenummer : **87907735.2**

②② Anmeldetag : **11.12.87**

⑧⑥ Internationale Anmeldenummer :
PCT/CH87/00169

⑧⑦ Internationale Veröffentlichungsnummer :
WO 88/04703 30.06.88 Gazette 88/14

⑤④ **POLYURETHANELASTOMERFADEN UND DESSEN VERWENDUNG.**

③⑩ Priorität : **17.12.86 CH 5011/86**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
21.12.88 Patentblatt 88/51

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
27.05.92 Patentblatt 92/22

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB IT LI NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DE-A- 1 944 507
DE-A- 2 264 760

⑦③ Patentinhaber : **Rhône-Poulenc Viscosuisse
SA**
CH-6020 Emmenbrücke (CH)

⑦② Erfinder : **TOSCAN, Maria**
Eichstrasse 41
CH-6330 Cham (CH)
Erfinder : **HUMBRECHT, Rémy**
Udelbodenstrasse 89
CH-6014 Littau (CH)

⑦④ Vertreter : **Herrmann, Peter Johannes**
c/o Rhône-Poulenc Viscosuisse SA
Patentabteilung R1P
CH-6020 Emmenbrücke (CH)

EP 0 295 271 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

Die vorliegende Erfindung betrifft einen glatten, schmelzgesponnenen, multifilen Elastomorfaden aus Polyurethanen mit einer Härte von 80 bis 95° Shore sowie dessen Verwendung.

Die Herstellung von schmelzgesponnenen elastomeren Polyurethanfäden, welche aus mindestens 85 Gew.-% segmentierten Polyurethanen bestehen, ist bekannt. Solche Fäden waren wegen des Verklebens nach dem Spinnen jedoch praktisch nicht verwertbar. Eine Abhilfe wurde durch chemische Abwandlung des Polyurethans erzielt.

Ein solches Verfahren, in welchem auf chemischem Weg die Verklebung von extrudierten Endlosfäden reduziert werden konnte, ist bekannt (DE-A-22 04 470).

In dem bekannten Verfahren werden Polyimide in die Polymerkette eingebaut oder der Polymerschmelze zugefügt. Die mit dem erhaltenen Polymer erzeugten Endlosfäden müssen mit sehr niedrigen Geschwindigkeiten aufgewickelt und in einem zweiten Arbeitsgang verstreckt werden. Über die Eigenschaften der erhaltenen Fäden werden keine Angaben gemacht.

Abgesehen davon, dass die Zugabe von Additiven eine Erniedrigung des Molekulargewichtes bewirkt, womit ein Absinken der Schmelzviskosität einhergeht, was wiederum die elastischen Eigenschaften, die Reißdehnung und Festigkeit eines resultierenden Garnes nachteilig beeinflusst, ist eine Produktivität mit den um 160 m/min genannten Aufspulgeschwindigkeiten unzureichend und unwirtschaftlich.

Aus der DE-A-19 44 507 ist ein mehrstufiges Verfahren bekannt, welches die Klebrigkeit von elastomeren Polyurethan-Fäden beim Spinnprozess vermindert. In diesem Verfahren wird in einer ersten Stufe schmelzextrudiert, der erhaltene Faden durch Abschrecken verfestigt und in einer zweiten Stufe um mindestens 30 % verstreckt und in einer weiteren Stufe um mindestens 50 % vor dem Aufwickeln relaxiert. Es wird in einer theoretischen Betrachtung ausgeführt, dass im Falle eines kleinen Entspannungsverhältnisses, d.h. bei einer rascheren Aufwickelgeschwindigkeit die Klebrigkeit des Fadens zunimmt.

Nach diesem Verfahren wird der schmelzgesponnene Faden verdehnt und anschliessend wieder relaxiert. Der Verfahrensablauf deutet darauf hin, dass auf der Abzugsgalette bereits der fertiggestellte, völlig erkaltete Elastomorfaden vorliegt. Dieser zeigt die typischen Eigenschaften eines Polyurethanelastomeren; er lässt sich nicht mehr im eigentlichen Sinne verstrecken, aufgrund seiner hohen Elastizität wohl aber stark verdehnen, wobei diese Dehnung reversibel ist. Der Verdehnungsprozess gemäss DE-A-1944507, bleibt ohne grossen Einfluss auf die Fadeneigenschaften.

Alle Versuche, elastomere Polyurethanfäden unter wirtschaftlichen Bedingungen, d.h. bei höheren Spinn- geschwindigkeiten durch Spinnen aus einer Schmelze herzustellen, sind bisher daran gescheitert, dass die extrudierten Filamente zusammenkleben sobald die Spinn- geschwindigkeit über ein bestimmtes Mass erhöht wird.

Es wurde nun in überraschender Weise, entgegen der allgemeinen Lehre gefunden, dass die bekannte Klebrigkeit der Fäden aufeinander und der Fibrillen untereinander vermieden werden und ein hochmoduliger und besser verarbeitbarer Faden hergestellt werden kann, wenn man das Polymer und die Streckbedingungen so auswählt, dass eine irreversible Verstreckung einsetzt, und wenn man auf eine Entspannung/Relaxation ganz verzichtet, und schliesslich die Abzugsgeschwindigkeit zusätzlich erhöht.

Ein Abschrecken der Fäden nach dem Schmelzspinnen stellt einen weiteren aufwendigen Verfahrensschritt dar und bedingt andere Fadeneigenschaften.

Durch die hohen Aufspulgeschwindigkeiten bei hohen Spinn-temperaturen kann die Wirtschaftlichkeit stark erhöht werden. Dabei können sehr feinfibrillige Fäden hergestellt werden.

Als Polyurethane zur Herstellung der erfindungsgemässen Elastomere- faser sind bevorzugt solche geeignet, welche extrudierbar sind und aus einem aromatischen Diisocyanat, beispielsweise 4,4'-Diphenyl-Methandiisocyanat (MDI) und einem linearen Polyether z.B. Polytetramethylenglykol oder einem aliphatischen Polyester, beispielsweise Polybutylenadipat oder Polycaprolactondiol. Geeignet sind auch Blockpolymere aus einem cycloaliphatischen Diisocyanat wie Hexahydro-MDI und einem linearen segmentierten Polyether, welche bekannterweise besonders für medizinische Einsätze geeignet sind. Der Erweichungspunkt des geeigneten Polyurethans liegt zwischen 180 bis 130°C, die Härte beträgt 80 bis 95° Shore A und die Dichte 1,1 bis 1,25 g/cm³. Diese Härte spielt für die Klebrigkeit des Polyurethanfadens eine wichtige Rolle.

Verwandte PUR wie die Polyether- oder Polyetherester- oder Polyesteramin-urethane können, sofern sie eine ausreichende Schmelzstabilität aufweisen, ebenfalls eingesetzt und schmelzgesponnen sowie zu elastischen Fäden verarbeitet werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen hochmoduligen, hochfesten, multifilen elastischen Faden, dessen Fibrillen untereinander nicht verklebt sind, durch Schmelzspinnen wirtschaftlich herzustellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss nach Anspruch 1 gelöst durch einen Modul von 10 - 40 cN/tex und eine Bruchdehnung von 80 bis 300 %, bezogen auf die Länge des ungedehnten Fadens.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren ist es in überraschender Weise gelungen, aus einer Schmelze gesponnene, aufwickelbare, multifile Elastomerefäden mit einem hohen Anfangsmodul herzustellen, deren Einzelfibrillen untereinander nicht verklebt sind. Es wird in einem integrierten einstufigen Verfahren, d.h. unmittelbar nach dem Spinnen der Fäden mit bekannten Einrichtungen verstreckt aufgespult, ohne dass ein weiterer

5 Verfahrensschritt wie beispielsweise Relaxieren erforderlich ist.

Der resultierende glatte, elastische Faden ist unmittelbar nach dem Aufwickeln zur Weiterverarbeitung geeignet. Er hat gegenüber den bekannten Elastomeren den Vorteil, dass er direkt ohne Umspinnen eingesetzt werden kann.

10 In einer bevorzugten Weise wird das Verfahren so ausgeführt, dass das Polyurethan-Granulat zunächst bei 190 bis 240°C geschmolzen und extrudiert wird. Die Geschwindigkeit der Aufspulung soll wenigstens 600 m/min, bevorzugt mehr als 900 m/min betragen, wodurch ein Verstreckungsverhältnis von wenigstens 1,5 vorliegen soll. Da das Verstrecken und Aufspulen unmittelbar nach dem Abzug des gesponnenen Fadens erfolgt, kann der Vorgang praktisch als simultan, gleichzeitig oder Spinnstrecken bezeichnet werden.

15 Auf einem ersten Rollenpaar ist der Faden noch nicht vollständig erkaltet, was eine tatsächliche Verstreckung in der Streckzone noch erlaubt. Diese Verstreckung und damit auch grössere Moleküllorientierung in den Fäden äussert sich dann auch durch niedrige Bruchdehnung und hohen Kochschrumpf und insbesondere stark erhöhten Modul. Die Orientierung der Moleküle in der Abzugszone hängt erwartungsgemäss von der Abzugsgeschwindigkeit und aufgrund der stark temperaturabhängigen Viskosität der Polymeren auch in hohem Mass von der Spinntemperatur ab. Ist die Vororientierung zu gering, lässt sich der Modul nicht mehr

20 auf höchste Werte steigen.

Das Aufspulen erfolgt vorzugsweise spannungslos.

Dieser hochmodulige, spinngestreckte Faden lässt sich gut zu einem Flächengebilde verarbeiten. Um starke Dimensionsverluste des Flächengebildes in der Ausrüstung zu vermeiden, ist es zweckmässig, dieses vor der Ausrüstung zu fixieren. Die Wahl der Fixierbedingungen erlauben eine Steuerung der resultierenden

25 Elastizität der Ware. Aufgrund des vorliegenden Schrumpfes eignet sich der erfindungsgemässe Faden insbesondere auch für Formfixierungen.

Das Flächengebilde kann aber auch in Wasser von höchstens 130°C, vorteilhaft jedoch bei Temperaturen unter dem Siedepunkt des Wassers, beispielsweise 94 bis 100°C, getempert werden.

30 Es ist ebenfalls zweckmässig, den verstreckten Elastomerefaden vor der Verarbeitung zu tempern, um ihm die gewünschte Elastizität zu verleihen.

Das Tempern erfolgt bevorzugt mittels Dampf, Heisswasser oder beheizten Metallflächen. Um eine ausreichende Dimensionsstabilität zu garantieren, soll das Tempern bei Temperaturen >90°C erfolgen.

35 Vor dem Tempern weist der Elastomerefaden einen Modul von 10-40, bevorzugt >20, insbesondere 20 bis 40 cN/tex, eine Bruchdehnung von 80 bis 300 %, bevorzugt von 90 bis 200 % auf, bezogen auf die Länge des ungedehnten Fadens. Der verstreckte Elastomerefaden weist bis zur Bruchdehnung eine vollständig reversible Elastizität auf.

Nach dem Tempern erhält der erfindungsgemässe gummielastische Elastomerefaden je nach Art und Temperatur der Behandlung eine Reissdehnung von 100 bis 800 %, insbesondere von 300 bis 600 %, bevorzugt von etwa 400 %, bezogen auf die Länge des ungedehnten Fadens auf (s. Tabelle 1 und 2).

40 Der spinngestreckte Elastomerefaden ist zweckmässig bis zur Reissgrenze nahezu vollständig reversibel elastisch.

Bevorzugte Anwendungsgebiete des erfindungsgemässen gummielastischen Elastomerefadens sind textile Flächengebilde. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den erfindungsgemässen Elastomerefaden zusammen mit wenigstens einem anderen nicht-elastischen Faden aus synthetischen oder natürlichen Fasern zu einem elastischen Flächengebilde zu verarbeiten.

45

Die Erfindung soll anhand von Zeichnungen und Beispielen näher erläutert werden.

Es zeigen:

Fig. 1 ein schematisches Fliessbild des Spinn-streck-Verfahrens

Fig. 2 Kraft-Dehnungsdiagramme

50 Fig. 3 Hysteresekurven

In der Figur 1 ist mit dem Bezugszeichen 1 ein Spinnblock mit Spinnköpfen dargestellt. Ein Bündel von Fibrillen 2 wird an einem Ensimagestift oder einer Rolle 3 zu einem Faden 2' zusammengefasst und über eine Galette 4 und eine Trennrolle 4' geführt, welche zusammen das Rollenpaar 4, 4' bilden. Ein weiteres Rollenpaar 5, 5' besteht aus einer Galette 5 und einer Trennrolle 5'. Mit 6 ist eine Spule mit einer Antriebswalze 7 bezeichnet.

55 In Fig. 2 zeigt die Kurve 1 den kalt-spinngestreckten Faden. Kurven 2 bis 4 geben die Kraft-Dehnung des gleichen Fadens bei verschiedenen Temperaturen getempert wieder; Kurve 2 bei 40°C, Kurve 3 bei 60°C und Kurve 4 bei 98°C in Wasser.

In Fig. 3 wird die Hysteresekurve 1 des spinngestreckten Fadens und Hysteresekurve 2 des spinngestreck-

ten Fadens zusätzlich bei 98°C in Wasser behandelt, wiedergegeben.

Wie aus dem Unterschied der Kurven vor und nach der thermischen Behandlung ersichtlich ist, resultiert eine bei annähernd gleicher Reisskraft, höhere Elastizität.

Zwei Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung weiter erläutern.

5

Beispiel 1

10

10 kg eines thermoplastischen Polyurethans von GOODRICH, Estane 54351 hergestellt ab einem aromatischen Diisocyanat, einem Polycaprolactonmakrodiol und Butandiol mit einer Härte von 84° Shore A, einem Erweichungspunkt von 185°C, einer Dichte von 1,15 g/cm³ werden zuerst bei 60°C während 8h und ca. 50 mbar, dann bei 90°C während 24h und bei Hochvakuum auf eine Restfeuchtigkeit von 0,01 % getrocknet, wobei eine Grenzviskosität von 1,80, gemessen in einem Lösungsmittelgemisch von 1:1 Phenol/Tetrachlorethan mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bei 25°C und Konzentration von 0,4 %, resultiert.

15

Zur Verbesserung der Lichtbeständigkeit können UV-Absorber des Typs Tinuvin® von CIBA GEIGY einpolymerisiert oder dem Granulat aufgedepulvert werden. Zur Verbesserung der elastischen Eigenschaften und des Glanzes können Füllstoffe wie TiO₂, SiO₂, eingesetzt werden.

20

Zur Fadenherstellung wird das Granulat unter Sauerstoffausschluss in einem Extruder z.B. bei 210°C aufgeschmolzen, durch ein 10 µm Filtersieb und durch den Spinnblock 1 mit einer Spinnndüse mit acht Löchern bei einem Vordruck von 60 bar gepresst und in einem Spinnstreckprozess zu einem Multifilament dtex 41 f 8 versponnen. Dazu werden die einzelnen Filamente 2 in einem nicht gezeigten Blasschacht mit Luft von 40 mm Wasaersäule abgekühlt und mittels Ensimagestift 3 zusammengeführt und geölt. Die Spinnngeschwindigkeit, gegeben durch die Galette 4, beträgt 600 m/min. Nach fünf Umschlingungen auf dem Rollenpaar 4, 4' wird der Faden 2' auf das zweite Rollenpaar 5, 5' mit fünf Umschlingungen geführt und 2,1 Mal kalt verstreckt. Die kalten Rollen 4, 5 mit glatter Oberfläche werden mit nicht gezeigten Elektromotoren und die Gegenrollen 4' und 5' mit Luft angetrieben. Dadurch bleibt die Reibung resp. die Fadenspannung so niedrig, dass der Faden 2' nicht verzogen wird. Mittels einer angetriebenen Walze 7 wird der Faden 2" auf eine Spule bei einer Aufspulgeschwindigkeit von 1250 m/min spannungslos aufgewickelt.

25

Die Fadenherstellung erfolgt gemäss Fig. 1 nach dem Spinn-streck-Verfahren.

30

Beispiel 2

35

10 kg eines thermoplastischen Polyurethans ebenfalls auf Polyesterbasis von GOODRICH, Estane 58277, welches für medizinische Einsätze geeignet ist, mit einer Härte von 93° Shore A, einem Erweichungspunkt von 185°C und einer Dichte von 1,19 g/cm³, wurde gemäss Beispiel 1 gesponnen und gleichzeitig verstreckt.

In den folgenden Tabellen 1 und 2 sind die Fadeneigenschaften der Beispiele 1 und 2 zusammengefasst.

40

45

50

55

Tabelle 1

5

10

15

20

25

30

Polymer	Estane* 54351				
Typ	MDI / Polycaprolactondiol				
Verstreckungsgrad	2.1				
Titer (vor Behandlung) dtex	41 f 8				
Behandlungstemperatur °C (H ₂ O/2 min)	keine	30	40	60	98
Schrumpf bei Behandlungstemperatur %	-	6	17	33	61
Modul** cN/tex	14,6	9,2	5,8	2,3	0,5
Kochschrumpf %	61	-	-	-	-
Titer (nach Behandlung) dtex	-	43	49	61	105
Bruchdehnung %	145	155	190	270	490
Reisskraft N	1,02	0,95	0,88	0,91	0,95
Festigkeit cN/tex	25	22	18	15	9
Hysteresse (5 Zyklen) %	130	150	150	180	300
Restdehnung %	0	0	0	0	20

* Markenname der Firma GOODRICH

** Unter Modul wird die Kraft bei 100 % Dehnung bezogen auf den Ausgangstiter verstanden

35

40

Der erfindungsgemässe Faden 2" zeigt die Eigenschaften gemäss der Tabelle, 1. Kolonne. Seine Festigkeit beträgt 25 cN/tex, seine Bruchdehnung 145 % und der Kochschrumpf 61 % bezogen auf die Länge des ungedehnten Fadens.

45

50

55

Tabelle 2

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Polymer	Estane* 58277				
Typ	MDI / aliphat. Polyester				
Verstreckungsgrad	2.1				
Titer (vor Behandlung) dtex	54 f 8				
Behandlungstemperatur (H ₂ O/2 min) °C	keine	30	40	60	98
Schrumpf bei Behand- lungstemperatur %	-	13	20	36	64
Modul** cN/tex	26,3	18,2	11,9	3,1	0,9
Kochschrumpf %	64	-	-	-	-
Titer (nach Behandlung) dtex	-	62	67	84	150
Bruchdehnung %	95 ¹⁾	110	165	230	450
Reisskraft N	1,36	1,27	1,47	1,42	1,34
Festigkeit cN/tex	25	21	22	17	9
Hysteresse %	80	80	130	200	300
Restdehnung %	0	0	0	42	70

* Markenname der Firma GOODRICH

** Modul auf 100 % gerechnet

Der Faden kann auch gut aufgespult werden. Er zeigt keine Verklebungstendenz. Eine mikroskopische Queraufnahme zeigt, dass die einzelnen Filamente voneinander gut getrennt sind und den erwünschten runden Querschnitt aufweisen.

Dieser Faden zeigt, wenn er einer Wärmebehandlung z.B. 2 min in heissem Wasser unterworfen wird, die Eigenschaften gemäss Kolonne 2 bis 5 der Tabelle. Bei der Bruchdehnung in siedendem Wasser (Kolonne 5) steigt die Bruchdehnung auf 490 %. Die elastischen Eigenschaften sind mit jenen der zusammengeklebten, multifilen, kommerziell erhältlichen nassgesponnenen Polyurethanfasern vergleichbar.

Beispiele 3 und 4

10 kg des thermoplastischen Polyurethans von Beispiel 1 wurden nach unserem Spinnstreckverfahren bei einem Abzug von 600 m bzw. 1600 m/min bei verschiedenen Spinntemperaturen spinnstreckt.

	Beispiel	3	4
5	Polymer	Estane 54351	
	Spinn temperatur °C	200	240
	Abzug	600	1600
10	Verstreckungsgrad	1,6	2,0
	Relaxierung %		
15	Aufspulgeschwindigkeit m/min	960	3200
	Titer	53 f 14	20 f 14
	Modul cN/tex	21	20
20	Kochschrumpf %	60	55
	Bruchdehnung %	155	160
25	Festigkeit cN/tex	25	26

Wie diese Beispiele zeigen, ist die mögliche Spinngeschwindigkeit stark von der Polymerviskosität und somit von der Spinntemperatur abhängig. Bei der höheren Temperatur von Beispiel 4 kann die Abzugsgeschwindigkeit und somit die Wirtschaftlichkeit der Fadenherstellung stark erhöht werden.

Der spinngestreckte Originalfaden kann z.B. zusammen mit einem Polyamid dtex 33 f 10 zu einem Flächengegebilde gestrickt werden. Nach dem Fixieren oder nach einer Wärmebehandlung, z.B. Färben, dieses Gestricks kann das Erzeugnis zu einem gummielastischen Flächengegebilde in bekannter Weise verarbeitet werden.

Als besondere Anwendungsgebiete seien noch genannt medizinische Stützstrümpfe, elastische Bänder, Sportbekleidung, Badehose, Strumpfhose (feine Titer), elastische Filter, elastische Artikel für die Bekleidungsindustrie sowie für die Herstellung von elastischen Artikeln für die Medizin oder Chirurgie, insbesondere für Prothesen.

Patentansprüche

1. Elastomerfaden, aus Polyurethanen mit einer Härte von 80 bis 95° Shore, gekennzeichnet, durch einen Modul von 10 - 40 cN/tex und eine Bruchdehnung von 80 bis 300 %, bezogen auf die Länge des ungedehnten Fadens.

2. Elastomerfaden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Einzelfibrillen verklebungsfrei berühren.

3. Elastomerfaden nach den Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet, durch eine bis zur Reissdehnung vollständig reversiblen Elastizität.

4. Verwendung des Elastomerfadens gemäss den Ansprüchen 1 bis 3 zur Herstellung von gummielastischen textilen Flächengebilden.

Claims

1. Elastomeric multifilament yarn composed of polyurethane having a hardness of from 80 to 95° Shore, characterised by a modulus of 10 - 40 cN/tex and a breaking extension of 80 to 300%, based on the length of the unextended yarn.

2. Elastomeric multifilament yarn according to Claim 1, characterised in that the individual filaments are in

tack-free contact.

3. Elastomeric multifilament yarn according to Claims 1 and 2, characterised by completely reversible elasticity up to the breaking extension.

5 4. Use of the elastomeric multifilament yarn according to Claims 1 to 3, for manufacturing elastomeric textile sheet materials.

Revendications

10 1. Fil élastomère en polyuréthane avec une dureté de 80 à 95° shore, caractérisé par un module de 10-40 cN/tex et un allongement à la rupture se rapportant à la longueur du fil non allongé de 80 à 300 %.

2. Fil élastomère selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fibrilles ne collent pas en se touchant.

3. Fil élastomère selon les revendications 1 et 2 caractérisé par une élasticité réversible jusqu'à l'allongement à la rupture .

15 4. Les fils élastomères selon les revendications 1 à 3 sont utilisés pour la fabrication de surfaces textiles caoutchouc-élastiques.

20

25

30

35

40

45

50

55



